

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ „ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**МАЦІПУРА ПАВЛО АНАТОЛІЙОВИЧ**

УДК 665.636 : 66.094.3

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ МОДИФІКАЦІЇ БІТУМІВ  
ЕПОКСИДНИМИ СПОЛУКАМИ**

161 – Хімічні технології та інженерія

16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Маціпура П.А.

Науковий керівник

д.т.н., проф. Старчевський Володимир Людвікович

Львів – 2021

## АНОТАЦІЯ

**Маціпура П.А. Інтенсифікація процесу модифікації бітумів епоксидними сполуками. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (05.17.07 «Технологія палива та паливно-мастильних матеріалів»). – Національний університет “Львівська політехніка”, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2021.

Дисертаційна робота присвячена інтенсифікації процесу модифікації дорожніх бітумів епоксидом ріпакової олії при ініціюванні фізичними методами та хімічними сполуками.

Проведено аналіз науково-технічної літератури, що стосується отримання модифікованих бітумів. Проаналізовано існуючі дослідження в області модифікації. Встановлено основні недоліки хімічних модифікаторів, такі як низька екологічність процесу, висока частка витрат на сировину в загальній собівартості продукту та тривалий (до 6 год) час проведення процесу. Проте, не зважаючи на це, більшість промислових процесів отримання модифікованих бітумів орієнтовані в основному саме на взаємодію дорожніх промислових бітумів зі сполуками різної природи та реакційної здатності. Описані в науковій і патентній літературі модифікатори та бітуми на їх основі характеризуються відносно низькими показниками, такими як пенетрація, температура розм'якшення, адгезія до щебеню, дуктильність та ін. Тому на основі огляду літературних джерел визначено основну мету і завдання дисертаційних досліджень та запропоновано ідеї для їх досягнення.

Наведено фізико-хімічні характеристики об'єктів досліджень, методики виконання експериментів у стаціонарних та нестаціонарних умовах, а також методики визначення основних характеристик як модифікованих, так і немодифікованих бітумів. Сконструювана установка для визначення адгезії бітумів до щебеню, що відповідає світовим стандартам.

Встановлено, що застосування ультразвукової кавітації для інтенсифікації процесу модифікування дорожніх бітумів не дала позитивного результату як у випадку обробки чистого бітуму. Пояснено можливу причину такого випадку та запропоновано проводити модифікацію хімічними методами.

Досліджено вплив хімічних ініціаторів (мурашина кислота (FA), поліетиленполіамін (PEPA), адипінова кислота (AA) та малеїновий ангідрид (MA)) на властивості дорожніх бітумів, модифікованих епоксидом ріпакової олії (композиція BERO), та різних факторів (концентрація епоксиду, концентрація ініціатора, температура та час реакції) на властивості отриманих бітумів. Показано позитивний вплив усіх досліджених композицій, окрім композицій з мурашиною кислотою, на якісні властивості бітуму, зокрема на адгезію.

Визначено оптимальні вміст ініціатора в композиції BERO. Встановлено що 15% ініціатора в модифікуючій суміші дозволяє підвищити показник адгезії у 2-3 рази.

Встановлено залежність фізико-механічних властивостей бітуму, модифікованого BERO, від температури проведення процесу модифікування. Враховуючи результати дослідження, можна прийняти за оптимальну температуру процесу модифікації 160 °C, адже за цієї температури вдається досягти оптимальних властивостей модифікованих бітумів, а збільшення температури понад 160 °C не веде до суттєвих змін, отже є економічно недоцільним.

Показано, що використання ініціаторів дозволяє скоротити час модифікації з 5 до 1-2 год, знизити температуру процесу до 160 °C.

Встановлено, що додавання BERO в бітуми в кількості 1-3 % мас. покращує експлуатаційні характеристики бітумів. Зокрема адгезія зростає у 2-3 рази, температура розм'якшеності та penetрація залишається практично незмінними.

Використання AA, MA чи PEPA в якості ініціатора дозволяє покращити технологічні параметри процесу модифікування нафтових бітумів.

Вивчено фізико-механічні властивості асфальто-бетонних сумішей на основі бітумів, модифікованих епоксидом ріпакової олії та із застосуванням запропонованих ініаторів процесу модифікування. Результати досліджень свідчать про ефективність добавки BERO та її позитивний вплив на показники границі міцності асфальтобетону при стиску, що вплине на підвищення довговічності дорожнього покриття.

Бітум, модифікований BERO, відповідає вітчизняним та європейським стандартам. Асфальтобетон, модифікований з допомогою BERO, має більш високі показники міцності в порівнянні з іншими асфальтобетонами.

На основі результатів, отриманих в ході експериментальних досліджень, розроблено основи технології отримання модифікованих бітумів із покращеними властивостями. Наведено принципovu технологічну схему процесу модифікації. Розраховано та наведено матеріальні та теплові баланси, а також витратні коефіцієнти сировини, матеріалів та енергоресурсів.

Проведено техніко-економічний аналіз технології модифікації бітумів, зроблено порівняння її основних технологічних параметрів з технологіями, описаними в науково-технічній літературі. Розраховано виробничу собівартість основних продуктів – епоксиду ріпакової олії та дорожнього бітуму, отриманих на його основі

Результати дисертаційних досліджень перевірено будівельним експертом I категорії Козубом В.В., який рекомендує запровадити добавку BERO у серійне виробництво, актом випробувань асфальтобетонних сумішей на основі модифікованого бітуму БНД 70/100 епоксидом ріпакової олії в композиції з ініціатором на КП «Міськшляхрембуд» м. Тернопіль а також отримано патент України на корисну модель №148527 «Спосіб отримання адгезійної добавки для бітумів».

*Ключові слова:* бітум, епоксид ріпакової олії, модифікація, поліетиленполіамін, адипінова кислота, малеїновий ангідрид, penetрація, адгезія, температура розмякшення, асфальтобетон, ультразвук.

## Summary

**Мауїныпа П.А. Intensification of the bitumen modification process with epoxy compounds. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.**

The dissertation for the scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 161 – Chemical technology and engineering (05.17.07 «Fuel and lubricant technology»). – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021.

The dissertation is devoted to the intensification of the process of modification of road bitumens with rapeseed oil epoxide during initiation by physical methods and chemical compounds.

The analysis of scientific and technical literature concerning production of modified bitumens was carried out. Existing research works in the field of modification were analyzed. The main disadvantages of chemical modifiers, such as low environmental friendliness of the process, high share of raw material costs in the total cost of the product and long (up to 6 hours) process time, were identified. However, despite this, most industrial processes for the production of modified bitumens are focused mainly on the interaction of road industrial bitumens with compounds of different nature and reactivity. Described in the scientific and patent literature modifiers and bitumens based on them are characterized by relatively low indicators, such as penetration, softening temperature, adhesion to crushed stone, ductility, etc. Therefore, based on a review of literature sources, the main purpose and objectives of dissertation research were identified and ideas for their achievement were proposed.

Physico-chemical characteristics of research objects, methods of performing experiments in stationary and non-stationary conditions, as well as methods for determining the main characteristics of both modified and unmodified bitumens are presented in the work. An installation for determining the adhesion of bitumen to gravel, which meets world standards, is presented in the work.

It was found that the use of ultrasonic cavitation to intensify the process of modification of road bitumens did not give a positive result as in the case of processing

pure bitumen. The possible cause of such a case is explained and it is proposed to carry out modification by chemical methods.

The effect of chemical initiators (formic acid (FA), polyethylene polyamine (PEPA), adipic acid (AA) and maleic anhydride (MA)) on the properties of road bitumens modified with rapeseed oil epoxy (BERO composition) and various factors (epoxide and initiator concentrations, temperature and reaction time) on the properties of the obtained bitumens were researched. The positive effect of all investigated compositions, except for compositions with formic acid, on the qualitative properties of bitumen, in particular on adhesion, is shown.

The optimal content of the initiator in the composition of BERO was determined. It is established that 15% of the initiator in the modifying mixture allows to increase the adhesion index by 2-3 times.

The dependence of the physical and mechanical properties of bitumen modified BERO on the temperature of the modification process is established. Given the results of the study, it is possible to take the optimum temperature of the modification process as 160 °C, because at this temperature it is possible to achieve optimal properties of modified bitumens, and increasing the temperature above 160 °C does not lead to significant changes, so it is economically impractical.

It is shown that the use of initiators can reduce the modification time from 5 to 1-2 h, reduce the process temperature to 160 °C.

It was found that the addition of BERO in bitumen in an amount of 1-3% of the mass. improves the performance of bitumen. In particular, the adhesion increases by 2-3 times, the softening temperature and penetration remain virtually unchanged. The use of AA, MA or PEPA as an initiator allows to improve the technological parameters of the process of modification of petroleum bitumen.

The physical and mechanical properties of asphalt-concrete mixtures based on bitumen modified with rapeseed oil epoxide and using the proposed initiators of the modification process were studied. The results of research indicate the effectiveness of the additive BERO and its positive effect on the ultimate compressive strength of asphalt concrete, which will increase the durability of the road surface.

Bitumen modified by BERO meets domestic and European standards. Asphalt concrete modified with BERO has higher strength values compared to other asphalt concretes.

Based on the results obtained in the course of experimental research, the basics of the technology of obtaining modified bitumens with improved properties were developed. The basic technological scheme of the modification process is given. Material and heat balances, as well as cost coefficients of raw materials, materials and energy resources were calculated and are presented.

The technical and economic analysis of the technology of bitumen modification is carried out, the comparison of its basic technological parameters with the technologies described in the scientific and technical literature is made. The production cost of the main products - epoxy of rapeseed oil and road bitumen obtained on its basis was calculated

The results of dissertation research were verified by construction expert of the 1st category Kozub V.V., who recommends to use BERO additive in serial production, by the act of testing of asphalt concrete mixtures based on modified bitumen BND 70/100 with rapeseed oil epoxide in composition with initiator at KP "Mis'kshljahbud" Ternopil and also received a patent of Ukraine for a utility model №148527 "Method of obtaining an adhesive additive for bitumens"

*Key words:* bitumen, rapeseed oil epoxy, modification, polyethylene polyamine, adipic acid, maleic anhydride, penetration, adhesion, softening temperature, asphalt concrete, ultrasound.

## **СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ**

*Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus та Web of Science)*

Yurii Hrynychuk. Possibility Improvement Technology of Modification Road Bitumen by the Green Epoxy Rapeseed Oil on the Basis of Renewable Raw Material / Yurii

Hrynychuk, Iurii Sidun, Volodymyr Gunka, Volodymyr Reutskyu, Iryna Koval, **Pavlo Matcipura**, Mykola Mosiuk // Petroleum & Coal. – 2020. – Vol. 62, iss. 4. – P. 1566-1571. *(фаховий, категорія А, Scopus, періодичне наукове видання держави, яка входить до Європейського Союзу)* Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.

V. Starchevskyu . Influence of initiators on the adhesion properties of bitumen modified by natural origin epoxide / V. Starchevskyu, Y. Hrynychuk, **P. Matcipura**, V. Reutskyu. Chemistry & Chemical Technology. 2021. Vol. 15, № 1. P. 142–147. *(фаховий, категорія А, Web of Science)* Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.

#### **Статті у наукових фахових виданнях України**

**П.А. Маціпура**. Вивчення інтенсифікації процесів модифікації дорожніх бітумів еро та її вплив на якісні властивості БМП / **П.А. Маціпура**, Ю.М. Гринчук, В.В. Реутський, В.Л. Старчевський // Хімія, технологія речовин та їх застосування 1 (1), 50-53. *(фаховий, категорія Б, Index Copernicus)*. Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.

Старчевський В. Л . Адгезійні властивості бітуму, модифікованого епоксидом рослинного походження у присутності ініціаторів / Старчевський В. Л., Гринчук Ю. М., **Маціпура П. А.** // Науковий вісник НЛТУ України. 2021. Т. 31, № 3. С. 85–88. *(фаховий, категорія Б, Index Copernicus )*. Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.

В.Л.Старчевський. Фізико-механічні властивості асфальтобетону, одержаного з бітуму модифікованого епоксидом рослинного походження / В. Л. Старчевський, Ю. М. Гринчук, **П. А. Маціпура**, В. В. Реутський. Chemistry, Technology and



Application of Substances // Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2021. Vol. 4, № 1. С. 105–108. *(фаховий, категорія Б, Index Copernicus)*. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

Старчевський В.Л., Гринчук Ю.М., **Маціпура П.А.**, Шевчук Л.І. Спосіб отримання адгезійної добавки для бітумів // Патент України на корисну модель № 148527. Заявл.15.03.2021р., опубл.18.08.2021р., бюл.№33. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

### ***Тези доповідей та матеріали конференцій***

Вплив епоксиду ріпакової олії на фізико-механічні властивості дорожніх бітумів та асфальтобетонів на їх основі / **Павло Маціпура** // XIV Міжнародна науково-практична інтернет-конференція «Проблеми та перспективи розвитку науки на початку третього тисячоліття у країнах Європи та Азії» 30 – 31 травня 2015 р. : матеріали конф. – Переяслав-Хмельницький, 2015. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

Одержання модифікованих дорожніх бітумів / **Павло Маціпура**, Юрій Гринчук, Володимир Реутський / XVI наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2017” : матеріали конф. – Львів, 2017. – с-т1. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

Удосконалення технології модифікації дорожніх бітумів епоксидом ріпакової олії / **Маціпура П.А.**, Старчевський В.Л., Гринчук Ю. М., Реутський В.В. // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, 18–23 травня 2020 р. : матеріали конф. – Львів, – 2020. – С. 248. *Особистий внесок здобувача полягає*

*у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

Use of Ultrasound in Rape Oil Extraction Process / Hrynychuk Y., Reutskyu V., **Matsipura P.** // Proceedings of the 2nd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering»: June 24–28, 2019 : materials. – Lviv. 2019, pp. 222–222. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ</b>	15
<b>ВСТУП</b>	16
<b>РОЗДІЛ 1</b>	20
<b>ВЛАСТИВОСТІ, ОДЕРЖАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ</b>	
1.1 Залежність властивостей бітумів від їх складу	21
1.2 Одержання бітумів	24
1.3 Хімічні методи модифікування нафтових бітумів	25
1.3.1 Модифікація бітумів сіркою	26
1.3.2. Модифікування бітумів поліфосфатною кислотою	27
1.3.3. Модифікування бітумів реакційними полімерами	28
1.3.4 Модифікування бітумів малеїновим ангідридом	29
1.3.5 Модифікування бітумів формальдегідом	30
1.4 Фізичні методи модифікування нафтових бітумів	30
1.4.1. Модифікування бітумів полімерами	32
1.4.2. Модифікування бітумів термопластичними полімерами	33
1.4.3. Модифікування бітумів термопластичними еластомерами	34
1.4.4. Модифікування бітумів терморектопластами	35
1.4.5. Модифікування бітумів натуральним каучуком	37
1.4.6. Модифікування бітумів синтетичним каучуком.	38
1.4.7. Модифікування бітумів дією ультразвукової кавітації.	39
1.4.8. Модифікування бітумів епоксидними сполуками.	40

<b>РОЗДІЛ 2</b>	43
<b>ОБ’ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ, МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА АНАЛІЗІВ</b>	
2.1 Характеристика вихідних речовин	43
2.2 Методики проведення експериментів	48
2.2.1 Епоксидування ріпакової олії.	48
2.2.3. Приготування композиції для модифікування бітуму.	49
2.2.4. Дія ультразвуку на процес модифікації бітумів.	50
2.3. Методики проведення аналізів	51
2.3.1 Визначення якісних показників бітумів	51
2.3.2. Методика приготування асфальтобетонних сумішей	58
2.4. Оптимізація процесу модифікування	62
<b>РОЗДІЛ 3</b>	64
<b>ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКАЦІЇ БІТУМІВ ЕПОКСИДОМ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ</b>	
3.1 Отримання епоксиду ріпакової олії для модифікування бітумів	64
3.2 Модифікування бітумів епоксидом ріпакової олії (ERO) і способи покращення його технологічних параметрів	65
3.2.1 Хімічний метод інтенсифікації процесу модифікації бітумів епоксидом ріпакової олії	66
3.2.2. Фізичний метод інтенсифікації процесу модифікації бітумів епоксидом ріпакової олії	68
3.3. Визначення оптимальних умов модифікування бітумів епоксидом ріпакової олії в композиції з ініціаторами (BERO)	71

3.3.1. Вплив кількості модифікатора на властивості бітуму модифікованого BERO	71
3.3.2. Вплив температури на властивості бітуму модифікованого BERO	74
3.3.3. Вплив тривалості модифікації на властивості бітуму модифікованого BERO	76
3.3.4. Вплив кількості BERO у бітумній композиції на властивості дорожнього бітуму	78
3.4. Вплив модифікації BERO на дистиляційний бітум	81
3.5. Технологічна схема та матеріальний баланс процесу модифікування бітуму.	82
3.6. ІЧ спекторскопія	85
3.7. Висновки до розділу	88
<b>РОЗДІЛ 4</b>	90
<b>ВИКОРИСТАННЯ БІТУМУ МОДИФІКОВАНОГО BERO</b>	
4.1 Одержання бітумів, модифікованих BERO	90
4.2 Старіння бітумів. Метод RTFOT	94
4.3 Порівняння ефективності BERO з сучасними товарними модифікаторами і добавками	95
4.4 Оптимізація процесу модифікування дорожніх бітумів добавкою BERO	97
4.5.Висновки до розділу	105
<b>РОЗДІЛ 5</b>	106
<b>ВПЛИВ BERO НА ВЛАСТИВОСТІ АСФАЛЬТОБЕТОНІВ</b>	
5.1 Вивчення фізико-механічних характеристик модифікованого асфальтобетону	106
5.2 Порівняння фізико-механічних властивостей асфальтобетону на основі бітумів, модифікованих різними добавками.	108

5.3 Порівняльна оцінка вартості добавки ЕРО з іншими добавками.	110
5.4 Висновки до розділу	111
<b>ВИСНОВКИ</b>	112
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	114
<b>ДОДАТОК А</b>	128
<b>ДОДАТОК Б</b>	131
<b>ДОДАТОК В</b>	133
<b>ДОДАТОК Г</b>	136

## **ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

RO – ріпакова олія

ERO – епоксид ріпакової олії

BERO – композиція епоксидованої ріпакової олії з ініціаторами

FA – мурашина кислота

MA – маленовий ангідрид

AA – адипінова кислота

PEPA – поліетиленполіамін

УЗ – ультразвукове випромінювання (ультразвук)

## ВСТУП

### Актуальність теми

Занепокоєння щодо виснаження невідновлюваних ресурсів та їхнього впливу на навколишнє середовище в останні роки стає все більшим. Зважаючи на стан сучасних автомобільних шляхів, проблема одержання високоякісних дорожніх бітумів є досить гострою. На цьому фоні, з'являється все більше досліджень, направлених на виготовлення асфальтобетонних покриттів із альтернативних поновлюваних біоресурсів. Ефективною технологією для зміни якісних властивостей бітумів і асфальтобетонів є епоксидна модифікація бітумних в'язучих. Однак, ця технологія і її параметри досі є недостатньо вивченими.

В роботі запропоновано використання модифікатора бітумних в'язучих на основі композиту з екологічної, дешевої і доступної сировини та ініціатора. Для цього запропоновано модифікування бітумного в'язучого екологічною епоксидованою ріпаковою олією (bio based epoxy rapeseed oil) (BERO) Як ініціатор (затверджувач), для вивчення впливу такої композиції на властивості бітуму, запропоновано використати адипінову кислоту (AA), малеїновий ангідрид (MA) та поліетиленполіамін (PEPA).

### Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана в межах науково-дослідних робіт кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка": "Створення екотехнологій та їх інтенсифікація хімічними та фізичними методами».

### Мета і завдання дослідження

Метою роботи є пошук шляхів інтенсифікації процесу модифікації дорожніх бітумів епоксидом ріпакової олії із застосуванням фізичних методів та хімічних ініціаторів.



Поставлена мета була досягнута шляхом вирішення таких завдань:

- проведено дослідження впливу ультразвукового випромінювання (УЗ) на процес модифікації бітуму ЕРО;
- досліджено закономірності процесу модифікації дорожнього бітуму епоксидом ріпакової олії в присутності ініціаторів в полі ультразвукової кавітації;
- встановлено вплив ініціаторів та їхнього співвідношення, вплив виду ініціатора на показники модифікованого бітуму;
- вибрано оптимальні технологічні умови процесу та на основі експериментальних досліджень запропоновано принципову технологічну схему процесу модифікації бітуму епоксидом ріпакової олії в присутності ініціаторів;
- досліджено характеристики асфальтобетонних сумішей, виготовлених із модифікованого бітуму та проведена їх економічна оцінка.

Об'єкт дослідження: процес модифікування бітуму епоксидом ріпакової олії МА, АК та ПЕПА.

Предмет дослідження: технологічні аспекти і закономірності процесу модифікування дорожнього бітуму

### **Методи дослідження**

Основні характеристики бітумів такі як температура розм'якшення, розтяжність (дуктильність), penetрація, зчеплюваність з поверхнями скла та щебеню, тощо, визначали за стандартними методиками. Визначення групового складу бітумів визначали гідно методики Маркуссона. ІЧ-спектральний аналіз зразків здійснювали на ІЧ-спектрофотометрі моделі Thermo Scientific™ NICOLET™ 6700.

### **Наукова новизна одержаних результатів**

Встановлено закономірності процесу модифікації дорожнього бітуму епоксидом ріпакової олії в присутності ініціаторів (композиція ВЕРО). Показано позитивний вплив усіх досліджених композицій на якісні властивості бітуму, а саме адгезію при збереженні всіх інших показників у межах норм.

Встановлено оптимальні умови (температура, співвідношення компонентів) на процес модифікування.

Показано, що додавання BERO в бітуми в кількості 1-3 % мас. покращує експлуатаційні характеристики бітумів. Зокрема, адгезія зростає у 2-3 рази, температура розм'якшеності дещо або є практично однаковою в порівнянні з немодифікованим бітумом, penetрація знижується на ~10-15 %.

### **Практичне значення одержаних результатів**

Запропоновано інтенсифікувати процес модифікації дорожнього бітуму епоксидом ріпакової олії при ініціюванні хімічними сполуками, що дозволяє скоротити час модифікації більше як у 2 рази, знизити температуру процесу на 15-20 град і покращити характеристики модифікованого бітуму та асфальтобетону, виготовленого на його основі.

Встановлено, що добавки BERO мають позитивний вплив на характеристики асфальтобетону, виготовленого із модифікованого бітуму, а саме зростає границя його міцності при стиску, що впливає на підвищення довговічності дорожнього покриття. Бітум, модифікований BERO, відповідає європейськими і світовим стандартам. Його характеристики є кращими для модифікованих бітумів. Асфальтобетон, модифікований з допомогою BERO, має більш високі показники міцності в порівнянні з іншими асфальтобетонами.

Результати роботи проаналізовані будівельним експертом I категорії Козубом В.В., та підтверджені актом випробувань асфальтобетонних сумішей на основі модифікованого бітуму БНД 70/100 епоксидом ріпакової олії в композиції з ініціатором на КП «Міськшляхрембуд» м. Тернопіль, обґрунтована економічна доцільність випуску дрібнозернистої асфальтобетонної суміші з використанням бітуму, модифікованого BERO, а також розраховано очікуваний економічний ефект від використання даного матеріалу для ремонту та улаштування нежорстких дорожніх покриттів.

За результатами експериментальних досліджень отримано патент України на корисну модель №148527 «Спосіб отримання адгезійної добавки для бітумів»

## **Особистий внесок автора**

Автором самостійно проаналізовано науково-технічну літературу в області технології модифікації дорожніх бітумів та методів її інтенсифікації, набуті знання використано при проведенні експериментів, аналізі результатів досліджень та підготовці наукових публікацій і доповідей.

Планування експериментів та обговорення їх результатів, формулювання висновків дисертаційних досліджень виконано спільно з науковим керівником д.т.н., проф. Старчевським В.Л. та к.т.н., доц. Гринчуком Ю.М.

## **Апробація результатів дисертації**

Матеріали дисертації доповідались на міжнародних і всеукраїнських конференціях: XIV Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції «Проблеми та перспективи розвитку науки на початку третього тисячоліття у країнах Європи та Азії» 30 – 31 травня 2015 р. (м. Переяслав-Хмельницький, 2015); XVI науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2017” (м. Львів, 2017); Міжнародній науково-технічній конференції Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості (м. Львів, 2020); Proceedings of the 2nd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering» (Lviv. 2019)

## **Структура та обсяг дисертації**

Дисертаційна робота складається зі вступу, основної частини, яка містить п'ять розділів, висновків, списку використаних джерел зі 145 найменувань та 4 додатки. Матеріали роботи викладені на 127 сторінках, містять 43 рисунки і 36 таблиць. Загальний обсяг дисертації – 138 сторінок.

## РОЗДІЛ 1.

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### ВЛАСТИВОСТІ, ОДЕРЖАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Бітумом називають органічний водонепроникний, клейкий і нелетучий матеріал, що отримують з сирової нафти або який входить до складу бітумомінеральних порід, і є повністю або майже повністю розчинним у толуолі та має дуже в'язку або тверду консистенцію за температури навколишнього середовища [1]. З комерційної точки зору бітум є недорогим термопластичним матеріалом, який вже тривалий час широко використовується в різних галузях господарювання, зокрема в дорожній і будівельній. Бітум повинен бути стійким до кліматичних умов і більш жорстких транспортних навантажень, і реологічні властивості відіграють ключову роль в цих аспектах [2]. З практичної точки зору бітум повинен бути достатньо рідким при високих температурах (робоча температура 160 °C), щоб отримати однорідну суміш при перемішуванні і перекачуванні в ході робіт. Одночасно, він повинен бути жорстким за невисоких температурах (40-60 °C), щоб протистояти навантаженню відповідно до місцевих умов експлуатації. Для запобігання розтріскуванню при низьких температурах бітум повинен залишатися досить м'яким і еластичним [3]. Усі вище перелічені вимоги є протилежними по суті і більшість доступних товарних бітумів не можуть забезпечити всі необхідні характеристики одночасно. До того ж, властивості товарних бітумів можуть бути незадовільними з урахуванням інженерних особливостей одержання бітумів, оскільки вони будуть крихкими в середовищі низьких температур і досить м'які в теплому середовищі. Власне такий обмежений інтервал температур є головним недоліком товарного бітуму, що обмежує галузь його використання для дорожнього покриття. Крім того, суттєво зросли навантаження і швидкість руху, чим помітно скоротили термін служби дорожніх покриттів. Як результат зростають витрати на технічне обслуговування доріг.

Тому, для підвищення експлуатаційних властивостей дорожнього бітуму вводять різноманітні модифікуючі добавки, котрі, як правило, ділять на такі групи: полімери, промотори адгезії, віск, волокна, натуральний бітум, гумова крихта, різноманітні хімічні реагенти (поліфосфорна кислота, хлорне залізо, органо-металеві комплекси, епоксидні сполуки, малеїновий ангідрид, формальдегід та інші.) [4-10]. Найбільш вживаними модифікаторами із перелічених є полімери, які також розподіляють на певні групи: термопласти, термоеластоласти, терполімери (реактоласти або термореактивні полімери), латекси.

### **Залежність властивостей бітумів від їх складу**

З хімічної точки зору бітумом є в'язка еластична рідина при н.у., що складається з вуглеводнів і їх похідних, яка повністю розчинна в толуолі, нелетка, при нагріванні пом'якшується [11]. Містить велику кількість молекулярних зв'язків різної полярності і молекулярної маси [12]. Елементний аналіз показує, що склад бітуму визначається складом нафти, що залежить від її географічного походження [13]. Також виробники часто змішують бітуми різного походження.

Аналіз молекулярних мас характеризує бітум як дуже складну хімічну сполуку з вмістом від 300 до 2000 хімічних утворень. Оскільки елементний склад бітуму дає недостатнє уявлення про хімічні сполуки, які входять до його складу, прийнято аналізувати груповий хімічний склад бітуму. Розчинна здатність бітумів в різних розчинниках і різна адсорбційна здатність на адсорбентах дозволяє розділити бітум на окремі групи сполук.

За Маркуссоном бітуми ділять на оливи, смоли, асфальтени, а також, асфальтогенові кислоти і їх ангідриди, карбени та карбоїди. Часто бітум фракціонують за простою методикою на дві основні складові: асфальтени і мальтени (суміш олив та смол) [14].

Оскільки від групового складу бітумів залежать їхні властивості то тільки оптимальне співвідношення асфальтенів, смол та олив з необхідним набором ароматичних вуглеводнів за відсутності великої кількості парафінів дозволяє одержати товарні бітуми [15].

Асфальтени є твердими, неплавкими, крихкими твердими речовинами чорно-коричневого кольору з середньою молекулярною масою 900-6000 та густиною 1010-1240 кг/м<sup>3</sup>. Крім вуглецю і водню, вони містять азот, сірку і кисень, і зазвичай мають дуже полярні сполуки, які містять ароматичні складні компоненти з високою молекулярною масою. Асфальтени нерозчинні у вуглеводнях нормальної будови, спиртах і спирто-ефірних сумішах, але добре розчинні в бензолі та його гомологах, сірковуглеці, хлороформі та чотирьоххлористому вуглеці. Кількість асфальтенів становлять 5 - 25% від маси бітуму.

Асфальтени в бітумі мають великий вплив на його реологічні властивості. Чим вищий вміст асфальтенів в бітумі, тим більшою є твердість бітуму, і відповідно показник його пенетрації буде меншим. Крім того, це приводить веде до більшого показника температури пом'якшення бітуму.

Вміст асфальтенів визначає температурну стійкість, в'язкість і твердість (крихкість) бітумів. Асфальтени і смоли є основними структуроутворюючими компонентами бітумів [14, 16, 17].

Смоли, як правило, складаються з вуглецю і водню, також містять невелику кількість кисню, азоту і сірки. Сполуки тверді, темно-коричневого кольору. Вони є розчинниками (антикоагулянтами) і стабілізаторами асфальтенів, а відношення смоли до асфальтенів можна порівняти, як золь і гель. Смоли в бітумі мають молекулярну масу 500 – 20000 та густину 990-1080 кг/м<sup>3</sup>. Адгезійні властивості бітуму визначаються власне смолами. Також вони є носіями розтяжності, твердості та пластичності бітумів.

Оливи - це в'язкі рідини жовтого кольору. Оливи є сполуками в бітумі з найменшою молекулярною масою, які містять ароматичні ланцюги і є

відмінними антикоагулянтами для асфальтенів. Вміст олів в бітумі 40-60% мас., їх середня густина 910-920 кг/м<sup>3</sup> і молекулярна маса 400-600. Характеризують дисперсне середовище бітуму і надають бітуму рухливості, текучості, збільшують випаровуваність, знижують температуру розм'якшення і температуру крихкості.

Карбени і карбоїди – це продукти з максимальним вмістом вуглецю. Карбени є розчинними у піридині і сірковуглеці, а карбоїди нерозчинні у жодному з розчинників. Збільшення вмісту карбенів і карбоїдів більше 1-3 % мас. підвищує в'язкість і крихкість бітумів [14,17].

Бітуми представляють з себе складну колоїдну систему: розчин асфальтенів і високомолекулярних смол в середовищі з олівами і низькомолекулярними смолами. В залежності від їх кількісного співвідношення, асфальтени можуть утворювати зі смолами та олівами окремі міцели що адсорбують смоли або жорсткий каркас. Смоли надають бітуму зв'язуючі властивості і еластичність. Оливи можна позиціонувати як розбавлювач, в якому розчиняються смоли і набухають асфальтени [18].

Груповим хімічним складом визначається власне, структура бітуму. Умовно бітуми поділяють по типах:

Бітуми першого типу містять 25 % мас. асфальтенів і до 24 % мас. смол.

Бітуми другого типу містять 18 % мас. асфальтенів і понад 36 % мас. смол.

Бітуми третього типу містять 21-23 % мас. асфальтенів і 30-34 % мас. смол. Останні займають по груповому хімічному складу проміжне положення і мають структуру, що включає елементи двох вищезгаданих типів. Бітуми першого типу (гель) не є рекомендованими у використанні для дорожнього будівництва, через низьку стійкість до старіння, яка зумовлена дією термоокиснювальних факторів при технологічній переробці. Перевагою другого типу (золь) є висока деформаційна стійкість і когезія, хороша стійкість до старіння, з недоліків є відсутність еластичності, погана водостійкість та низька теплостійкість.

Структура бітуму третього типу (золь-гель) вважають оптимальною для дорожнього будівництва [19].

### **Одержання бітумів**

Виробництво бітуму - це складний технологічний процес з використанням різних сортів нафти. Всі технологічні операції виконуються на нафтопереробних заводах.

Процес переробки нафти включає фракційну перегонку, в результаті якої отримують світлі нафтопродукти типу бензину і гасу, мастила та ін. Після відбору більш легких фракцій утворюються нафтові залишки, які в подальшому і використовуються для отримання нафтових бітумів з заданими властивостями.

В сучасних умовах бітум може вироблятися одним з таких способів:

- концентрування нафтових залишків за рахунок їх перегонки у вакуумі, із застосуванням інертного газу або водяної пари;
- окиснення нафтових залишків киснем повітря. Температура процесу 180-300 °С. Сировиною можуть виступити гудрони, напівгудрони, мазути, крекінг-залишки та ін.;
- деасфальтизації гудрону селективними розчинниками;
- змішування (компаундування) нафтових залишків з дистилатами, а також з окисленими або залишковими бітумами [19].

Дистиляційні бітуми, отримують шляхом дистиляції нафти в кілька ступенів при температурі 350 °С у вакуумі. Одержують бітуми середньої твердості [20].

Окиснення бітуму - дуже складний хімічний та фізичний процес. З точки зору хімічних процесів, він включає інтенсивну полімеризацію та конденсацію, що веде до росту частинок. Внаслідок хімічних реакцій утворюються смоли та асфальтени за рахунок нафтових ароматичних вуглеводнів. Види та механізм реакції залежать від температури реакції.



### 1.3. Хімічні методи модифікування нафтових бітумів

Хімічне модифікування нафтових залишків передбачає змінну їх хімічної структури внаслідок дії модифікатора, як правило, у присутності каталізатора/ініціатора. В результаті одержуються продукти з покращеними експлуатаційними характеристиками у порівнянні з вихідними нафтовими бітумами.

Хімічне модифікування бітумів використовується в значно менших масштабах, порівняно з фізичним модифікуванням. На даний час не існує єдиної загальноприйнятої класифікації процесів хімічного модифікування бітумів та типів хімічних модифікаторів. Також не існує чіткого поділу таких процесів за типами використовуваних каталізаторів та способом дії модифікатора на нафтовий залишок. В промисловій практиці процеси хімічного модифікування, порівняно з фізичним практично не використовуються. При цьому доволі часто хімічним модифікуванням вдається отримати не гірші, або й кращі результати, порівняно з використанням модифікаторів фізичної дії, з точки зору експлуатаційних характеристик продуктів модифікування.

До прикладу, в роботі [21] запропоновано вводити в бітум сульфуючі, галогенуючі та ін. агенти, які змінюють його хімічну структуру, вступаючи в реакцію, першочергово, з асфальтенами, які входять в склад бітуму.

Робота [22] присвячена процесу хімічного модифікування бітумів з метою покращення їх експлуатаційних властивостей. В якості модифікаторів були випробувані  $\alpha$ -олефіни лінійної будови різної молекулярної маси і сірчана кислота як каталізатор.

У [23] наведено результати спільного модифікування бітуму стирол-бутадієн-стиролом (SBS) та імідазоліном. Описаний процес поєднував в собі як фізичне, так і хімічне модифікування. Збільшення кількості додавання імідазоліну і зменшення вмісту SBS забезпечило підвищення penetрації при задовільних інших характеристиках.

### 1.3.1. Модифікація бітумів сіркою

Ранні застосування сірки як модифікатора передбачають її використання у великих кількостях без інших матеріалів, таких як полімери [24, 25]. Сірка нижче 140 ° С може вбудовуватися в молекули бітуму або утворювати сірководень за допомогою реакції дегідрування. Більш високі температури дозволяють утворювати зв'язки С – S, сприяючи динамічній вулканізації бітуму. Деякі автори також припускають, що сірка може самополімеризуватися при додаванні до в'язучого [26]. Однак сьогодні сірку додають у дуже малих кількостях до бітуму, де полімери є основними модифікаторами. Деякі дослідники [27, 28] також показали, що вулканізація сірки зробила БМП більш сприятливими до окисного старіння і дійшли висновку, що використовувати сірку як єдиний додатковий модифікатор не є гарною ідеєю.

Ще на початку 1970-х років Петроссі проводив перші дослідження, використовував невелику кількість сірки для посилення взаємодії полімер / бітум, і запропонував метод приготування модифікованого каучуком бітуму. Він змішував бітум з каучуком при 145-185 ° С і після незначного зниження температури (125-160 ° С) додавав 0,3-0,9% (від маси каучуку) сірки. Також для сприяння вулканізації додається прискорювач вулканізації вільних радикалів [29]. Пізніше Мальдонадо [30] запропонував іншу процедуру, починаючи з приготування однорідного БМП, перемішуючи бітум і SBS протягом 2 год при 130-200 ° С, а потім додавав 0,1-3 мас.% сірки і перемішував ще 30 – 60 хв. Однак точна реакція сірково-полімерно-бітумної системи не зовсім зрозуміла. Передбачається, що сірка зшиває молекули полімеру та зв'язує полімер та бітум через сульфідні та / або полісульфідні хімічні зв'язки. Це припущення виходить із добре відомого процесу вулканізації ненасичених каучуків.

Багато досліджень показали, що використання сірки як модифікатора покращує властивості деяких БМП. Показано, що сірка підвищує стабільність при зберіганні, еластичність, стійкість до деформації та деякі реологічні властивості БМП [31, 32]. Однак використання сірки як хімічного модифікатора

має деякі недоліки. Перш за все, реакція сірки з полімерними модифікаторами заснована на хімічних реакціях між сіркою та подвійними зв'язками полімеру, тому використання сірки обмежується БМП, модифікованими ненасиченими полімерами. Ризик отримання неоднорідних БМП під час додавання полімеру та сірки у бітум обумовлений труднощами розподілу сірки по суміші. Більше того, була виявлена локальна надвulkanізація полімеру. Однак головним недоліком використання елементарної сірки є викид шкідливого для здоров'я газоподібного сірководню під час приготування бітумно-полімерних сумішей. Сірководень може утворюватися під час вулканізації сірки як у бітумі, так і в модифікаторах полімерів, особливо при високих температурах [33, 34, 35]. Деякі дослідники стверджували, що газові викиди відносно невеликі, і більшість виробників знають, як боротися з пов'язаними з ними ризиками та небезпеками. Для усунення або, принаймні, зменшення таких викидів запропоновано використання інших речовин на основі сірки як альтернатив елементарній сірці. Тим не менше, також спостерігалось небажане утворення небезпечного сірководню, використовуючи це джерело сірки. Shell Oil Company [36] використовував дисульфід, який не виділяє сірку при високотемпературному змішуванні. Однак усі ці добавки настільки дорогі, що в цілому їх не застосовували комерційно. Нарешті, ще одна проблема вулканізації сірки - погана придатність для переробки сірчистих БМП. Усі ці недоліки обмежують застосування вулканізації сірки в БМП.

### **1.3.2. Модифікування бітумів поліфосфатною кислотою**

Серед різних кислот, які можна використовувати для поліпшення властивостей бітуму за допомогою хімічної модифікації, поліфосфатна кислота була вивчена в численних роботах [37-45]. З хімічної точки зору поліфосфатна кислота є олігомером фосфатної кислоти ( $H_3PO_4$ )[46].

Модифікація бітуму поліфосфатна кислота є складним фізико-хімічним процесом, і отримані властивості можуть сильно залежати від природи бітуму. Складне дослідження реакцій між молекулами бітуму та поліфосфатна кислота

зумовлене великою кількістю молекул з різною хімічною структурою та їх можливою взаємодією. У цьому відношенні дослідження ЯМР показало, що ПФК, як правило, повертається до ортофосфорної кислоти після змішування з бітумом [47]. Вчені стверджують, що поліфосфатна кислота нейтралізує полярні взаємодії між молекулами асфальтену шляхом протонування основних ділянок або шляхом етерифікації [49]. З термічної та реологічної точок зору суміші бітуму / поліфосфатна кислота показали підвищені високотемпературні характеристики без суттєвих змін у низькотемпературних [48-51]. Також було встановлено, що поліфосфатна кислота може поліпшити стабільність зберігання БМП [52].

### **1.3.3. Модифікування бітумів реакційними полімерами**

Реакційноздатні полімери також відомі як реакційноздатні етиленові терполімери на основі етилену - це сполуки на основі полімерів з прищепленими реакційноздатними групами. Введення цих типів полімерів було для підвищення сумісності між поліолефіном та бітумом шляхом створення ковалентних зв'язків. Полімерне модифікування є хорошим рішенням і часто простим у реалізації, оскільки воно передбачає одноетапний процес - розчинення. Однак можливим недоліком є неконтрольоване і небажане зшивання ненасичених полімерів через радикальний механізм щеплення. Тому для цього процесу більш придатні насичені полімери, такі як стирол-етилен-бутилен-стирол (СЕБС), ПЕ, ПП та ін.

Завдяки функціоналізації акрилу використання реакційноздатних полімерів показало деякі переваги, такі як підвищена полярність та реакційна здатність. Однак більші витрати порівняно з іншими типами полімерів та проблемами гелеутворення через досить велику кількість реакційноздатних груп на одній макромолекулі є їх головними недоліками. Для уникнення цих недоліків знижують кількість полімеру від 2 до 2,5% у багатьох випадках, навіть < 1% за вагою [53]. Через ці проблеми полімери не є ідеальними модифікаторами бітуму, оскільки загальний ефект на характеристики може бути досить слабким [53, 54,

55]. Тому їх використання може бути головним чином для підвищення сумісності між бітумом та іншими поліолефінами [56].

#### 1.3.4. Модифікування бітумів малеїновим ангідридом

Малеїновий ангідрид (МА) - ненасичена циклічна сполука з молекулярною формулою  $C_4H_2O_3$ . Широко використовується як модифікатор бітуму. Взаємодія МА і бітуму характеризується складними механізмами кополімеризації з молекулами бітуму [57]. Результати показують, що хімічна модифікація бітуму МА покращує стійкість до розтріскування при низькій температурі та міцність когезії при високій температурі.

Хімічні реакції між МА та бітумами також досліджували, порівнюючи ефекти МА та відповідних дикарбонових кислот та ангідридів. Результати аналізу FTIR та газової хроматографії та мас-спектроскопії показали наявність двох кислотних груп (-COOH) для усіх зразків. Це веде до висновку, що ангідриди піддаються кільцевому розкриттю, отримуючи відповідну дикарбонову кислоту. Більше того, у випадку з МА було помічено зникнення сигналу подвійного зв'язку на ІЧ спектрах. Цей факт можна пояснити його реакцією (або координацією) з молекулами бітуму [57].

Ці результати дозволяють припустити гіпотези про те, що дві групи карбонових кислот здатні пов'язувати дві молекули бітуму. Кращий результат, отриманий додаванням МА до бітуму, передбачається завдяки подвійному зв'язку МА, який взаємодіє за допомогою координації або іншого механізму зв'язку з молекулами бітуму, створюючи додатковий зв'язок. Ця висока реакційна здатність створює труднощі, пов'язані з його обробкою та зберіганням. Вирішення цих проблем досягається шляхом попереднього синтезу полімеру-МА, а потім модифікації бітуму цим модифікованим полімером, а саме створення реакційноздатного полімеру.

### **1.3.5. Модифікування бітумів формальдегідом**

В літературі дуже мало інформації про модифікування нафтових бітумів формальдегідом з метою одержання із них дорожніх бітумів. Проте відомо [58, 59], що ароматичні вуглеводні з вмістом гетероатомів досить добре взаємодіють з формальдегідом (так звана реакція поліконденсації), що дозволяє одержати велику гаму ареноформальдегідних смол, зокрема із окиснених бітумів – формалітів. Використання даних сполук дозволяє суттєво покращити основні експлуатаційні показники бітумів а також здешевити одержання дорожнього бітуму [60].

### **1.4. Фізичні методи модифікування нафтових бітумів**

Усі фізичні методи модифікування нафтових бітумів передбачають введення до їх складу різних додатків, які не реагують із бітумом, але повинні забезпечити покращення експлуатаційних характеристик. На хімічну структуру ці додатки впливати не повинні, яка залишається незмінною.

Щороку зростає використання модифікованих бітумів, адже такі бітуми володіють кращою адгезією, еластичністю, довшим терміном служби, а також більш низькою температурою крихкості і більш високою температурою розм'якшеності [61, 62].

Поділяють бітуми залежно від типу введеної добавки введеної, на:

- БМП (бітуми дорожні, модифіковані полімерами);
- БА (бітуми дорожні, модифіковані адгезійними добавками);
- БМВ (бітуми дорожні, модифіковані добавками на основі восків);
- БМК (бітуми дорожні, модифіковані комплексами добавок).

БМП – бітуми модифіковані з покращеними властивостями. Одержуються суміщенням нафтових дорожніх бітумів з полімерами: термоеластопластами, термопластами, латексами та композиційними полімерами. При приготуванні БМП можливе використання пластифікаторів.

БА – бітуми нафтові дорожні в складі яких є адгезійні добавки. БА володіють високою зчеплюваністю з поверхнею мінеральних матеріалів,

відповідно це забезпечує високу водостійкість асфальтобетонів і підвищення опору дорожнього покриття до лущення та утворення вибоїн.

БМВ – бітуми, що містять добавки на основі восків. Добавки на основі восків можуть бути природними або синтетичними, складаються з насичених вуглеводнів та продуктів їх окиснення.

БМК – бітуми модифіковані суміщені з комплексами добавок. Комплекс добавок – це сукупність різних полімерів з іншими типами добавок, а також інші комбінації добавок, які доповнюють та піділюють одна одну в напрямку розширення спектру дії.

Також модифікатори поділяють за способом дії, на адгезійні, еластифікуючі та комплексні.

Зокрема бітуми модифікують адгезійними добавками коли потрібне покращення зчеплення бітумів з кам'яними матеріалами чи підвищення їхньої водостійкості, та запобігання утворенню пошкоджень. Адгезійні добавки сповільнюють практично усі процеси старіння бітумів [63, 64].

Добитися необхідної консистенції та еластичності можна використовуючи еластифікуючі добавки, завдяки яким бітуми більш витривалі до деформаційних навантажень[65].

Широкого використовуються також і комплексні добавки, які здатні значно покращувати реологічні властивості модифікованих бітумів [14-17звіт].

Підсумовуючи вищесказане найперспективнішим напрямком одержання дорожнього покриття з високими експлуатаційними характеристиками та підвищення якості в'язучих є їх модифікування різноманітними полімерами.

Єдиним обмеженням застосування модифікованих бітумів є їх економічна ефективність. Спектр застосування модифікованих бітумів дуже широкий як з точки зору типу бітумної суміші так і категорії дорожнього руху. Дослідження, проведені численними академічними центрами протягом останніх десятиліть, підтвердили твердження, що вміст модифікатора в бітумі приносить додаткові переваги якості, що суттєво сприяє довговічності бітумних покриттів з точки зору стійкості до розтріскування, руйнування та втоми.

Застосування модифікаторів підвищує когезійну міцність та теплостійкість бітумів, завдяки чому збільшується міцність при втомі та зсувостійкість асфальтобетонних покриттів. Модифікатори, крім того, надають бітумам еластичності та поліпшують їх низькотемпературні характеристики, завдяки чому підвищується тріщиностійкість асфальтобетону (більш ефективними тут є термоеластоласти) [20].

Для покращення властивостей бітуму використовують різноманітні модифікатори такі як: гумова крихта, поліетилен високого тиску, епоксидні сполуки різного походження, малеїновий ангідрид, формальдегід, різні типи розчинників, синтетичний каучук, віск, полімери, поліфосфорна кислота, органо-металеві комплекси та інші. Найбільш вживаними модифікаторами із перелічених є полімери, які також розподіляють на певні групи: термоласти, термоеластоласти, терполімери (реактоласти або термореактивні полімери), латекси [5-8]. Розглянемо деякі з них детальніше.

#### **1.4.1. Модифікування бітумів полімерами**

Полімери - це макромолекули, синтезовані в результаті хімічної реакції між меншими молекулами (мономерами), утворюючи довгі ланцюги. Фізичні властивості одержуваного полімеру визначаються хімічною структурою мономерів та їх послідовністю всередині полімеру. Поєднання двох різних мономерів, які можуть знаходитись у випадковій або блокструктурі, дає так званий кополімер. Модифіковані полімером бітуми отримують шляхом механічного змішування або хімічної реакції бітуму з одним чи декількома полімерами. Вміст полімеру, як правило, від 3% до 10% відносно ваги бітуму. У першому випадку композиції називають простими, оскільки між двома компонентами в системі не відбувається хімічної взаємодії, і полімер розглядається як наповнювач, який надає суміші конкретних властивостей. У другому випадку композиції називаються складними, оскільки між двома компонентами в системі відбувається хімічна реакція [66].



З точки зору механізму взаємодії бітуму з полімером модифікація полімеру призводить до термодинамічно нестабільної, але кінетично стабільної системи, в якій полімер частково “набрякає” легкими бітумними компонентами (мальтенами) і може “набрякати” в декілька разів від його початкового об’єму [67, 68]. Конкуруючи за легкі фракції бітуму, полімери, як правило, викликають агрегацію міцел асфальтенів або збільшують ступінь їх асоціації, відповідно до природи вихідного бітуму.

#### **1.4.2. Модифікування бітумів термопластичними полімерами**

До категорії термопластів належать: поліетилен (ПЕ), поліпропілен (ПП), етиленвінілацетат (ЕВА), етиленбутилакрилат (ЕБА) та полівінілхлорид (ПВХ), поліетилен низької щільності, поліетилен високої щільності та лінійний поліетилен низької щільності та інші., що побудовані на основі етиленового ланцюга. Вони підвищують в’язкість, теплостійкість та когезійну міцність бітумів та надають їм помірної еластичності за винятком поліолефінів, які зазвичай підвищують жорсткість бітуму та стійкість до руйнування. Використання термопластів як полімерів для отримання бітумів модифікованих полімерами (БМП) виникло через низьку вартість і високу доступність. З цих причин термопласти відіграють провідну роль у БМП, в яких вони становлять близько 10-15%.[69, 70]. Незважаючи на те, що найпоширенішими термопластами є поліетилен та поліпропілен, їхня неполярність зумовлює проблеми сумісності з бітумом, що також загострюється через їхню тенденцію до кристалізації, що глибоко обмежує взаємодію з бітумом [71]. На додаток до проблем сумісності термопластів, ці види полімерів також не можуть підвищити еластичність бітуму [72]. Намагаючись уникнути проблем сумісності та кристалізації, були введені інші види термопластів, отриманих шляхом введення ацетатних груп, зокрема етиленвінілацетат, етиленметилакрилат та етиленбутилакрилат. Їхні ефірні групи мають подвійну перевагу у збільшенні полярності та зменшенні тенденції до кристалізації, порушуючи щільну кристалічну мікроструктуру. Обидва ці фактори підвищують сумісність бітуму

та стабільність суміші. Щодо сумісності термопластів з бітумною матрицею, то чим вища фракція ефіру, тим нижчою буде кристалічність[67].

### **1.4.3. Модифікування бітумів термопластичними еластомерами**

Термопластичні еластомери можуть протистояти постійним деформаціям при розтягуванні і пружно відновлюються після зняття навантаження [73]. Як правило, термопластичні еластомери, що використовуються як модифікатори, є блок-сополімерами моно- або діолефінів. Відповідні еластомери називаються стирол-бутадієн-стирол (СБС), стирол-ізопрен-стирол (СІС), стирол-етилен / бутилен-стирол (СЕБС).

Структура термопластичного еластомеру, як правило, лінійна і характеризується слабким міжланцюговим зв'язком. Однак радіальні сополімери СБС широко використовуються як модифікатор бітуму.

Полістиролові блоки відповідають за міцність полімерів, тоді як полібутадієнові блоки надають еластичність. Після додавання СБС-полімеру відбувається його взаємодія з бітумом, внаслідок чого полістирольні блоки розбухають, поглинаючи легкі компоненти бітуму, що в свою чергу спричинює твердіння бітуму [74].

Хороші властивості, відносно хороша дисперсність у бітумі та прийнятна вартість в комплексі зробили СБС популярним модифікатором. Додавання СБС до бітуму збільшує температуру розм'якшення, трохи зменшує пенетрацію, зменшує термочутливість і збільшує в'язкість. Також СБС пом'якшує жорсткість завдяки процесам окиснення, що супроводжуються коротким і тривалим старінням, зберігаючи майже незмінені властивості початкового бітуму.

Концентрація СБС відіграє ключову роль у властивостях модифікованого бітуму. Модифікація бітуму може бути здійснена шляхом додавання до 7% еластомеру, а в деяких випадках можуть бути використані одночасно різні полімери. Для м'яких та середніх модифікацій кількість полімеру становить менше 4,5%. Для жорстких модифікацій додані кількості перевищують 5%, тоді

як при низьких концентраціях СБС диспергується у вигляді дискретної фази в бітумі, збільшення концентрації СБС призводить до інверсії фаз і отримують дві взаємозаблоковані безперервні фази: фаза бітуму і фаза СБС [75].

Незважаючи на усі переваги використання СБС для модифікації бітуму, вони все ще далекі від досконалості. До прикладу, сумісність між бітумом та СБС не завжди є такою хорошою, і про нестабільність зберігання модифікованого СБС бітуму відомо навіть для бітумів з малим вмістом полімеру [76, 77]. Також спостерігається розбіжність між термопластичними еластомерами та асфальтенами щодо поглинання легких компонентів бітуму в СБС. Недостатня кількість легких компонентів викликає поділ фаз у модифікованому бітумі. Також було зазначено, що для отримання стабільного модифікованого СБС бітуму може посприяти високий вміст ароматичних речовин в ньому [77]. На поліпшення сумісності між СБС та деякими бітумами з низьким вмістом ароматичних речовин може вплинути додаванням ароматичних масел. Занадто високий вміст ароматичних речовин (понад 70%) не є корисним для властивостей модифікованого бітуму, адже це може вести до підвищення температури його склування. Вчені зходяться на думці, що для бітумів з вмістом 50–60% ароматичних компонентів, суміші з лінійним СБС забезпечують більшу стабільність, ніж ті, що мають радіальний кополімер СБС [78-81].

Відомо, що окрім хімічної структури та концентрації полімеру молекулярна маса полімеру також має важливе значення для його сумісності з бітумом. Збільшення молекулярної маси зменшує ентропію та стабільність композиції. Використання лінійного СБС дає стабільнішу композицію, ніж радіальна. Це пояснюється меншою молекулярною масою лінійного СБС, що використовується, ніж радіального [82].

#### **1.4.4. Модифікування бітумів терморектопластами**

Терморективні пластмаси (ТП) - дві рідкі сполуки (смола та затверджувач) - спочатку змішують разом, а потім з бітумом безпосередньо

перед нанесенням або перед змішуванням з наповнювачами для виробництва гарячих асфальтів[83]. Термореактопласти - це полімери, які при нагріванні переходять в твердий стан. До затвердіння їх молекули мають лінійну структуру, таку саму, як у молекул термопластів, але розмір їх молекул значно менший. Молекули ТП хімічно активні, містять подвійні (ненасичені) зв'язки чи інші хімічно активні групи. Тому за певних умов (нагрівання, опромінення чи додавання затверджувачів) термореактивні молекули реагують між собою з утворенням суцільної мережі. До термореактопластів належать епоксидні, карбамідні, поліефірні, силіконові, фенолформальдегідні та інші смоли [84]. Модифікований бітум, отриманий змішуванням з ним епоксидних термореактивних полімерів, проявляє властивості епоксидної смоли. Оскільки епоксидний бітум має властивості термореактивного полімеру, доступний час використання модифікованого бітуму обмежений і значною мірою визначається температурою змішування. Чим вище температура, тим коротший час використання. Після виготовлення термореактивний бітум починає «твердіти» і збільшувати свою міцність. Час затвердіння залежить від температури навколишнього середовища, чим вищою є температура навколишнього середовища, тим довший час затвердіння. Після повного затвердіння майбутнє підвищення температури взагалі не впливає на твердість термореактивного бітуму. Повністю затверділий бітум позначається як еластичний нев'язкий матеріал [85]. Незважаючи на те, що БМП з термореактивними пластмасами мають відносно високу адгезію до мінеральних наповнювачів і велику міцність, вони не є загальноновживаними. Це пояснюється підвищеною жорсткістю БМП при низьких температурах, що веде до підвищення термочутливості. Також використання ТП ускладнює систему і підвищує її ціну, а ефективність термореактивних пластмас проявляється при їх високих концентраціях у бітумі (понад 10 мас.%). Асфальтові суміші, вироблені з термореактивним полімер-модифікованим бітумом, мають чудову адгезійну здатність, чудову стійкість до деформації, чудові характеристики втоми та високий модуль жорсткості.

До термореактивних модифікаторів відноситься концепція епоксидного асфальту. Епоксидасфальтобетоном називають різні асфальтобетонні суміші, в складі яких є епоксидні сполуки. Але навіть маючи хороші фізико-механічні властивості, епоксидасфальт широко не використовується, через його високу вартість та технологічні особливості такі як нафтове походження та токсичність деяких затверджувачів.

#### **1.4.5. Модифікування бітумів натуральним каучуком**

Полімер природного каучуку можна легко синтезувати за допомогою хімічної реакції молекул ізопрену. Отримане з'єднання з хімічною формулою  $(C_5H_8)_n$  з високою молекулярною масою є аналогом природного каучуку. Присутність подвійного зв'язку змушує полімер легко проходити процес вулканізації. Процес полягає в додаванні сірки для зміни властивостей природного каучуку. Наявність складних молекулярних ланцюгів поліізопрену надає натуральному каучуку великої пружності. Для практичного застосування натурального каучуку необхідна його вулканізація. В ході процесу вулканізації гума створює дисульфідні зв'язки між ланцюгами, обмежуючи ступінь свободи, і ланцюги швидко зтягуються. Таким чином, каучук є твердішим і менш розтяжним [86-90].

Латекс з натурального каучуку застосовується у дорожній промисловості досить давно і має потенціал для покращення характеристик модифікованого бітуму за рахунок кращої тепло-чутливості, гнучкості та стійкості. Щодо теплової чутливості, то при низьких температурах вона допомагає зменшити розвинуте напруження і запобігаючи розтріскуванню асфальтобетону, а при високих температурах вона виконує роль мембрани, яка підвищує опірність зсуву [91]. Крім того, латекс із природного каучуку має великий потенціал для поліпшення довготривалих характеристик асфальтобетону [92].

На додаток до поліпшення механічних та експлуатаційних властивостей асфальтобетону було показано, що натуральний каучук дозволяє зменшити

оптимальний вміст в'язучого в асфальтобетонах, збільшуючи його щільність та стабільність [93]. Натомість, рідкий природний каучук є більш ефективним, ніж латекс, в ролі модифікатора бітуму. Це головним чином тому, що рідкий природний каучук легше поєднується із бітумом, що веде до однорідності одержаного в'язучого [94]. Тому, натуральний каучук має більше переваг порівняно з властивостями синтетичного каучуку.

Незважаючи на переваги щодо використання природного каучуку в модифікації бітумного в'язучого, існують деякі недоліки, які обмежують його використання у великих промислових масштабах. Натуральний каучук є дорогим у порівнянні з іншими біополімерами, а отже, натуральний каучук є комерціалізованим у синтетичний каучук, через величезну різницю між попитом і виробництвом. Але, попри певні переваги щодо бітуму, модифікованого природним каучуком, існують сумніви щодо характеристик асфальтобетону та його механічних властивостей зі зміною діапазону робочих температур [95].

#### **1.4.6. Модифікування бітумів синтетичним каучуком**

Синтетичний каучук - це штучний каучук, який одержують шляхом його синтезу з нафти. Синтетичний каучук - це полімер чи штучний полімер, який може зазнавати пружного розтягування або деформації під навантаженням, і також може повернутися до своїх попередніх розмірів. Синтетичний каучук, отриманий із використаних автомобільних шин, є загальним для виробництва прогумованих бітумних в'язучих речовин. Аналіз досліджень показав, як багато факторів можуть впливати на експлуатаційні характеристики та механічні властивості прогумованих в'язучих речовин, зокрема: розмір та вміст каучуку [96, 97], хімічна структура [98], властивості поверхні частинок (гранули чи подрібнений каучук) [99], спосіб виробництва суміші та температура [100].

Серед усіх цих факторів, мабуть, найважливішим є концентрація каучуку в бітумі. Проведено багато робіт, в яких порівнювали експлуатаційні та механічні властивості сумішей, що містять різну кількість гуми. Що стосується прогумованого бітуму, то асфальтовий каучук (прогумований бітум) складається

з первинного в'язучого та мінімум 15% гумової крихти [101]. Низький вміст каучуку, приблизно 4%, майже не впливає і не має суттєвого впливу на експлуатаційні характеристики та механічні властивості в'язучого, а вміст каучуку більше 20% робить бітумне в'язуче непридатним до використання.

#### 1.4.7. Модифікування бітумів дією ультразвукової кавітації

Як відомо з літературних джерел [102], найбільш поширеними фізичними методами ініціювання та інтенсифікації хімічних реакцій є фотохімічний, радіаційно-хімічний та кавітаційний (ультразвуковий). Для процесу модифікації бітумів фотохімічний метод не можна застосовувати, оскільки бітуми є забарвленими (темними, чорними) і будуть поглинати ультрафіолетове випромінювання. Використання радіаційно-хімічного методу приведе до появи у складі модифікованого бітуму речовин із шкідливими для навколишнього середовища властивостями, а саме забруднення одержаного продукту радіацією. Тому найбільш перспективним, на наш погляд, є використання звукохімічного (кавітаційного) ініціювання для процесу інтенсифікації модифікування бітуму.

**Кавітацією** називають порушення суцільності рідкого середовища, тобто утворення в ньому порожнин (розривів, бульбашок), заповнених газом, парами рідини або їх сумішшю, яка відбувається під впливом місцевих знижень тиску та їх заплескування (розтріскування, сплескування, анігіляції тощо) на наступній стадії зростання тиску [103]. Серед усіх фізичних методів кавітація характеризується найбільшою локальною концентрацією енергії в момент заплескування кавітаційної порожнини, її можна використовувати для забарвлених речовин, а продукти реакції не мають шкідливого впливу на довкілля.

За останні 50 років кавітаційні методи знайшли широке застосування для дегазації розчинів, прискорення процесів диспергування, емульгування, кристалізації, екстракції, окиснення органічних сполук, дезагрегації та загибелі колоній бактерій різного типу і будови тощо [104-109]. Кавітацію можна

створювати різними способами: утворенням потоку рідини при обтіканні перепони або високою швидкістю руху твердих тіл всередині рідини, швидким відривом поршня від рідини, ударними навантаженнями тощо. [110]. Поширення в рідині акустичних (в тому числі звукових та ультразвукових хвиль) також спричиняє виникнення кавітації внаслідок стрибкоподібного періодичного зниження та підвищення тиску. В лабораторних умовах найкраще використовувати ультразвукові (магніострикційні) випромінювачі.

#### **1.4.8. Модифікування бітумів епоксидними сполуками**

Епоксидні сполуки можуть досить легко полімеризуватися в присутності затверджувачів завдяки наявності мономерів або коротколанцюгових кополімерів, що мають епоксидну групу на будь-якому кінці. Епоксидні системи бітумного в'язучого здатні утворювати суцільну матрицю з полімерних ланцюгів з реакційними функціональними групами та при реакції епоксидного модифікатора з ініціаторами. Такий процес називається полімеризацією, який передбачає утворення, розгалуження і зшивання епоксидних полімерних ланцюгів. При полімеризації молекулярна маса збільшується і досягається більша молекулярна маса, коли всі ланцюги пов'язані між собою в мережу [111].

В роботі [112] стверджується, що твердіння асфальтобетону супроводжується реакціями полімеризації між епоксидною сполукою та затверджувачем і зшивання їх з реакційними структурами бітуму, що веде до зміни властивостей одержаного модифікованого бітумного в'язучого [112, 113]. В ролі ініціаторів можна використати амінні і амідні затверджувачі для епоксидних смол нафтового походження чи двохосновну карбонову кислоту. Головним недоліком використання епоксидних сполук у всіх дослідженнях вказано те, що сучасні епоксидні смоли виготовлені на основі нафтової сировини є досить дорогими і не екологічними



На підтвердження цього в дослідженнях, які проведені на сьогодні, показано що епоксидвмісні добавки можуть кардинально змінювати властивості бітумів та асфальтобетонів на їх основі. Ефект від такого модифікування може бути вищим, ніж у інших типах модифікаторів. Разом з цим, епоксидасфальтобетон володіє підвищеною міцністю та колієстійкістю при підвищених температурах; високим опором утворенню тріщин за низьких температур; стійкістю до паливо-мастильних матеріалів; збільшенням у 3 – 4 рази терміном служби доріг, що показано в роботах [115-117]. Маючи ряд таких переваг, епоксидасфальтобетон варто застосовувати для влаштування дорожніх покриттів [114].

З огляду на вищесказане, стає доречним вивчення способів використання екологічних епоксидних сполук рослинного походження, зокрема ріпакової олії для модифікації дорожніх бітумів. Зараз приділено досить мало уваги і зусиль в цій галузі, а такий модифікатор є дешевими у виробництві, доступними, екологічними і який до того ж виготовляє в достатній кількості Україна з відновлюваної сировини.

Варто зазначити, що в наших попередніх дослідженнях [118] обговорювалась доцільність використання епоксидованої ріпакової олії в якості модифікатора дорожніх бітумів і асфальтобетонів. Однак суттєвим недоліком цього методу є велика тривалість процесу модифікації (більше 5 год). Тому наше дослідження має на меті створення нового методу модифікування епоксидними сполуками рослинного походження в присутності ініціаторів, здатної в різних умовах одержати модифіковані бітуми з наперед відомими властивостями, що дасть змогу прогнозувати поведінку та способи інтенсифікації даного процесу. Також необхідним етапом роботи є підбір затверджувача, який дозволить покращити сумісність між епоксидною сполукою та бітумом і тим самим досягти кращих фізико-механічних властивостей бітумного в'язучого.

Авторами запропоновано здійснювати модифікацію бітумів епоксидом ріпакової олії рослинного походження (BERO). Під BERO мається на увазі

використання композиції епоксиду ріпакової олії (ERO), одержаного з відновлюваної та екологічної сировини, ріпакової олії з органічними ініціаторами (затверджувачами) в ролі модифікатора дорожніх бітумів[118].

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ, МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА АНАЛІЗІВ

#### 2.1. Характеристика вихідних речовин

В роботі використовували Бітум окислений БНД 70/100, отриманий на установці виробництва окиснених бітумів ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук Полтавської обл.).

Бітум дистиляційний (залишковий) нафтовий дорожній бітум марки БД 60/90 відібраний на Франківському шляхо-ремонтному управлінні (Україна, м. Львів)

Таблиця 2.1

Характеристика вихідних бітумів

Назва показника		Значення для марок				Метод випробування
		БНД 70/100 за ДСТУ	БНД 70/100	БД 60/90 за ДСТУ	БД 60/90	
1	Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С, 0,1 мм	71-100	71	61-90	65	ДСТУ EN 1426
2	Температура розм'якшеності, °С	45-51	46	44-52	44	ДСТУ EN 1427
3	Температура крижкості, °С, не вище ніж	- 13	-10	- 10	-	ДСТУ EN 12593
4	Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С, см, не менше ніж	60	>100	100	> 100	ДСТУ 8825
5	Зчеплюваність із поверхнею скла, %, не менше ніж	18	33	20	28,4	ДСТУ Б В.2.7-81
6	Індекс пенетрації	Від мінус 2,0 до 1,0	-0,65	Від мінус 1,9 до 0,8	-0.32	ДСТУ EN 12607-2

Ріпакова олія (РО) нерафінована (ДСТУ 46.072:2003). Характеристики ріпакової олії приведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Характеристика ріпакової олії, використаної для одержання ЕРО

Показники	Ріпакова олія
Зовнішній вигляд	Рідина коричневого кольору з зеленуватим відтінком, запах притаманний ріпаковій олії.
Вміст мононенасичених кислот, %	53-69
Вміст поліненасичених кислот, %	23
Кислотне число, г КОН/100г	0,5-1,0
Епоксидне число, %	0,28-0,33
Бромне число, г Br <sub>2</sub> /100г	78,0-80,3

Водню пероксид (ТУ У 24.1-25548331.002-2001) 60% стабілізований, медичний, марка І.

Кислота мурашина (ГОСТ 5848-73) реактивна "ч" (formic acid), концентрація 90%.

Епоксид ріпакової олії (ЕРО) одержаний згідно методики [119]

Щебінь гранітний 5-20 (Щ1) виробник ТОВ "Новоград-Волинський КДЗ". Відповідає вимогам ДСТУ Б В. 2.7-75-98 "Щебінь і гравій щільні природні для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Технічні умови".

Щебінь гранітний 20-40 (Щ2) виробник ТОВ "Новоград-Волинський КДЗ". Відповідає вимогам ДСТУ Б В. 2.7-75-98 "Щебінь і гравій щільні природні для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Технічні умови"

Елементний та оксидний склад кам'яного матеріалу наведено в табл. 2.3-2.7. та на рис. 2.1-2.4.

Таблиця 2.3

## Елементний склад ЩІ

Атомний номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація, %
13	Al	K	295851	6,07
14	Si	K	3000151	25,45
19	K	K	71229	15,40
20	Ca	K	14977	2,73
22	Ti	K	11603	0,77
25	Mn	K	6370	0,10
26	Fe	K	672667	7,08
30	Zn	K	8806	0,03
31	Ga	K	5401	0,01
38	Sr	K	59667	0,03
40	Zr	K	100842	0,05
82	Pb	L	7643	0,01

Таблиця 2.4

## Оксидний склад ЩІ

Атомний номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація, %
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	295851	11,47
14	SiO <sub>2</sub>	K	3000151	54,45
19	K <sub>2</sub> O	K	71229	18,55
20	CaO	K	14977	3,82
22	TiO <sub>2</sub>	K	11603	1,28
25	MnO	K	6370	0,13
26	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	672667	10,12
30	ZnO	K	8806	0,04
31	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	5401	0,02
38	SrO	K	59667	0,04
40	ZrO <sub>2</sub>	K	100842	0,06
82	PbO	L	7643	0,02

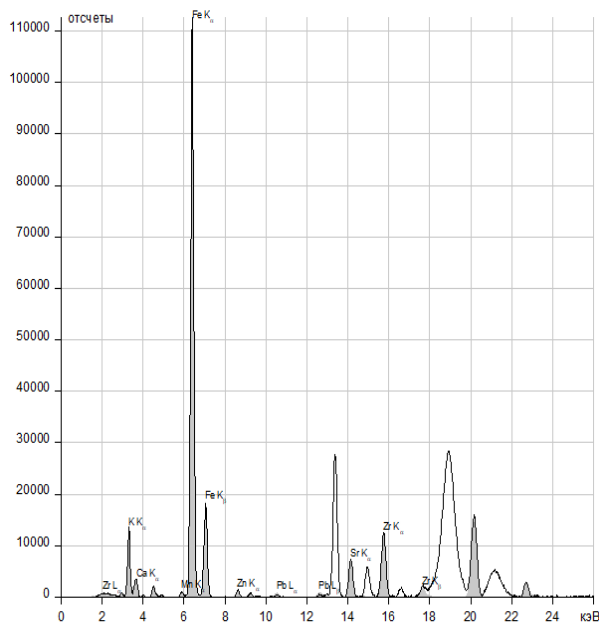


Рисунок 2.1 – Спектр флуоресценції важких елементів (без продувки гелієм) зразка Щ1

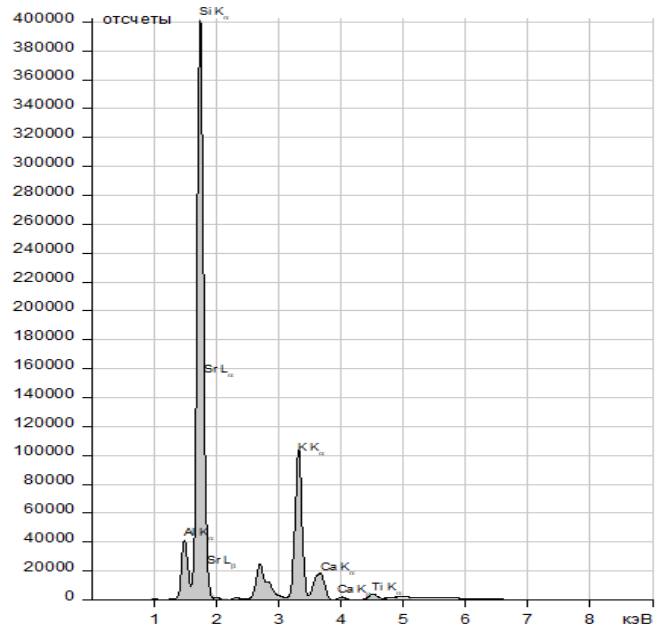


Рисунок 2.2 – Спектр флуоресценції легких елементів (з продувкою гелієм) зразка Щ1

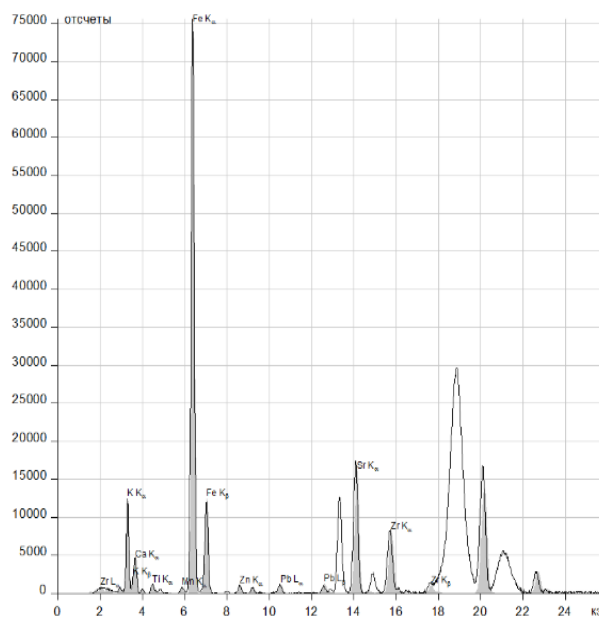


Рисунок 2.3 – Спектр флуоресценції важких елементів (без продувки гелієм) зразка Щ2

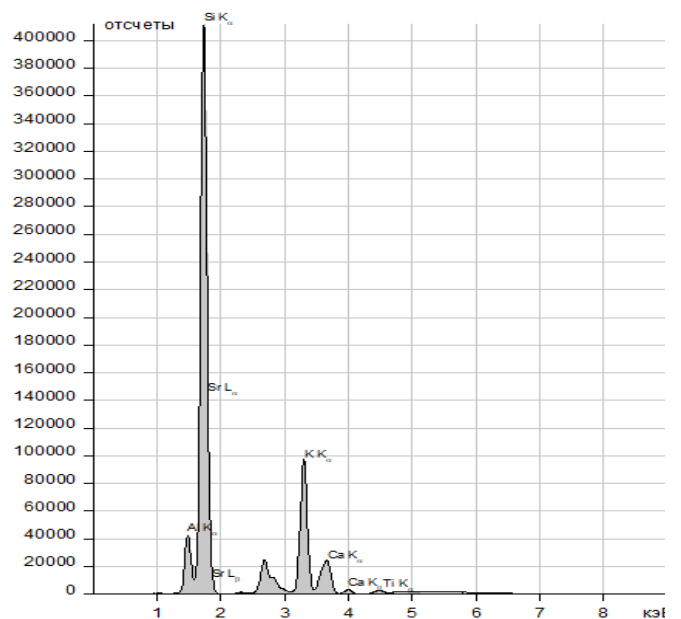


Рисунок 2.4 - Спектр флуоресценції легких елементів (із продувкою гелієм) зразка Щ2

Підбір складу асфальтобетону АСГ Др. Щ.А.НП. І. згідно  
ДСТУ Б.В.2.7-119-2011

Назва матеріалу	Вміст матеріалу в асфальтобетоні, %
Щебінь фр. 15-20 мм	6,0
Щебінь фр. 10-15 мм	15,0
Щебневий відсів 5-10 мм	24,0
Щебневий відсів 0-5 мм	45,0
Мінеральний порошок	10,0
<b>Сумарна кількість, %</b>	<b>100,0</b>
Бітум (у відсотках за масою понад 100% мін. скл.)	5,5



Рисунок 2.5 - Гранулометрична крива щебеню 15-20

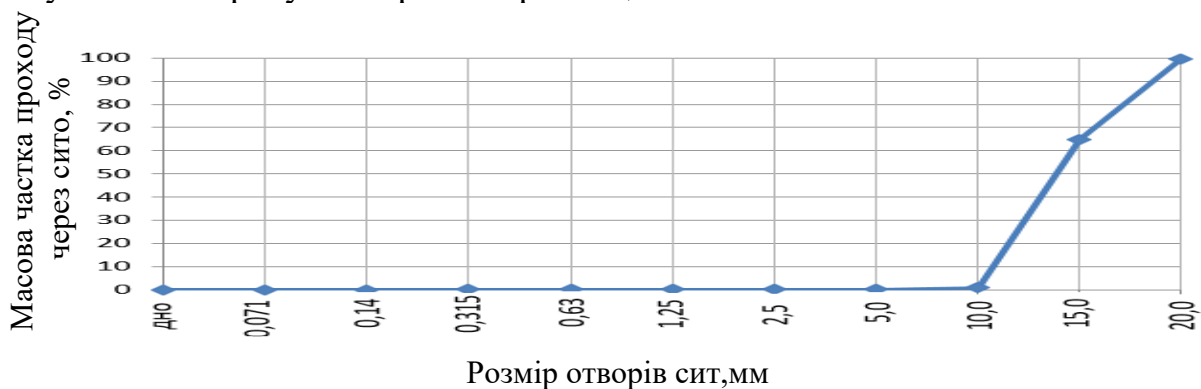


Рисунок 2.6 - Гранулометрична крива щебеню 10-15



Рисунок 2.7 - Гранулометрична крива щебеню 5-10

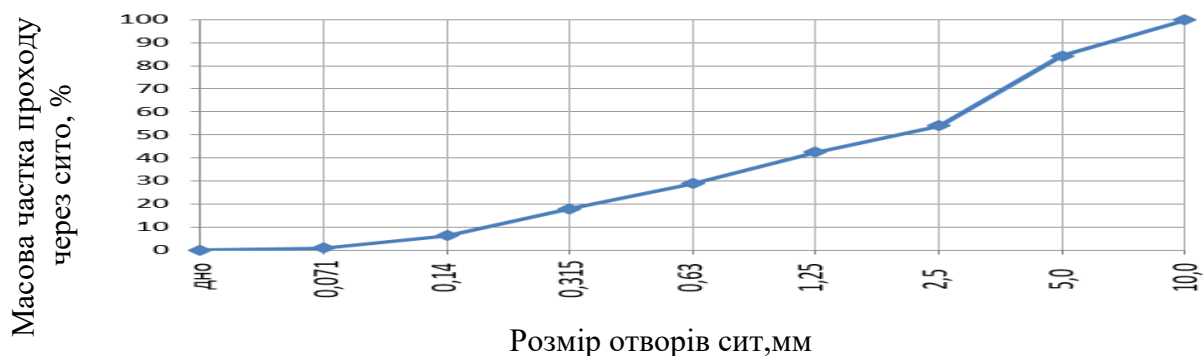


Рисунок 2.8 - Гранулометрична крива щебеню 0-5

Таблиця 2.6

### Зерновий склад мінерального порошку

Діаметр отвору сит	Залишок частинок на ситі, % мас.						Σ
	1,25	0,63	0,315	0,14	0,071	<0,071	
Мінеральний порошок	0	0,1	1,2	4,7	12,9	81.1	100

## 2.2. Методики проведення експериментів

### 2.2.1. Епоксидування ріпакової олії.

В круглдонну тригорлу колбу об'ємом 3 л, обладнану мішалкою, термометром і крапельною лійкою, занурену у водяну баню (рис. 2.9.), поміщали наважку ріпакової олії. Олію нагрівали до температури 70 °С. До нагрітої олії додавали суміш пероксиду водню та мурашиної кислоти. Суміш пероксиду водню з мурашиною кислотою додавали так, щоб температура реакційної маси дорівнювала 66-70 °С. Час подавання суміші 2 год. Після повного подавання суміші пероксид водню – мурашина кислота, реакційну масу витримували при



перемішуванні ще 2-3 год. Частота обертання мішалки 450-600 об/хв. Далі реакційну масу переливали в ділильну лійку, після відстоювання одержану епоксидовану рослинну олію відділяли від водної фази і залишків кислоти. Потім промивали водою декілька разів до нейтрального рН (співвідношення органічний шар : вода = 1:1). Кубовий залишок блідо-жовтого кольору аналізували на вміст кислот, вміст епоксидного кисню та кількість ненасичених зв'язків[120].

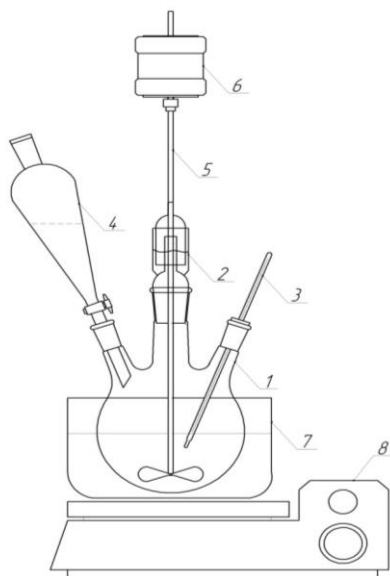


Рис. 2.9. Схема лабораторної установки для епоксидування ріпакової олії:

1 – колба; 2 – гідролічний затвор; 3 – термометр; 4 – лійка для прикапування; 5, 6 – пристрій для перемішування з електродвигуном; 7 – водяна баня; 8 – електронагрівач

### 2.2.3. Приготування композиції для модифікування бітуму.

Проводили дослідження за допомогою лабораторної установки (рис. 2.10.)

Процес модифікації бітуму вели додаванням добавки при перемішуванні в термостатованому реакторі в такій послідовності: Після епоксидування готовий ERO перемішували з ініціатором і готову композицію BERO додали до розігрітого бітуму. Суміш витримували при перемішуванні у термостатованій

бані 1-5 год. Для одержання залежностей властивостей модифікованого бітуму від концентрації модифікуючої суміші, ініціаторів, температури і часу процесу модифікації ці параметри почергово змінювали і аналізували одержаний модифікований бітум за їх фізико-механічними показниками.

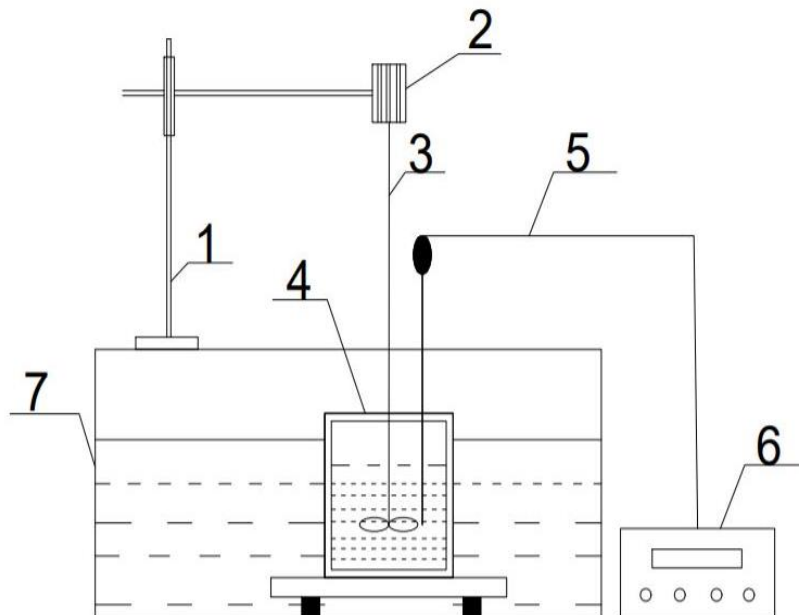


Рис. 2.10. Лабораторна установка для одержання бітумних композицій:

*1 – штатив; 2 – двигун; 3 – мішалка; 4 – металевий реактор;  
5 – термопара; 6 – терморегулятор; 7 – термостат.*

#### **2.2.4. Дія ультразвуку на процес модифікації бітумів.**

Дослідження процесу модифікації дорожніх бітумів епоксидними сполуками рослинного походження проводили на лабораторній установці, схема якої наведена на рис.2.11.

У ході процесу бітум перемішували з ініціатором та BERO. Готову суміш витримували при дії ультразвуку у термостатованій бані протягом різного часу. Температуру процесу і час підбирали дослідним шляхом. Для одержання залежностей властивостей модифікованого бітуму від впливу ультразвуку, температури і часу процесу модифікації ці параметри змінювали. Далі аналізували одержаний модифікований бітум за його фізико-механічними показниками.

В дослідженнях використовували генератор УЗ коливань УЗДН-2Т, номінальна потужність УЗ випромінювання становила 100 Вт, а частота коливань – 22 кГц.

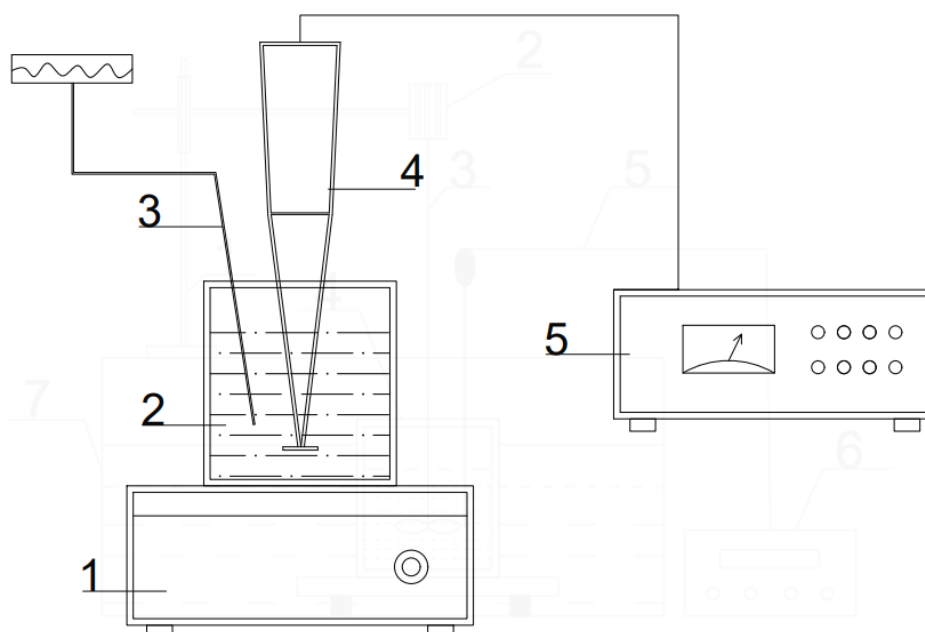


Рис. 2.11 – Схема лабораторної установки для дослідження дії УЗ на процес модифікації дорожніх бітумів.

*1 – електрична плита, 2 – реактор, 3 – термомпара з регулятором, 4 – магнітостріктор, 5 – електронний блок управління УЗ.*

### **2.3. Методики проведення аналізів**

Бромне число ріпакової олії та епоксиду ріпакової олії визначали за стандартною методикою [121].

Кислотне число ріпакової олії та епоксиду ріпакової олії визначали за стандартною методикою [122].

Епоксидне число ріпакової олії та епоксиду ріпакової олії визначали за стандартною методикою [121].

#### **2.3.1 Визначення якісних показників бітумів**

Нижче перераховано базові характеристики нафтових бітумів.

Головними характеристиками бітумів є:

- пенетрація;
- температура розм'якшення;
- розтяжність (дуктильність);
- зчеплення з матеріалом (склом та каменем);
- температура крихкості.

**Пенетрація при 25 °С.** Основним методом класифікації бітуму в європейській системі стандартизації є пенетрація при 25 °С. Випробування включає визначення консистенції бітуму, вираженого як відстань, на яку стандартизована сталева голка вертикально проникає у зразок бітуму при певній температурі. Навантаження голки 100 г, а час проникнення дорівнює 5 с. Одиниця проникнення становить [0,1 мм], що відповідає глибині проникнення голки в пробу бітуму. Інтерпретація результатів проста: наприклад ми знаємо, що бітум із пенетрацією 200 [0,1 мм] є більш м'яким ніж бітум із пенетрацією 100 [0,1 мм], оскільки в першому випадку глибина проникнення голки становить 20 мм, тоді як в останньому вона становить 10 мм. Загалом, чим більша пенетрація, тим м'якший бітум. Випробування можна проводити при різних температурах, хоча для класифікації бітуму прийнято 25 °С. Випробування пенетрації проводиться згідно *ДСТУ EN 1426 “Бітум та бітумні в'язучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації)”* [123]

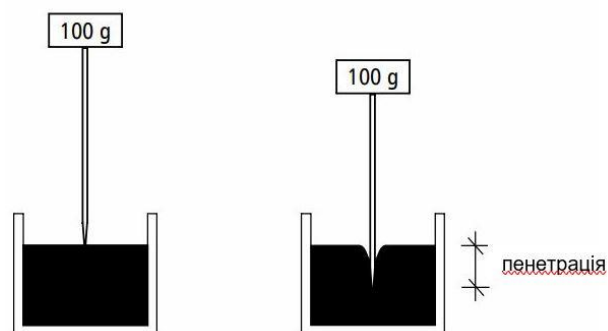


Рис. 2.12. Принцип випробування пенетрації

**Температура розм'якшення (КіК).** Метод визначає властивості бітуму при підвищених робочих температурах і є приблизною верхньою температурною межею його застосування.

Випробування температури розм'якшення бітуму зазвичай проводять методом кільця та кульки (КіК).

Два зразки бітуму, поміщені в металеві кільця, контрольовано нагрівають у рідині (дистильована вода для очікуваного КіК від 28 до 80 °С, гліцерин для КіК від 80 до 150 °С), поміщені у скляний стакан, на кожному кільці з бітумом всатновлюють сталеву кульку. Температура розм'якшення приймається як середня температура при якій обидва бітумні зразки розм'якшуються до такої міри, що кожна кулька долає опір бітуму і проходить відстань  $25,0 \text{ мм} \pm 0,4 \text{ мм}$ . Результат випробування температури розм'якшення виражається в (° С).

Випробування точки розм'якшення КіК (кільце та куля) проводиться відповідно до *EN 1427 Bitumen and bituminous binders. Determination of the softening point. Ring and Ball method.* [124]

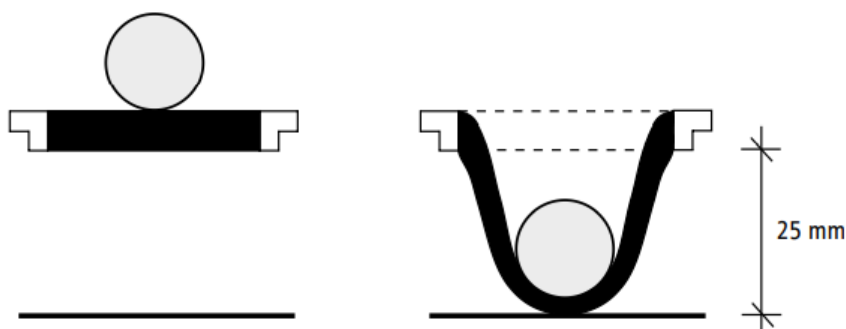


Рис. 2.13. Принцип випробування температури розм'якшення

**Крихкість за Фраасом.** Крихкість визначає низькотемпературні властивості бітуму і являє собою приблизну нижню межу в'язкопружної консистенції. Випробування крихкості проводять згідно з *PN-EN 12593 Бітум та бітумні в'язучі речовини. Визначення температури крихкості за методом Фрааса.* [125] Тест, запропонований А. Фраасом, передбачає визначення температури при якому бітумний шар товщиною 0,5 мм руйнується при нанесенні на тонку сталеву пластину розміром 20x41 мм. Зразок бітуму

поміщають у випробувальний апарат і піддають циклічному, механічному згинанню та розгинанню.

Вигин відбувається кожен 1 градус, тоді як температура повітря навколо зразка постійно знижується зі швидкістю 1 градус/хв. Бітумний зразок досліджують після кожного згинання плити та реєструють будь-які зміни (тріщини). Тест закінчується, коли спостерігається перша видима тріщина зразка. Результат точки розбиття Фрааса виражається в [° C].

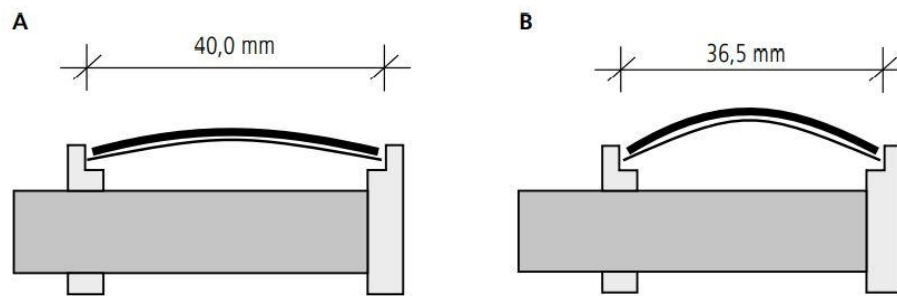


Рис. 2.14. Принцип випробування крихкості за Фраасом, А) пластина з бітумом до згинання, В) пластина з бітумом після згинання

**Дуктильність** бітумів та бітумних композицій визначали за стандартизованою методикою [126].

Дуктильність бітуму характеризується відстанню, на яку його можна витягнути в нитку до розриву. Цей показник якоюсь мірою характеризує також липкість бітуму і пов'язаний з природою його компонентів. Дорожні нафтові бітуми мають високу дуктильність (більше 45 см). Підвищення дуктильності бітумів не завжди веде до поліпшення їх властивостей. Також не можна оцінити якість дорожніх бітумів тільки за показником розтягу, оскільки умови випробування (швидкість розтягнення 5 см/хв) відрізняються від реальних умов роботи бітуму в дорожньому покритті.

Оскільки дуктильність використовуваних модифікованих нами бітумів є більшою ніж 1 м, для об'єктивної оцінки показника було використано дуктилометр довжиною 1,5 м.

**Показник зчеплення з поверхнею скла і кам'яних матеріалів** для бітумів та бітумних композицій визначали згідно з [127].

Цей стандарт установлює метод визначення зчеплюваності бітумів та бітумних в'язучих з поверхнею скла та кам'яних матеріалів.

Суть методу полягає у визначенні здатності бітумного в'язучого, попередньо нанесеного на поверхню скла або кам'яного матеріалу, протистояти відшарувальній дії води та визначається у відсотках площі, що залишилась вкритою бітумним в'язучим після випробування.

Обробку отриманих результатів виконували з допомогою програми Adobe Photoshop CS6, яка з високою точністю дозволяє визначити відсоток заповнення бітуму.

**Адгезія бітуму до мінеральних заповнювачів.** Адгезія - це утворення зв'язку між поверхневими шарами двох тіл (твердих чи рідких), які з'єднані між собою. Хороша адгезія бітуму до поверхні заповнювача є одним із факторів довговічності дорожніх покриттів. До факторів, що впливають на адгезію, належать: вологість, запилення, поверхня зерна, рН (вміст діоксиду кремнію), фізико-хімічні властивості бітуму.

Поряд із згаданими вище факторами, передумовою хорошої адгезії є відповідна в'язкість бітуму. Він повинен бути достатньо рідким для покриття заповнювача. Адгезію бітуму до заповнювача можна перевірити за допомогою бітумних сумішей згідно *ДСТУ EN 12697-11 Бітумомінеральні суміші. Методи випробувань гарячих асфальтобетонних сумішей. Частина 11. Визначення зчеплюваності між мінеральним матеріалом і бітумом* [127].

Цей стандарт встановлює методи визначення зчеплюваності між заповнювачем і бітумом та її впливу на схильність бітуму до відшарування від заповнювача.

Схильність до відшарування бітуму, що визначається цими методами, є непрямою оцінкою міцності зчеплюваності в'язучого з різними заповнювачами або різних в'язучих з певним заповнювачем

Відповідно до стандарту спорідненість між заповнювачем та бітумом визначається як візуально визначена швидкість бітумного покриття зерен бітумним в'язучим:

- змішування води у пляшках протягом певного часу (RBT) (спосіб А),
- занурення у воду на 48 годин (спосіб Б),
- використання кислот і розчину фенолфталеїну в якості маркера, і кип'ятіння у воді протягом 10 хвилин (спосіб С).

Для випробування використовується заповнювач відповідної фракції. Заповнений матеріал промивають, сушать і змішують із в'язким до отримання однорідного покриття. Процедури випробувань, залежно від методу, визначені стандартом.

За методом обертання в плящі сумісність визначається візуальною оцінкою ступеня покриття бітумом неущільнених частинок мінеральних заповнювачів, з асфальтобетонним покриттям, після механічного перемішування у воді і обробленим в'язким мінеральних заповнювачів.

**Показник «зчеплення зі щебенем»** для бітумів та бітумних композицій визначали згідно з [128]

Для визначення показника зчеплення бітумів зі щебенем використовували два типи кам'яного матеріалу:

1) щебінь із природного каменю, фр. 5-20 мм, фр. 20-40 мм, відібраний на ТОВ «Новоград-Волинський каменедробильний завод»;

2) щебінь гранітний щільний із природного каменю вивержених гірських порід, фр. 5-20 мм, фр. 20-40 мм, відібраний на ТОВ «Мокрянський кам'яний кар'єр №3».

Елементний та оксидний склад кам'яного матеріалу наведено в табл. 2.3-2.7. та на рис. 2.1-2.4.

**Індекс penetрації бітумів** для бітумів та бітумних композицій визначали за формулою 2.1 в залежності від їхньої температури розм'якшеності та глибини проникнення голки (пенетрації) відповідно до [129];

$$ІП = \frac{20 \cdot T_{розм.} + 500 \cdot \lg\Pi_{25} - 1952}{T_{розм.} - 50 \cdot \lg\Pi_{25} + 120}, \quad (2.1)$$

де ІП – індекс penetрації;



$T_{\text{розм.}}$  – температура розм'якшення, °C;

$P_{25}$  – пенетрація,  $\text{m} \cdot 10^{-4}$  (0,1 мм).

### **Старіння бітумів RTFOT (Rolling Thin Film Oven)**

Найінтенсивніше процеси старіння бітуму відбуваються при змішуванні бітуму з гарячим наповнювачем. Температура в той час є найвища, а шар бітуму не дуже тонкий. За цих обставин випаровування легких фракцій та окислення бітуму є найшвидшим та найбільш інтенсивним, і бітум швидко твердне (старіє). Процес називають короткочасним старінням.

При старінні бітуму (його жорсткість збільшується) в результаті, серед іншого:

- пенетрація падає,
- температура розм'якшення збільшується,
- в'язкість збільшується.

Одним з найбільш часто використовуваних методів короткочасного старіння є RTFOT (Тест на рухому тонкоплівкову піч) проводиться згідно з PN-EN 12607-1 Бітум та бітумні в'язучі речовини. Визначення опору до затвердіння під впливом тепла і повітря. Частина 1: Метод RTFOT. Він передбачає піддавання тонкого шару бітумного в'язучого гарячому повітрю, що обтікає його протягом певного періоду часу.

Зразки бітуму, поміщені в попередньо зважені скляні ємності, встановлюються в спеціальній обертовий диск всередині сушарки для випробування RTFOT при температурі 163 ° C з продуванням повітря. Через певний час зразки в скляних контейнерах виймають із сушарки та охолоджують до температури навколишнього середовища. Таким чином, контейнери пройшли короткотермінове випробування на імітацію старіння і можуть бути використані для подальших випробувань

**Груповий хімічний склад** бітумів визначали методом Маркуссона [130].

**Спектральні дослідження.** Для отримання ІЧ-спектрів зразків бітумів в діапазоні  $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$  використовували ІЧ-спектрофотометр моделі Thermo

Scientific™ NICOLET™ 6700 FT-IR. Програмне забезпечення OMNIC™ Professional 7.

ІЧ-спектрофотометр обладнаний блоком Smart Orbit для однопроменевого відбивання, до складу якого входить робочий кристал, виготовлений з алмазу та поворотна башта для розтискання проби до стану тонкої плівки. Дискретність спектрів за хвильовим числом складає  $0,48 \text{ см}^{-1}$ .

### **2.3.2. Методика приготування асфальтобетонних сумішей**

Для досліджень використовували щільний дрібнозернистий асфальтобетон, характеристики якого наведено в таблицях 2.8-2.12 та на рис. 2.5-2.8.

Приготування бітуму, модифікованого BERO, в кількості 3% мас. здійснювали за температури  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 60 хвилин у лабораторному реакторі з мішалкою. Методика детально описана в п 2.2.3.

Готували асфальтобетонні суміші в лабораторних умовах. Спочатку бітум обезводнювали, а мінеральні матеріали висушували.

Мінеральні матеріали у заданих кількостях за складом зважували, нагрівали, періодично помішуючи, до температури  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  і додавали до бітуму.

Суміші бітуму з мінеральною складовою перемішували у лабораторному змішувачі до рівномірного об'єднання усіх складників. Час перемішування, встановлювали досліdnим шляхом, і перемішували до моменту коли всі мінеральні зерна рівномірно будуть покриті бітумом, а в готовій суміші відсутні згустки. Далі формували зразки циліндричної форми з асфальтобетонної суміші

### **Формування зразків асфальтобетонних сумішей**

Фізико-механічні властивості асфальтобетону визначали на зразках, отриманих ущільненням суміші в сталевих формах.

## Приготування зразків

Ущільнення зразків асфальтобетону здійснювали пресуванням під тиском  $(40,0 \pm 0,5)$  МПа у нагрітих формах на гідравлічному пресі. Під час ущільнення було забезпечено двобічне прикладення навантаження.



Рисунок 2.15. Зразки асфальтобетону для випробувань

Тиск на суміш, що ущільнюється, складала 40 МПа протягом 5-10 с, через  $(3,0 \pm 0,1)$  хв навантаження знімали, а зразок виймали з форми вижимним пристроєм і визначали його фізико-механічні властивості.

Всі випробування зразків асфальтобетонів проводили згідно з ДСТУ Б В.2.7-89-99

**Визначення гранулометричного складу щебеню** проводили просіванням крізь набір сит, з попереднім промиванням і висушуванням.

Залишок на кожному ситі зважували і визначали частинні залишки на ситах у відсотках відносно до маси наважки, що просівалась, округлені до першого знаку після коми.

**Визначення середньої густини зразків бітуму з асфальтобенною сумішшю**

Метод полягає у визначенні середньої густини зразків, що виготовлені в лабораторії з урахуванням пор гідростатичним зважуванням

*Проведення випробування*

Зразки зважували на повітрі. Потім зразки із сумішей занурювали на 30 хв у посудину з водою, яка має температуру  $20\pm 2$  °С, так, щоб рівень води у посудині був вищим від поверхні зразків не менше ніж на 20 мм, після чого зразки зважували у воді, слідкуючи за тим, щоб на зразках не було бульбашок повітря. Після зважування у воді зразки обтирали м'якою тканиною і повторно зважували на повітрі.

#### *Обробка результатів випробування*

Середню густину зразка із суміші ( $\rho_m$ , г/см<sup>3</sup>), обчислювали за формулою:

$$\rho_m = \frac{g\rho^6}{g_2 - g_1} \quad (2.2)$$

де  $g$ - маса зразка, зваженого на повітрі, г;

$\rho^6$  - густина води (1 г/см<sup>3</sup>);

$g_1$  - маса зразка, який зважений у воді, г;

$g_2$  - маса зразка, який витриманий протягом 30 хв у воді і вдруге зважений на повітрі, г.

За результат визначення середньої густини приймали, округлене до другого знаку після коми середньоарифметичне значення результатів визначення середньої густини чотирьох зразків.

#### **Визначення водонасичення зразків асфальтобену**

Метод полягає у визначенні кількості води, яку поглинає зразок при заданому режимі насичення.

#### *Проведення випробувань*

Зразки, зважені на повітрі і у воді, поміщали у посудину з водою при температурі  $20\pm 2$  °С. Рівень води над зразками повинен бути не менше 3 см.

Потім посудину із зразками встановлювали у вакуумну установку, де створювали і підтримували тиск не більше 2000 Па (15 мм. рт.ст.) протягом 1 год. Потім тиск доводили до атмосферного і витримували зразки у тій самій

посудині з водою при температурі  $20 \pm 2$  °С протягом 30 хв. Після цього зразки зважували у воді, обтирали м'якою тканиною і зважували на повітрі.

### *Обробка результатів випробування*

Водонасичення зразка  $W$  (%), обчислювали за формулою:

$$W = \frac{g_5 - g}{g_2 - g_1} 100 \quad (2.3)$$

де  $g$  - маса зразка, зваженого на повітрі, г;

$g_1$  - маса зразка, зваженого у воді, г;

$g_2$  - маса зразка, витриманого протягом 30 хв у воді і зваженого на повітрі, г;

$g_5$  - маса насиченого водою зразка у вакуумній установці, зваженого на повітрі, г.

За результат визначення водонасичення приймали, округлене до першого знака після коми, середньоарифметичне значення чотирьох визначень.



Рис. 2.16. Фото обладнання для проведення випробування міцності зразків з асфальтобетонних сумішей

**Границю міцності при стисканні зразків асфальтобетонної суміші** визначали на пресах при швидкості руху плити преса  $(3,0 \pm 0,3)$  мм/хв.

Зразок встановлювали у центрі нижньої плити преса, потім опускали верхню плиту і зупиняли її вище від рівня поверхні зразка на 1,5-2 мм. Після цього вмикали електродвигун преса і починали навантажувати зразок. Випробування проводили згідно з ДСТУ Б В.2.7-89-99, на високоточному, комп'ютеризованому обладнанні (рис.2.15).

#### *Обробка результатів випробування*

Границю міцності при стисканні ( $R_{cm}$ , МПа), обчислювали за формулою:

$$R_{cm} = \frac{P}{F} 10^{-2} \quad (2.4)$$

де  $P$  - руйнівне навантаження, Н;

$F$  - початкова площа поперечного перерізу зразка, см<sup>2</sup>;

$10^{-2}$  - коефіцієнт перерахунку у МПа.

За результат визначення приймали округлене, до першого знака після коми, середньоарифметичне значення випробувань чотирьох зразків.

## **2.4. Оптимізація процесу модифікування**

Для дослідження різних факторів (температура, концентрація вихідних реагентів, тривалість процесу та ін.) на функцію відгуку процесу (температура розм'якшення, адгезія та ін.) використовують планування та оптимізацію експерименту. Моделювання базувалось на залежності адгезії та penetрації від кількості ініціатора доданого до BERO.

Температура розм'якшення, як функція відгуку не розглядалась, через незначний інтервал значень. Але для оптимізації вона буде обмеженням, якого треба дотриматись.

Так само час та температура будуть економічними обмеженнями при проведення оптимізації. Оптимізацію процесу модифікування проводили, розв'язуючи рівняння з метою одержання максимального (мінімального) значень функції відгуку.

## Розділ 3

### ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКАЦІЇ БІТУМІВ

#### ЕПОКСИДОМ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ

Одержана епоксидована ріпакова олія в композиції з ініціаторами використана як модифікатор дорожніх бітумів. В даному розділі приведено результати вивчення впливу умов і способу модифікації на якісні характеристики модифікованих дорожніх бітумів.

#### 3.1. Отримання епоксиду ріпакової олії для модифікування бітумів

Для модифікування нафтових бітумів нами було одержано епоксид ріпакової олії за стандартною методикою, яка описана в підрозділі 2.2.1. Епоксидування ріпакової олії здійснювали за методикою описаною в попередніх роботах згідно [119, 120].

Для синтезу використали ріпакову олію, без додаткового очищення, як дешевий і доступний продукт, адже вона може скласти конкуренцію багатьом маслам і тваринним жирам, досить швидко розкладається у землі (за 7 діб на 95%), у цей же час як мінеральні - лише на 16%, а також не створює небезпеки для ґрунтів і водойм. Також варто зазначити, що ріпак, згідно з даними [131] має рівень рентабельності 205%, що перевищує рентабельність соняшника і сої.

Таблиця 3.1.

Харктеристики ріпакової олії до і після епоксидування

	ЕЧ (епоксидне число) %	КЧ (кислотне число) г КОН/100г	БЧ (бромне число) г Br/100г
Ріпакова олія	0,28	0,51	80,4
Епоксидована ріпакова олія	6,73	0,44	1,8



### 3.2. Модифікування бітумів епоксидом ріпакової олії (ERO) і способи покращення його технологічних параметрів

Тут одержана епоксидована ріпакова олія використана як модифікатор дорожніх бітумів. В роботі [120] показано, що модифікація дорожніх бітумів з допомогою ERO веде до зміни властивостей модифікованого бітуму, таких як температура розм'якшення, адгезія, пенетрація, дуктильність, та ін. В роботі було обрано оптимальні умови модифікації бітумів епоксидом ріпакової олії. Зокрема час модифікації склав 5-6 год, температура проведення процесу 180-190°C, а вміст добавки 1-3%мас. рис 3.1-3.2

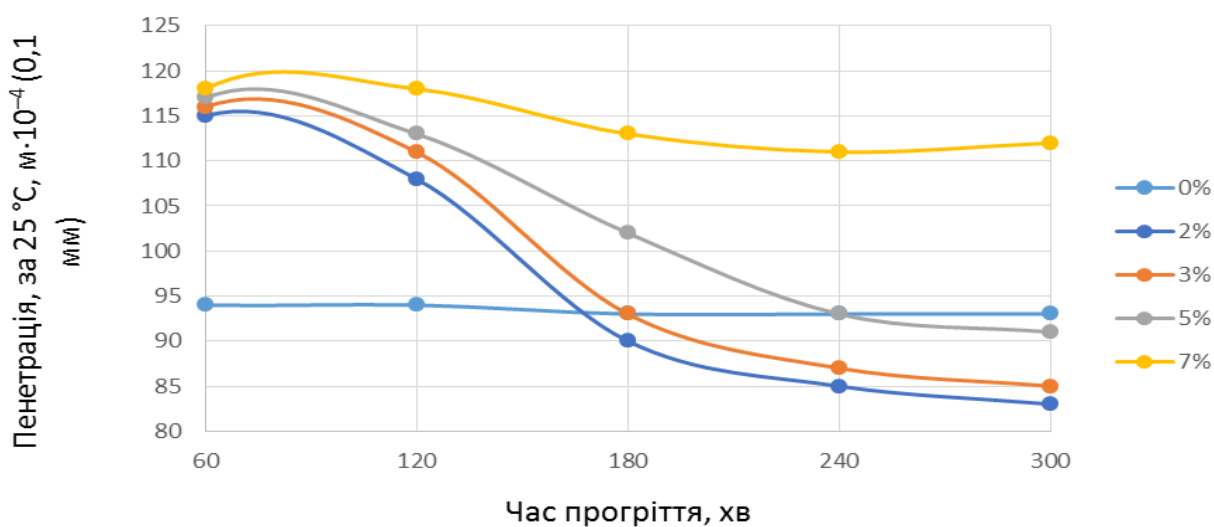


Рис 3.1 Залежність пенетрації бітуму від вмісту ERO і часу модифікації

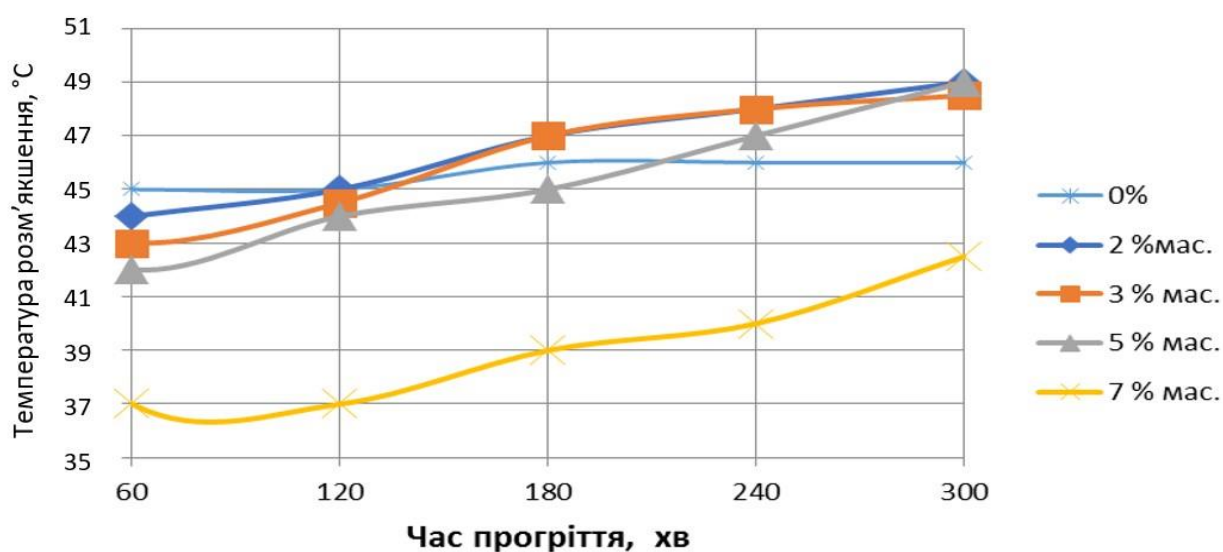


Рис 3.2 Залежність температури розм'якшення бітуму від вмісту ERO і часу модифікації.

### 3.2.1. Хімічний метод інтенсифікації процесу модифікації бітумів епоксидом ріпакової олії

Всі одержані результати якісних характеристик модифікованих бітумів були досягнуті при високих температурах 180-190 °С і тривалості модифікації, понад 5 год. Оскільки такі технологічні параметри є досить затратним і непрактичним було прийнято рішення знайти шляхи покращення технологічних параметрів модифікування бітуму епоксидом ріпакової олії. З аналізу літературних джерел [132] і уявлення про епоксидні сполуки, нами було запропоновано оптимізувати технологію, додаванням ініціаторів за наступною схемою (рисунок 3.3.), що має інтенсифікувати процеси модифікування епоксискладової в бітумі при нижчих температурах.

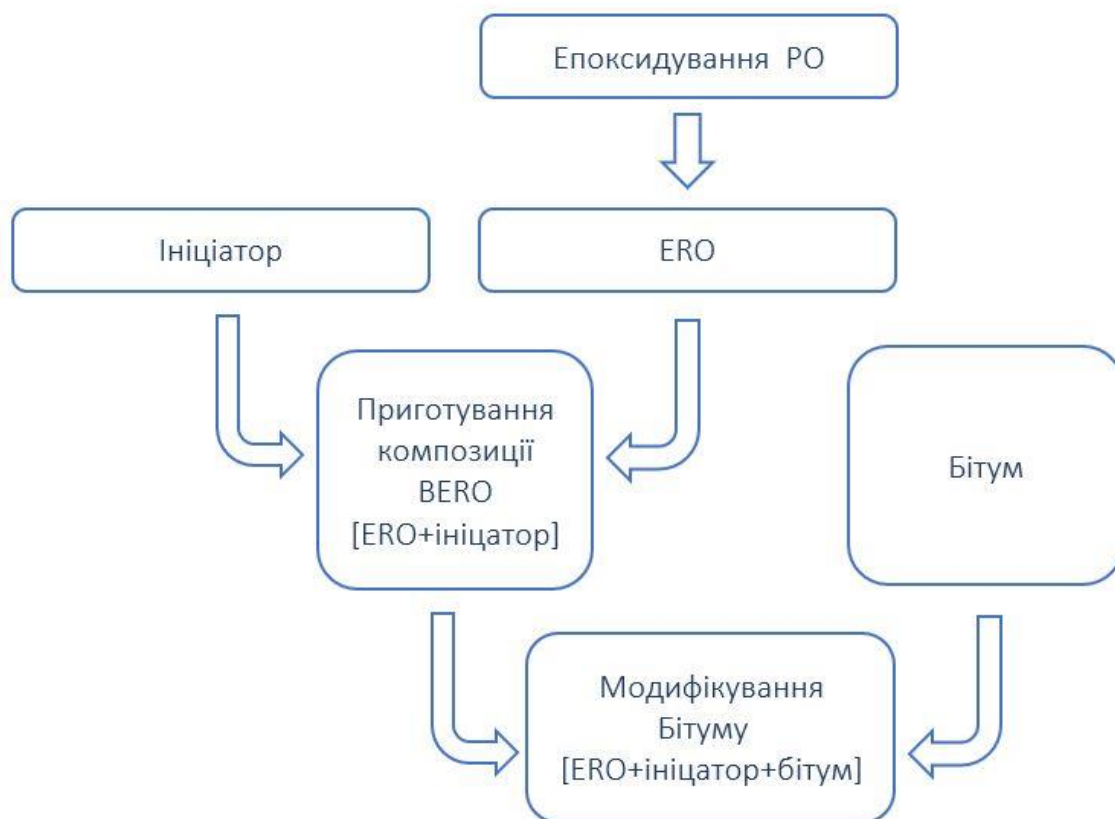


Рисунок 3.3. Схема модифікування бітуму епоксидом ріпаковї олії в присутності ініціаторів (затверджувачів)

Для початку важливо було визначити вплив композиції ініціаторів з ERO (BERO) на процес модифікації бітуму. Умови дослідження наведено в табл. 3.2.

## Умови модифікування бітумів

Параметр	Значення
Температура модифікування, °С	180
Тривалість модифікування, хв.	300
Кількість модифікатора, % мас.	3,0

Згідно з запропонованою схемою модифікування (рис.3.3) змішували ERO із ініціаторами у співвідношенні 1:0,1 / [ERO:ініціатор]. В якості ініціаторів використали: поліетиленполіамін (PEPA), малеїновий ангідрид (MA), мурашину кислоту (FA) і адипінову кислоту (AA), далі використовували дану композицію для модифікування бітуму.

Для експериментів використали термостатований реактор з лопатевою мішалкою, в якому до нагрітого бітуму додавали композицію ERO з ініціатором. Випробування модифікованих зразків бітуму оцінювали за такими показниками: пенетрація, температура розм'якшення, дуктильність та адгезія до скла [123-130]. Бітум БНД 70/100. Результати модифікації наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3.

## Фізико-механічні показники модифікованого бітуму

Бітум 70/100	Температура розм'якшення, °С	Пенетрація при 25°С, $m \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	Дуктильність при 25°С, $m \cdot 10^{-2}$ (см)	Адгезія до скла, %
-	46	70	>100	33
+3% [ERO]	48	68	>100	38
+3% [ERO + AA]	47	66	>100	65
+3% [ERO + FA]	46	95	>100	35
+3% [ERO + MA]	49	85	>100	55
+3% [ERO + PEPA]	47	95	>100	95

Як видно з таблиці результатів досліджень, композиція ERO з ініціатором дозволяє досягнути певних змін фізико-механічних властивостей дорожнього бітуму, що дає можливість продовжувати експерименти по модифікації бітумів з допомогою BERO. Варто також дослідити детальніше умови модифікації.

Використання ініціаторів в композиції з ERO позитивно впливає на фізико-механічні властивості модифікованого бітуму, а також дозволяє змінити умови проведення модифікації. Але, цей вплив також залежить і від інших параметрів, таких як температура модифікації, вид ініціатора, його вміст в композиції з ERO, а також і тривалість проведення процесу модифікування бітуму. Так, вже за перші дві години модифікування показник адгезії модифікованого бітуму зростає з 33% до 95% у випадку композиції поліетиленполіаміну з ERO, при додаванні до ERO адипінової кислоти адгезія бітуму зростає до 65%. і є практично незмінною при використанні інших ініціаторів. За допомогою використання композиції ERO з ініціаторами можна дещо впливати на такі важливі показники, як температура розм'якшення та penetрація. Беручи до уваги негативні результати з використанням мурашиної кислоти в ролі ініціатора, було прийнято рішення виключити даний ініціатор в наступних дослідженнях. Варто звернути увагу на час модифікації 2 год, оскільки без використання ініціаторів, цей час складає > 5 год незалежно від вмісту ERO [118].

Випробування бітуму модифікованого композицією BERO з МА провели повторно через 5 діб після проведення модифікування. Цікаво, що значення фізико-механічних властивостей дещо змінилися у порівнянні з значеннями фізико-механічних властивостей модифікованого бітуму, випробуваного відразу після модифікування (температура розм'якшення: + 3°C, penetрація:  $- 5 \text{ м} \cdot 10^{-4}$ ). В цілому бітум став твердішим, що можна пояснити реакціями зшивання і полімеризації в бітумі з епоксидом рослинної олії після завершення процесу модифікування, оскільки відомо що епоксидні сполуки мають час тужавіння 1-5 год і повністю полімеризуються не раніше, ніж через 24 год від початку реакції [133].

### **3.2.2. Фізичний метод інтенсифікації процесу модифікації бітумів епоксидом ріпакової олії**

У якості фізичних методів інтенсифікації процесів модифікації ми використали ультразвукову кавітацію (УЗ).

Нами було вивчено вплив ультразвукових коливань (ультразвукової кавітації) на прискорення процесу модифікації бітуму БНД епоксидом ріпакової олії, так як в літературі описано позитивний вплив ультразвуку на бітуми [134].

В ході дослідження поєднували композицію BERO з бітумом і піддавали суміш дії ультразвуком. Також було вивчено дію УЗ на вихідний бітум і бітум у композиції з ERO без ініціаторів. Було вивчено вплив УЗ на фізико-механічні властивості бітумних композицій. Вміст ініціаторів в композиції BERO складав 3 % мас. Вміст ініціаторів в композиції ERO 15 % мас. Температура 160 °С. Час дії УЗ змінювали від 5 хв до 60 хв. Результати модифікації бітуму наведено у табл. 3.4-3.8.

Таблиця 3.4.

Вплив УЗ на властивості бітуму БНД 70/100.

Час дії УЗ, хв	Температура розм'якшення, °С	Пенетрація при 25°С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	Адгезія до каменю, бали
5	46	68	2,5
10	48	65	3
15	48	66	3
30	47	66	3
45	46	67	2,5
60	46	67	2,5

Таблиця 3.5.

Вплив УЗ на властивості бітуму БНД 70/100+3% ERO.

Час дії УЗ, хв	Температура розм'якшення, °С	Пенетрація при 25°С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	Адгезія до каменю, бали
5	46	88	2,5
10	45	98	2,5
15	44	95	2,5
30	44	98	2,5
45	44	100	2,5
60	43	106	2,5

Таблиця 3.6.

Вплив УЗ на властивості бітуму БНД 70/100+3% (BERO+AA).

Час дії УЗ, хв	Температура розм'якшення, °С	Пенетрація при 25°С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	Адгезія до каменю, бали
5	45	78	2,5
10	45	78	2,5
15	46	77	2,5
30	45	75	2,5
45	45	75	2,5
60	45	74	2,5

Таблиця 3.7.

Вплив УЗ на властивості бітуму БНД 70/100+3% (BERO+MA).

Час дії УЗ, хв	Температура розм'якшення, °С	Пенетрація при 25°С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	Адгезія до каменю, бали
5	46	58	2,5
10	46	58	3
15	46	57	3,5
30	46	55	3
45	45	56	2,5
60	44	55	2,5

Таблиця 3.8.

Вплив УЗ на властивості бітуму БНД 70/100+3% (BERO+PEPA).

Час дії УЗ, хв	Температура розм'якшення, °С	Пенетрація при 25°С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	Адгезія до каменю, бали
5	46	78	4
10	46	78	4
15	46	77	4
30	46	75	4
45	46	76	4
60	46	76	4

З результатів видно, що якість модифікованого бітуму в присутності ультразвукових коливань практично не відрізняється від властивостей бітуму, модифікованого без використання ультразвуку. Помітно лише незначне

зростання якісних показників вихідного бітуму після обробки його УЗ. Це можна пояснити тим, що при утворенні кавітаційної порожнини всередині її утворюється понижений тиск, куди прямують у першу чергу молекули речовин із високою пружністю парів. Оскільки епоксид ріпакової олії та ініціатор мають значно нижчі температури кипіння і молекулярну масу, ніж бітум, то вони в першу чергу будуть присутні в кавітаційній порожнині. На стадії її заплескування всередині неї утворюється високий тиск і температури більше 3000К, що є достатнім для розкладу речовин на вільні радикали. Таким чином, у кавітаційній порожнині молекули епоксиду і ініціатора розкладаються швидше і не встигають прореагувати із бітумом.

Тому всі наші подальші експерименти проводили із хімічними ініціаторами без ультразвукової кавітації.

### **3.3. Визначення оптимальних умов модифікування бітумів епоксидом ріпакової олії в композиції з ініціаторами (BERO)**

Тут представлено дослідження щодо визначення оптимальних умов (співвідношення бітум/епоксид/ініціатор, температура, тривалість) процесу модифікування бітумів епоксидом ріпакової олії та одержання модифікованих дорожніх бітумів, що відповідають вимогам які ставляться модифікованих дорожніх бітумів та чинним нормативним документам.

#### **3.3.1. Вплив кількості модифікатора на властивості бітуму модифікованого BERO**

В ході дослідження поєднували композицію BERO з бітумом. Для встановлення оптимального вмісту ініціатора в композиції з ERO в дорожніх бітумах змінювали кількість ініціаторів у суміші BERO. Було вивчено вплив мольного співвідношення [EPO : ініціатор] на фізико-механічні властивості бітумних композицій (рис. 3.4-3.6). Вміст ініціаторів в композиції BERO змінювали від 1 до 20% мас. Вміст MA в композиції BERO було збільшено до 50 % [135]. Результати та умови експерименту наведені нижче.

Таблиця 3.9

### Умови проведення дослідження

Параметр	Значення
Температура модифікування, °С	160
Тривалість модифікування, хв.	120
Кількість модифікатора BERO, % мас.	3,0

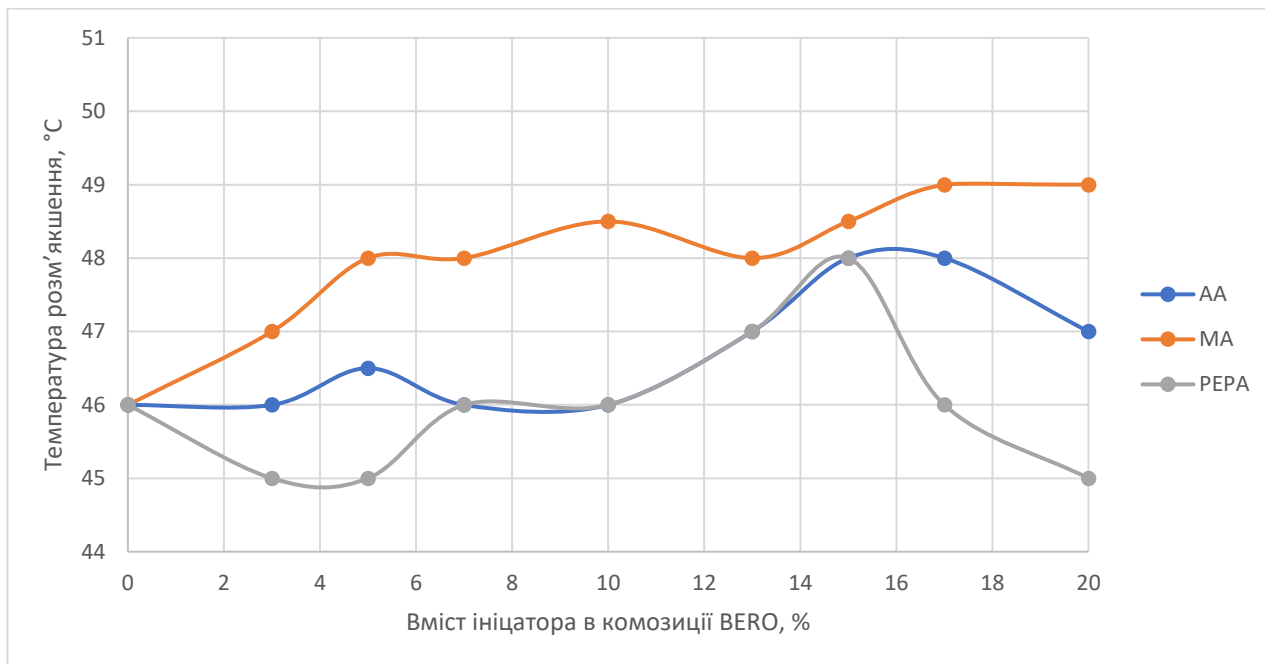


Рис. 3.4. Вплив кількості ініціатора в композиції BERO на температуру розм'якшення модифікованого бітуму

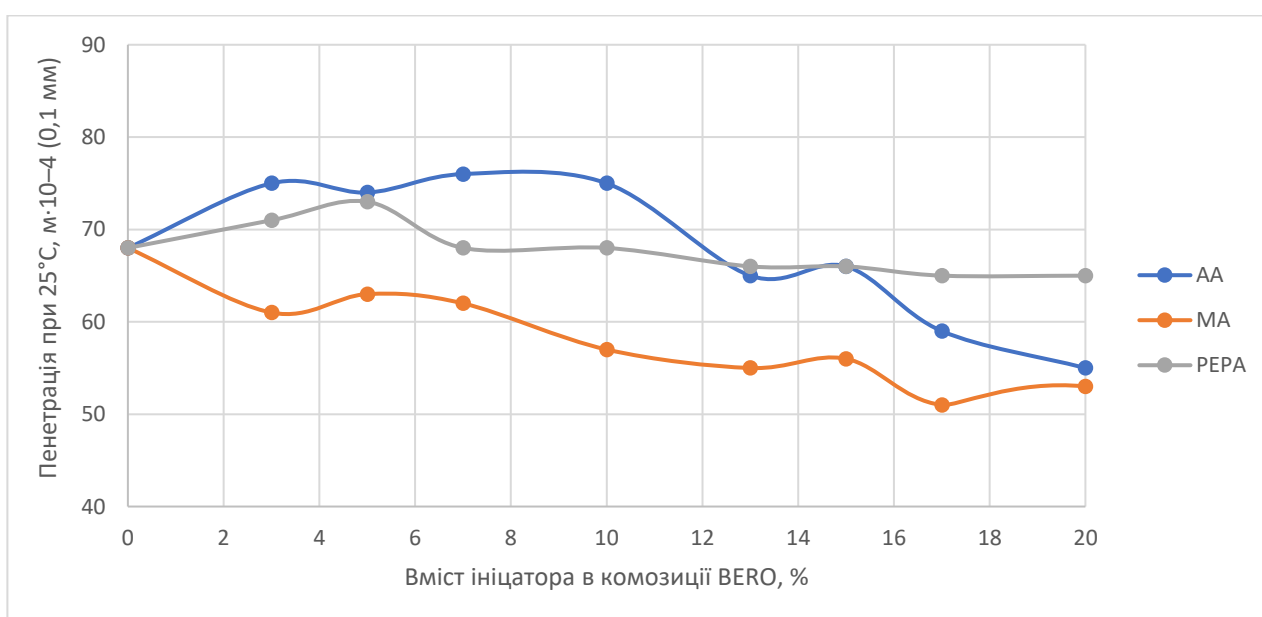




Рис. 3.5. Вплив кількості ініціатора в композиції BERO на penetрацію модифікованого бітуму

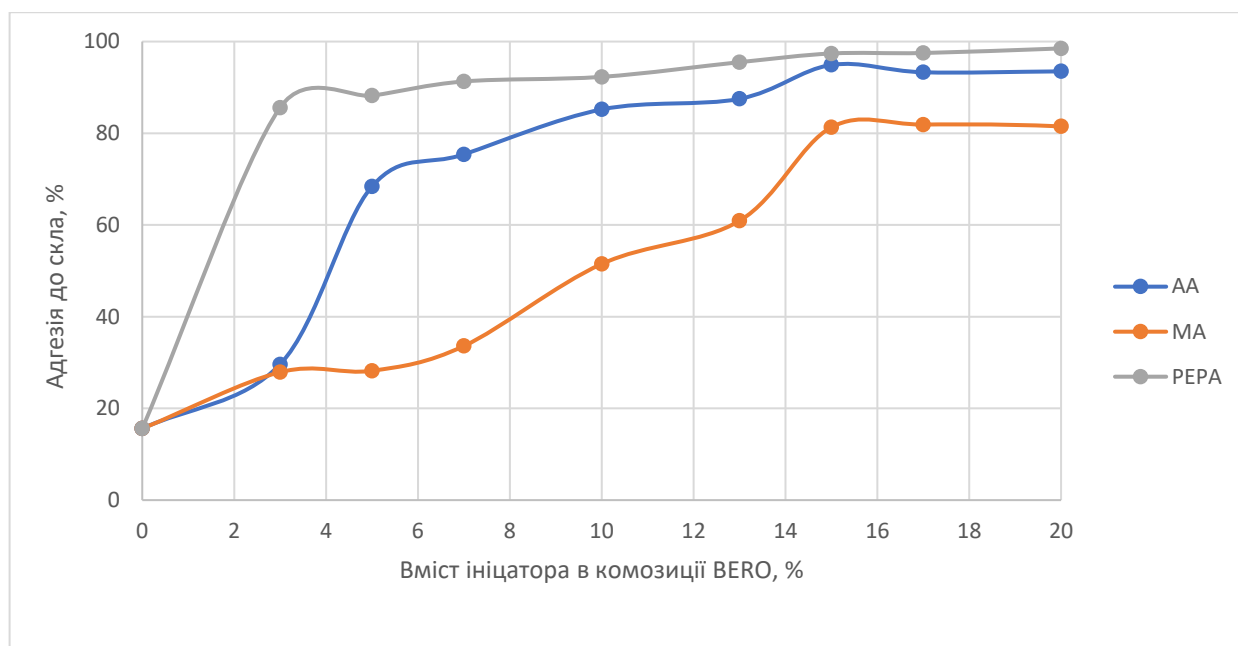


Рис. 3.6. Вплив кількості ініціатора в композиції BERO на адгезію модифікованого бітуму

Аналіз отриманих результатів (рис. 3.4-3.6), показав, що збільшення вмісту ініціаторів в композиції для модифікування дорожнього бітуму від 1 до 20 % покращуються результати за всіма показниками при 15-20% мас. для усіх ініціаторів. Так, 15-20% мас. AA у BERO збільшує на 2 градуси температуру розм'якшення, на  $5-10 \cdot 10^{-4}$  зменшує показники penetрації і у 3-4 рази збільшує показник адгезії до скла по відношенню до вихідного бітуму. Також 15-20% MA в композиції модифікатора дозволяє отримати модифіковані бітуми з досить високим показником температури розм'якшення –  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  і penetрації –  $55 \cdot 10^{-4}$ , але такий важливий показник як адгезія збільшився лише у 2 рази. PEPA в композиції з ERO дозволяє одержати модифіковані бітуми з найбільшим показником адгезії до скла  $> 98\%$ , інші показники практично не змінюються. Варто додати, що у випадку з малеїновим ангідридом було проведено дослідження з вмістом MA також при 45 і 50%. Ці результати дозволяють обрати для модифікування кращі співвідношення композиції [ініціатор : ERO] - [15 : 85]. При інших масових співвідношеннях, фізико-механічні показники

модифікованих бітумів є незадовільними, що робить недоцільним проведення модифікування дорожніх бітумів при цих співвідношеннях, або вміст ініціатора є надто великим, що значно здорожчує вартість модифікуючої системи і є недоцільним з економічної точки зору.

Зважаючи на одержані результати можна прийняти оптимальний вміст ініціатора в композиції BERO 15%.

### 3.3.2. Вплив температури на властивості бітуму модифікованого BERO

Для вивчення впливу температури на властивості бітуму модифіковано BERO, було зафіксовано усі параметри процесу (таблиця 3.10) окрім температури. Процес модифікування проводили в інтервалі температур 140-180 °С. Результати експериментів наведені в таблицях 3.11 - 3.13.

Таблиця 3.10

#### Умови проведення дослідження

Параметр	Значення
Тривалість модифікування, хв.	120
Кількість модифікатора BERO, % мас.	3,0
Кількість ініціатора у BERO, % мас.	15,0

Таблиця 3.11.

#### Вплив температури процесу модифікування на властивості модифікованого бітуму. Ініціатор - АА

Температура, °С	Температура розм'якшення, °С	Адгезія до скла, %	Пенетрація при 25°С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)
140	47	93,9	93
150	46	92,5	77
160	48	94,9	62
170	47	93,1	68
180	48	93,9	72

Таблиця 3.12.

Вплив температури процесу модифікування на властивості  
модифікованого бітуму. Ініціатор - МА

Температура, °С	Температура розм'якшення, °С	Адгезія до скла, %	Пенетрація при 25°С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)
140	48	81,3	73
150	47	81,3	65
160	48,5	81,3	56
170	48	81,6	55
180	49	81,2	56

Таблиця 3.13.

Вплив температури процесу модифікування на властивості модифікованого  
бітуму. Ініціатор - РЕРА

Температура, °С	Температура розм'якшення, °С	Адгезія до скла, %	Пенетрація при 25°С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)
140	47	97,2	83
150	47	97,5	75
160	48	97,4	66
170	48	96,5	70
180	49	95,6	73

З результатів (таблиця 3.11-3.13) видно, що зі збільшенням температури процесу модифікування дорожнього бітуму з 130 до 180 °С його фізико-механічні властивості дещо покращуються. Ця тенденція зберігається для усіх композицій ВЕРО більше в інтервалі температур 130-160 °С. Подальше збільшення температури до 180 °С практично не змінює досягнутих показників за температури 160 °С, що робить недоцільним проведення модифікації при вищих температурах. Зважаючи на одержані результати, можна прийняти за оптимальну температуру процесу модифікації 160 °С.

Як видно з результатів досліджень, за сталої концентрації ERO збільшення вмісту ініціатора в від 1 до 20 % мас., дозволяє підвищити адгезію з 33% до понад 95% при практично незмінних показниках температури розм'якшення. Також прослідковується незначні зміни показників пенетрації при зміні кількості ініціаторів в процесі модифікування бітуму.

Характер зміни якісних показників бітуму зі зміною температури процесу модифікації і кількості ініціатора в композиції BERO свідчить, що ERO ймовірно, виконує роль пластифікатора, оскільки, в цих випадках зі збільшенням вмісту ініціатора спостерігається поступове зростання фізико-механічних показників модифікованого бітуму. Рівень росту цих показників збільшується з ростом вмісту ініціаторів у композиті з ERO, але тільки до певної межі, що може свідчити про перебіг хімічного перетворення ERO з бітумом в присутності ініціатора. Ймовірно, що цей процес пов'язаний з розкриттям епоксидного циклу ERO і реакцією полімеризації між ним та ініціатором і зшивання їх з бітумом, що змінює властивості кінцевого продукту.

Така зміна адгезійних властивостей модифікованого бітуму BERO дозволяє позиціонувати запропоновану добавку як адгезійну. Адже бітум , модифікований BERO, відповідає вимогам, які ставляться для бітумів, модифікованих адгезійною добавкою[136].

### 3.3.3. Вплив тривалості модифікації на властивості бітуму модифікованого BERO

Для вивчення впливу тривалості на властивості бітуму модифіковано BERO проведено дослідження зі зміною тривалості модифікації від 0 до 300 хв. Результати та умови експериментів відображено на рис. 3.7-3.9

Таблиця 3.14

Умови проведення дослідження

Параметр	Значення
Температура модифікування, °C	160
Кількість модифікатора BERO, % мас.	3,0
Кількість ініціатора у BERO, % мас.	15,0

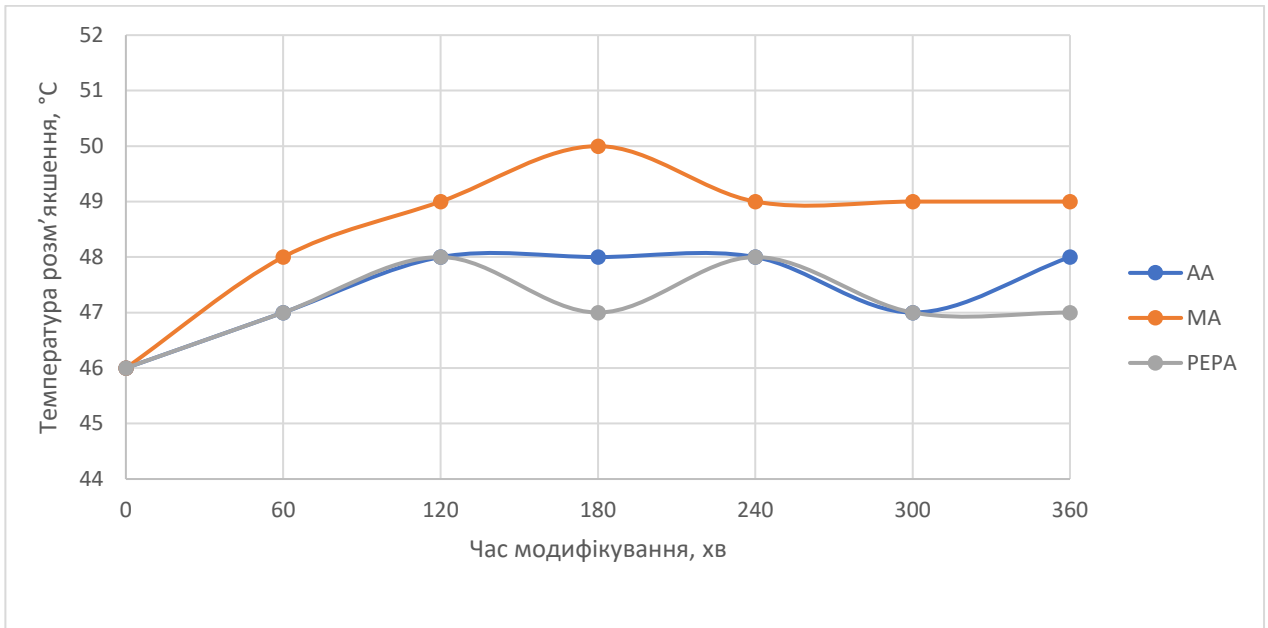


Рис. 3.7. Вплив тривалості процесу модифікації на температуру розм'якшення модифікованого бітуму

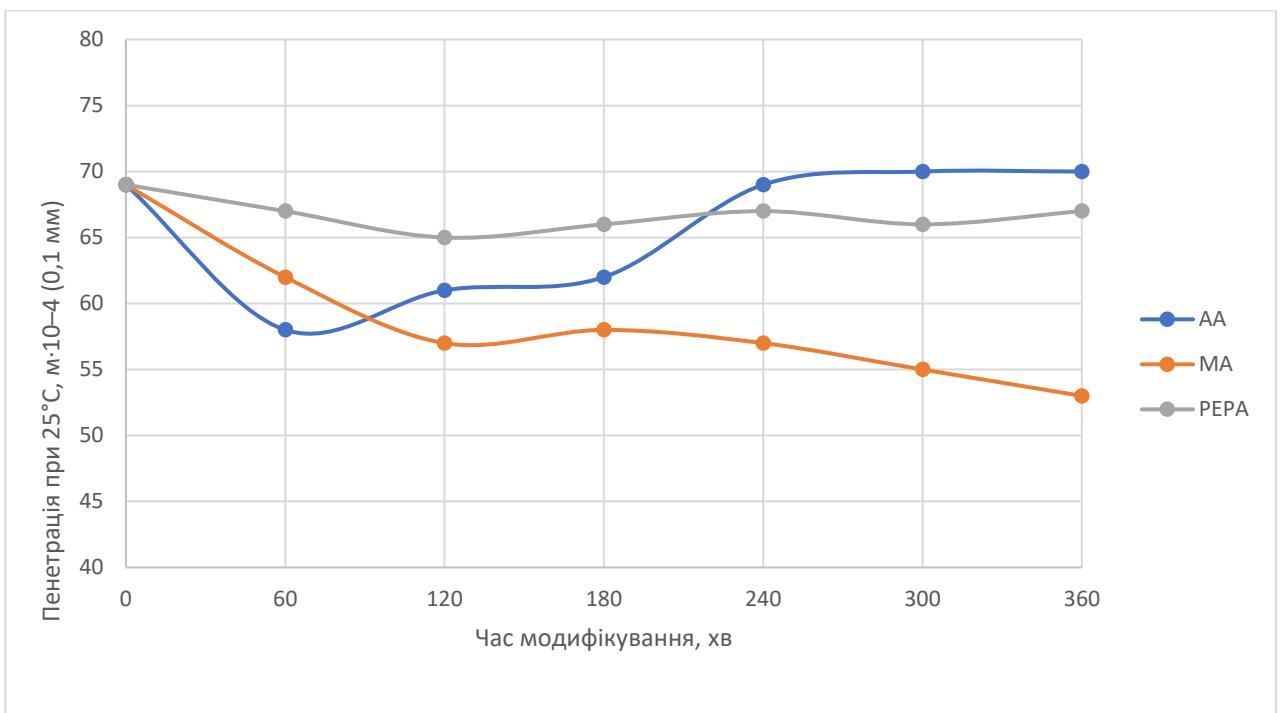


Рис. 3.8. Вплив тривалості процесу модифікації на пенетрацію модифікованого бітуму

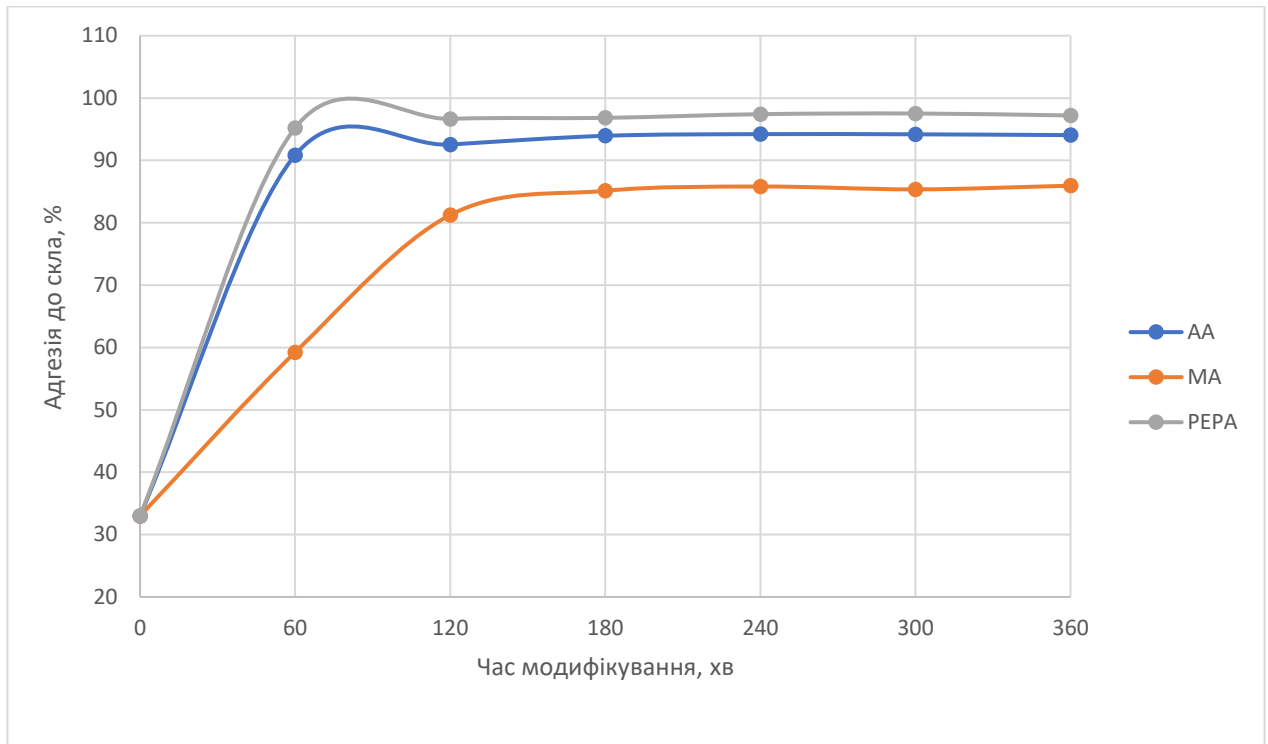


Рис. 3.9. Вплив тривалості процесу модифікації на адгезію модифікованого бітуму

Порівнюючи отримані результати (рис. 3.7-3.9), видно, що зі збільшенням тривалості процесу модифікування дорожнього бітуму до 120 хв його показники досягають максимальних значень і мало змінюються в ході подальшого модифікування. А саме, температура розм'якшення зростає на 4-5 °С, а пенетрація, яка характеризує їх твердість, трохи зменшується або практично не змінюється. Показник зчеплення зі склом також практично не змінюється, що робить недоцільним проведення модифікування дорожніх бітумів в часі більше 120 хв.

### 3.3.4. Вплив кількості BERO у бітумній композиції на властивості дорожнього бітуму

Для встановлення оптимального вмісту BERO у дорожніх бітумах були приготовлені бітумні композиції з різними співвідношеннями бітум : BERO. Епоксид ріпакової олії в суміші з ініціатором вводили до складу бітуму в кількості від 0,3 до 7 % мас. Результати та умови процесу наведено на рис. 3.10-3.12

## Умови проведення дослідження

Параметр	Значення
Температура модифікування, °С	160
Тривалість модифікування, хв.	120
Кількість ініціатора у BERO, % мас.	15,0

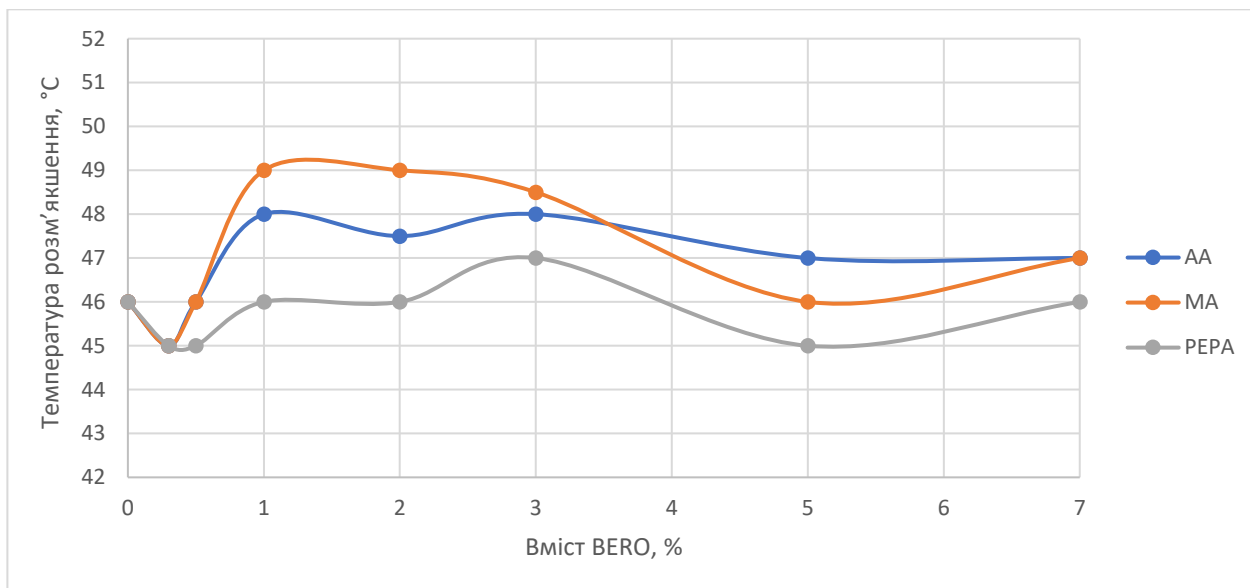


Рис. 3.10. Вплив композиції BERO на температуру розм'якшення модифікованого бітуму

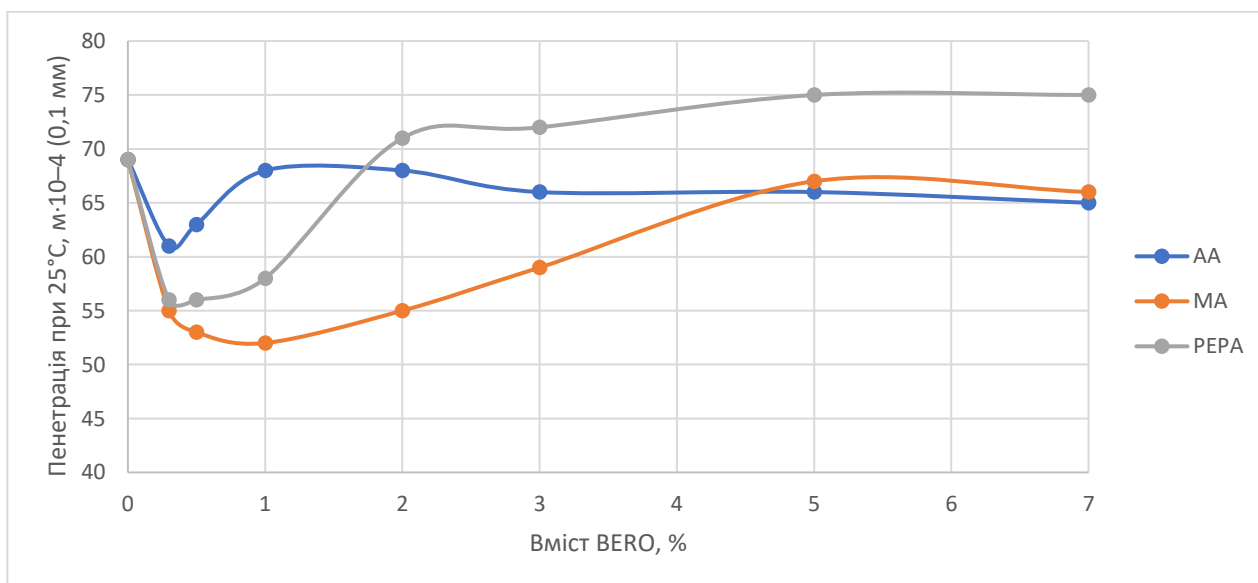


Рис. 3.11. Вплив композиції BERO на пенетрацію модифікованого бітуму

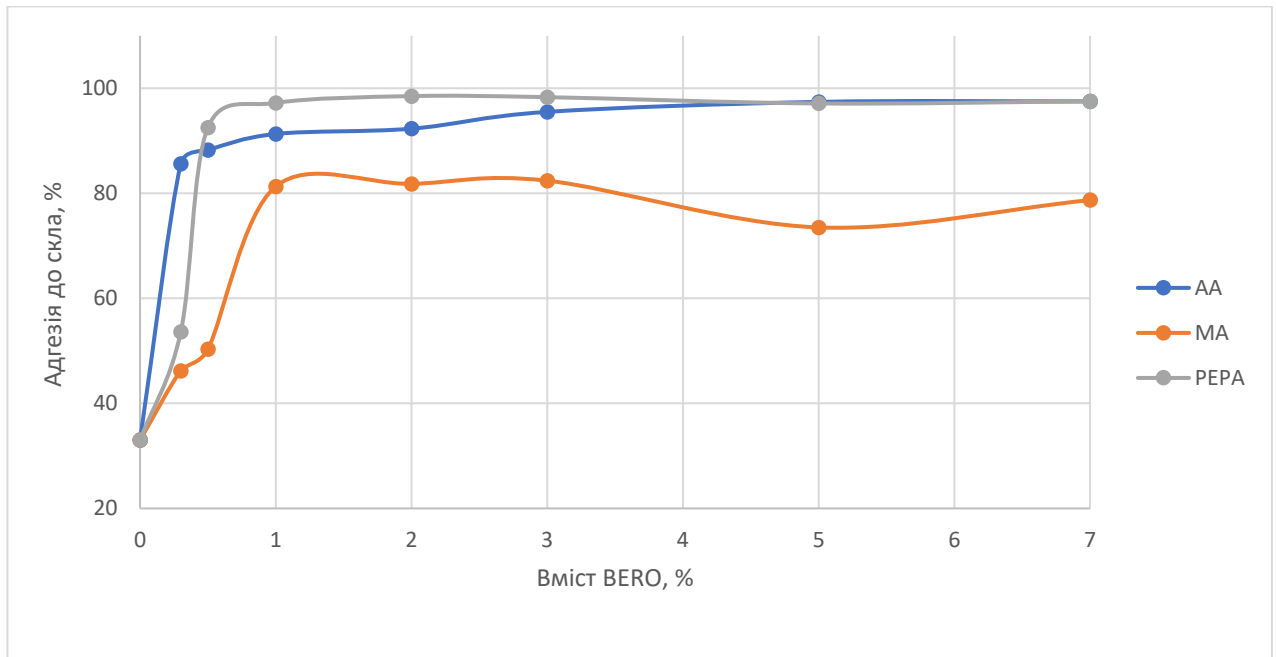


Рис. 3.12. Вплив композиції BERO на адгезію модифікованого бітуму

З аналізу отриманих результатів видно, що збільшення вмісту BERO в бітумі від 1 до 3 % мас., дозволяє одержати кращі показники температури розм'якшення, збільшені на 2-3 градуси і адгезії у 2-3 рази (рис. 3.10-3.12). При подальшому збільшенні кількості BERO більше 3% мас., зміна показників модифікованого бітуму є незадовільною. Пенетрація бітумів збільшується зі збільшенням вмісту BERO в бітумній композиції аналогічно температурі розм'якшення. Така зміна параметрів дозволяє отримувати хороші показники якісних характеристик дорожніх бітумів і може бути використана для наступних досліджень. Кращі результати були досягнуті за кількості BERO у композиції з бітумом 1-3%, щодо адгезії то достатньо менше 1 % BERO для досягнення позитивних результатів.

Вивчення групового складу модифікованого та немодифікованого бітумів (таблиця 3.16) показує, що заданої модифікації бітуму вміст асфальтенових структур при модифікації практично є не міняється, вміст смол зменшується, а вміст олів зростає. Це може свідчити про утворення олігомерних оливоподібних продуктів при розкритті епоксидного циклу.



Груповий склад бітумів, % мас.

Зразок бітуму	Асфальтени	Смоли	Оливи
БНД 70/100	27,71	28,94	43,35
БНД 70/100 + 1% BERO	27,33	26,51	46,16

Причиною зміни основних властивостей бітуму можуть бути власне такі зміни групового складу. Встановлено, що після модифікації бітуму BERO, температура розм'якшення одержаного бітуму дещо зростає, водночас пенетрація зменшується. Збільшення тривалості модифікування забезпечує перехід смол в оливи, що підтверджується результатами визначення групового складу одержаних бітумів

### 3.4. Вплив модифікації BERO на дистиляційний бітум

Оскільки усі дослідження були проведені для окисненого бітуму марки БНД 70/100, то важливо було вивчити вплив BERO на бітум дистиляційний БД 60/90. Умови для проведення модифікації були вибрані аналогічні до попередніх досліджень для бітуму БНД 70/100 (Таблиця 3.17)

Таблиця 3.17

Умови проведення дослідження

Параметр	Значення
Температура модифікування, °С	160
Кількість модифікатора BERO, % мас.	1-3
Кількість ініціатора у BERO, % мас.	15,0

Оцінка якості отриманих бітумів, модифікованих BERO, здійснювалась за значеннями параметрів: пенетрації при 25°C, температури розм'якшення, зчеплення з поверхнею скла та каменю.

Для досліджень використано бітуми марки БД 60/90. Результати досліджень наведені в таблиці 3.18, в якій для порівняння також наведено дані для бітуму марки БНД 70/100.

Таблиця 3.18.

Фізико-механічні властивості дорожніх бітумів модифікованих BERO

Вміст в'язкого	Температура розм'якшення, °С	Пенетрація при 25°С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	Дуктильність при 298 К, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	Адгезія до скла, %	Адгезія до каменю, бал	Температура крихкості за Фраасом, °С	Індекс пенетрації
БД 60/90	44	72	77	28,95	3,5	-11	-0,88
БД 60/90 + BERO + АА	45	78	>100	88,25	4	-4	-0,64
БД 60/90 + BERO + МА	46	68	>100	76,36	4	-5	-0,71
БД 60/90 + BERO + РЕРА	45	72	>100	98,9	5	-3	-0,75
БНД 70/100	46	71	>100	33	2,5	-13	-0,64
БНД 70/100 + BERO + АА	48	62	>100	94,9	4	-5,5	-0,57
БНД 70/100 + BERO + МА	49	56	>100	82,3	4	-6	-0,58
БНД 70/100 + BERO + РЕРА	47	65	>100	97,5	5	-3	-0,63

З результатів бачимо, що модифікація дорожніх бітумів BERO веде до зміни якісних властивостей модифікованого бітуму, таких як температура розм'якшення, адгезія, пенетрація та ін. Також видно, що на результати суттєво не впливає марка бітуму. Зокрема, підвищується температура розм'якшення на 3-5 °С і адгезія у 2-3 рази, причому пенетрація модифікованих бітумів дещо знижується.

З отриманих результатів видно, що характер зміни якісних властивостей бітумів різних марок модифікованих BERO є однаковим і аналогічний характеру зміни фізико-механічних властивостей модифікованого BERO бітуму БНД 70/100. Враховуючи отримані результати, можна охарактеризувати BERO, як дієвий модифікатор для нафтових дорожніх бітумів.

### 3.5. Технологічна схема та матеріальний баланс процесу модифікування бітуму.

На рис. 3.13 наведена принципова технологічна схема модифікування бітуму. Технологічний процес модифікування бітумів відбувається наступним чином: в реактор 3, обладнаний мішалкою і масляним кожухом для підтримання необхідної температури з мірників 1, 2 і 3 подаються бітум, модифікатор та ініціатор, попередньо підігріті до необхідних температур. Процес приготування модифікованих бітумів проходить при постійній температурі і перемішуванні. Після завершення модифікування, одержану композицію подають в ємність 6 після чого направляють у сховище або бітумовоз.

Таблиця 3.19

Матеріальний баланс модифікування бітуму BERO на 1000 кг бітум-полімерної композиції

№	Завантажено	кг	%	№	Отримано	кг	%
1	Бітум	970	97	1	Бітумна композиція	1000	100
2	ERO	25,5	2,85				
3	Ініціатор	4,5	0,15				
Всього		1000	100	Всього		1000	100

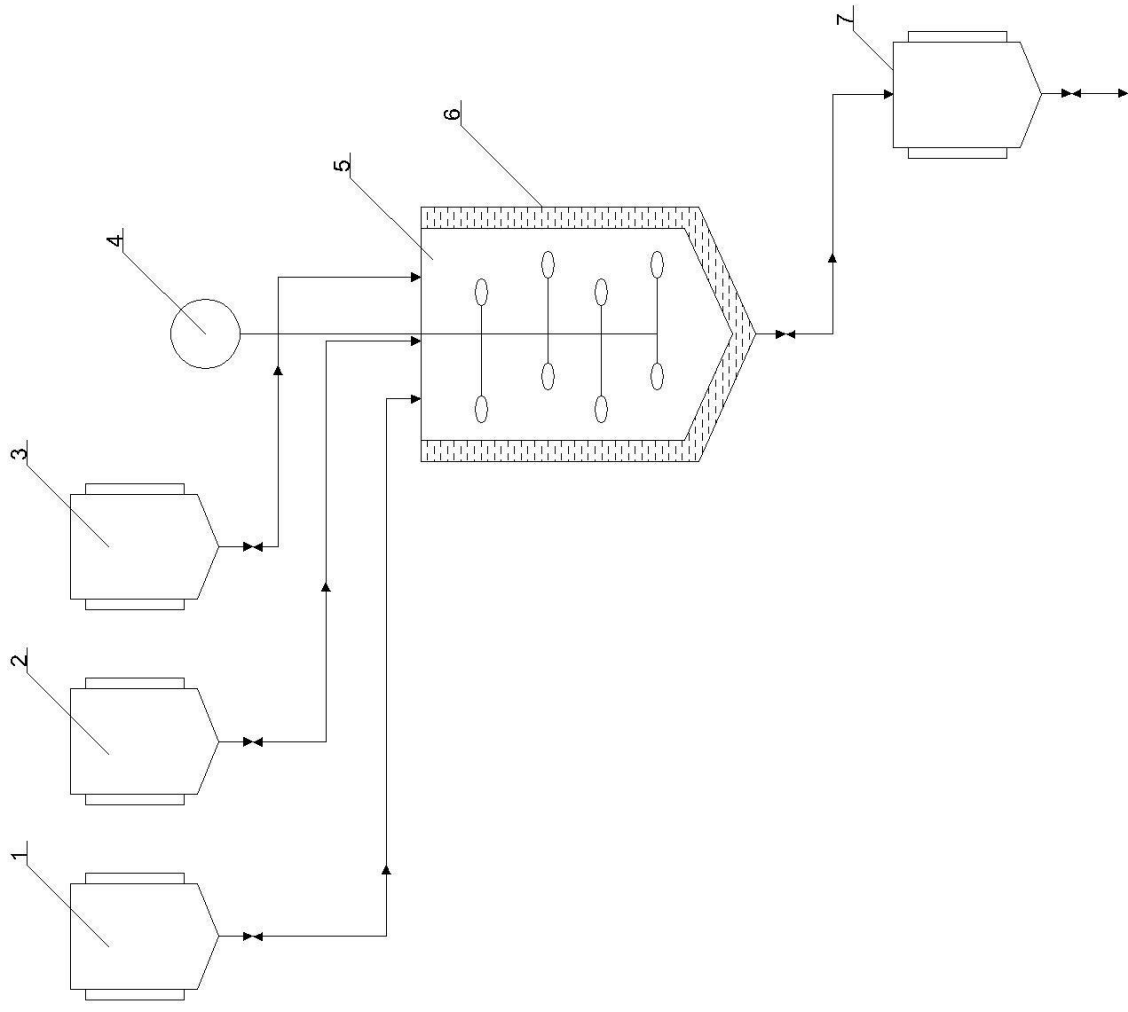


Рис. 3.13 Принципова технологічна схема модифікування бітумів:

1 – ємність для бітуму; 2 – ємність для модифікатора; 3 – ємність для ініціатора; 4 – мішалка; 5 - реактор; 6 – масляний кожух; 7 – ємність для модифікованого бітуму.

### 3.6. ІЧ спекторскопія

З метою підтвердження взаємодії епоксидних зв'язків з молекулами бітуму були проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження, які проводили за методикою, описаною в 2.3.1. З метою порівняння отримано спектри епоксиду ріпакової олії, вихідного окисненого бітуму марки БНД 70/100 та бітуму модифікованого BERO з різними ініціаторами.

Модифікування окисненого бітуму епоксидованою олією BERO ініціаторами ілюструють результати наведені на рис. 3.14-3.18

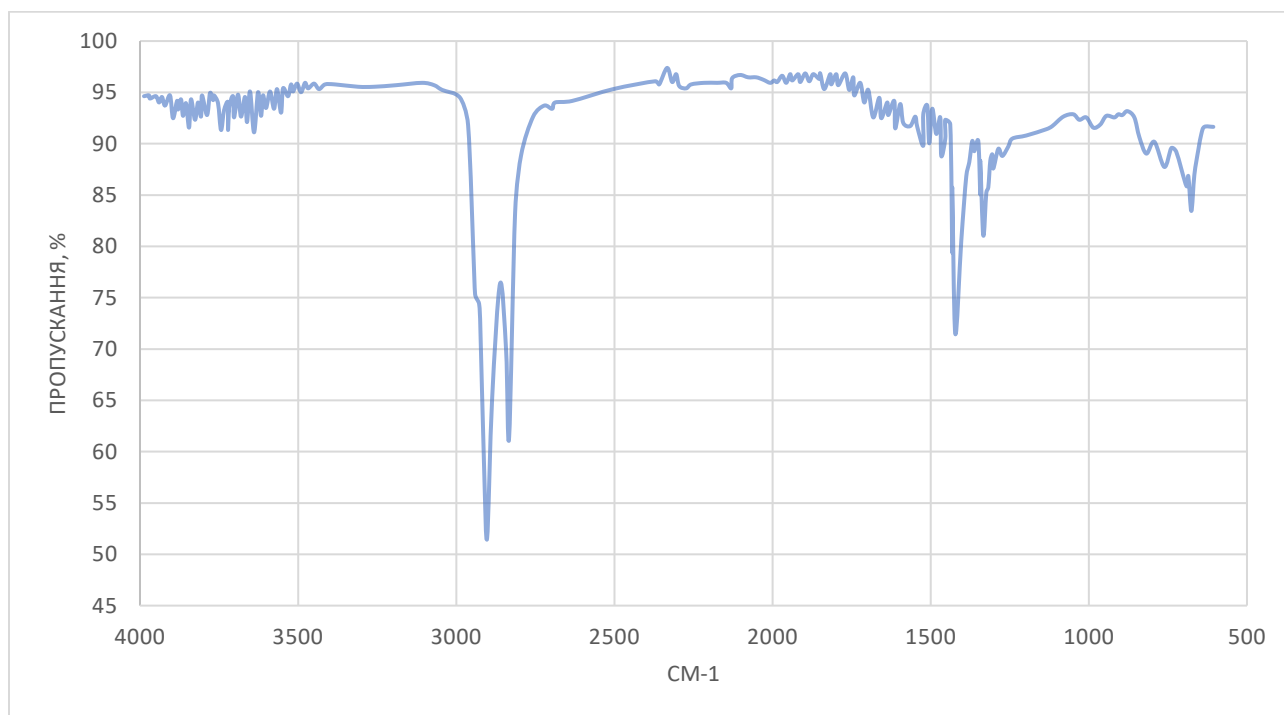


Рисунок 3.14 – ІЧ-спектр вихідного окисненого бітуму БНД 70/100

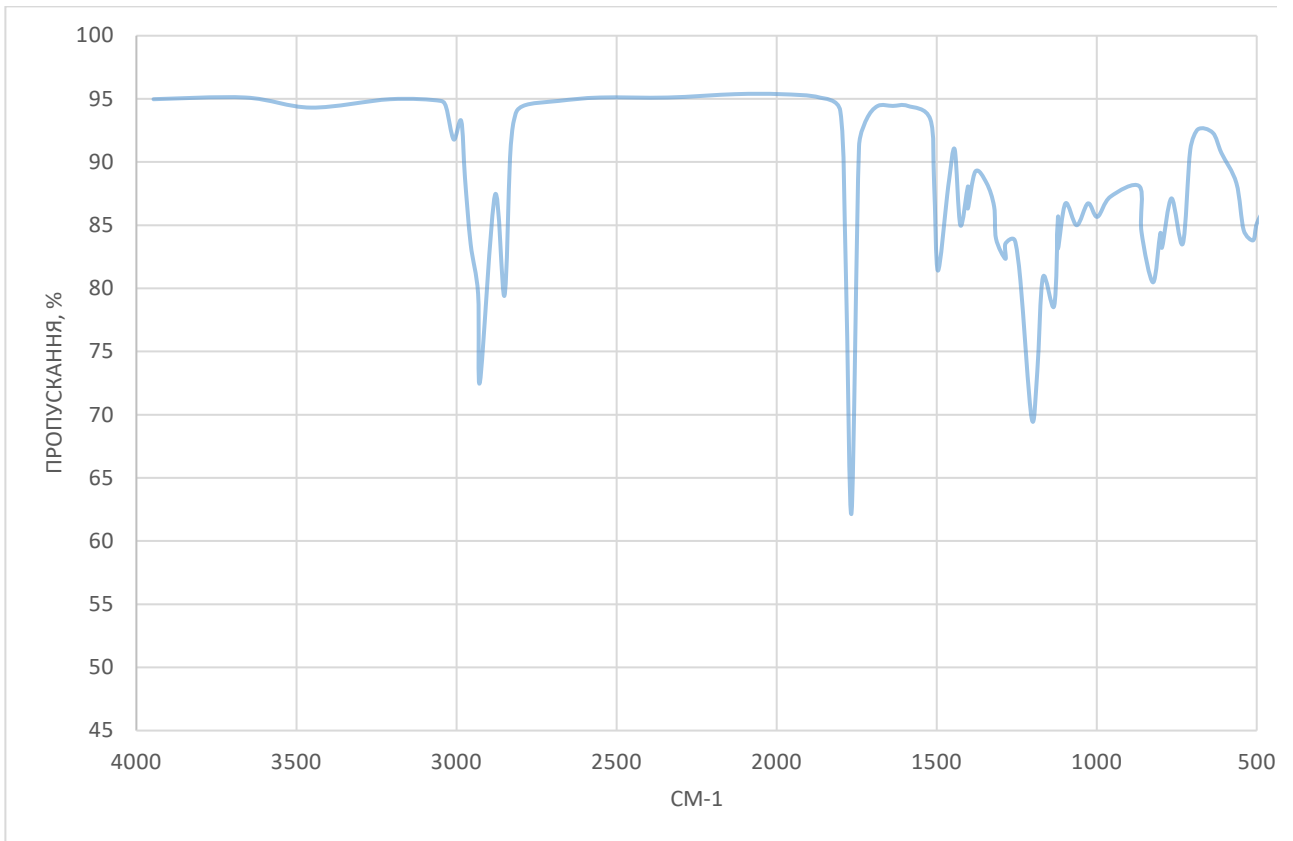


Рисунок 3.15 – ІЧ-спектр окисненого епоксидованої ріпакової олії

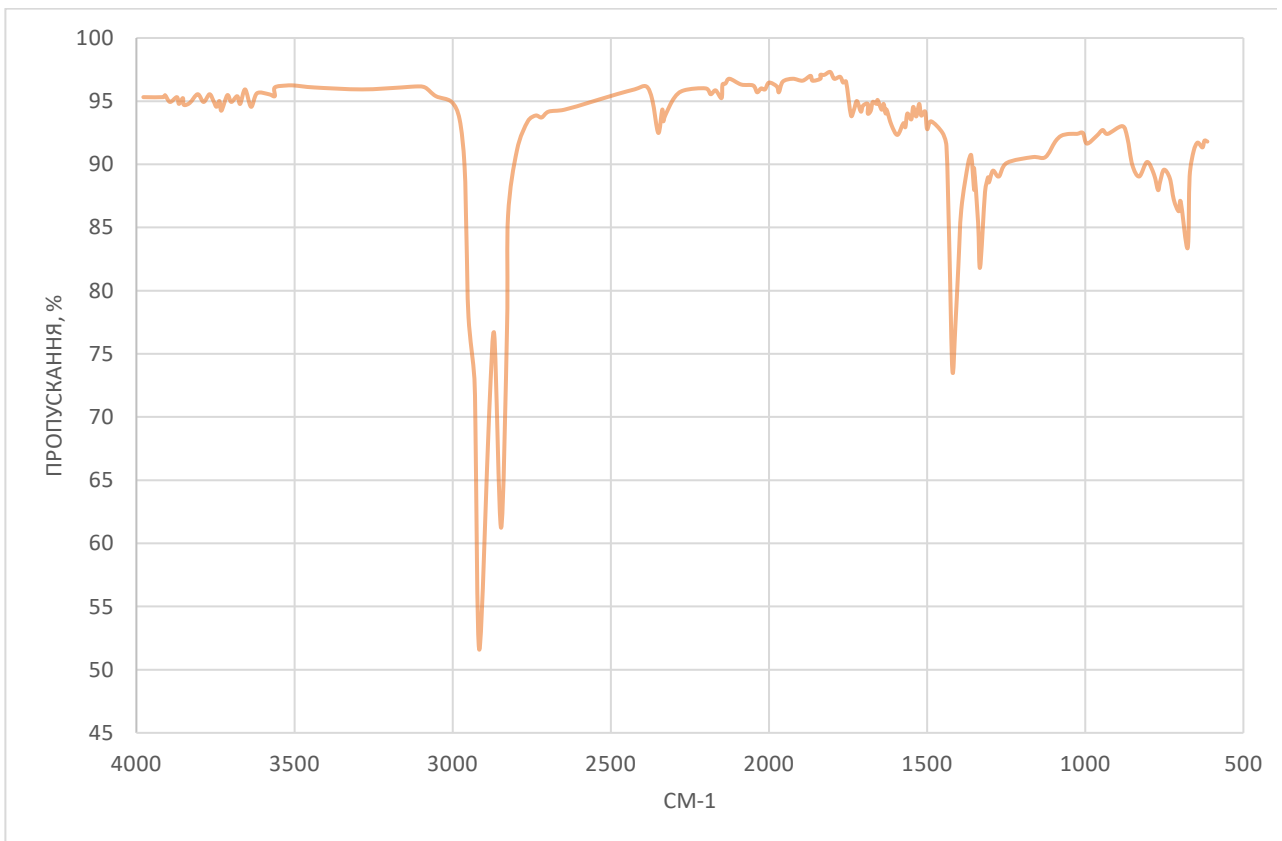


Рисунок 3.16 – ІЧ-спектр окисненого бітуму БНД 70/100 модифікованого 3 % мас. BERO з АА

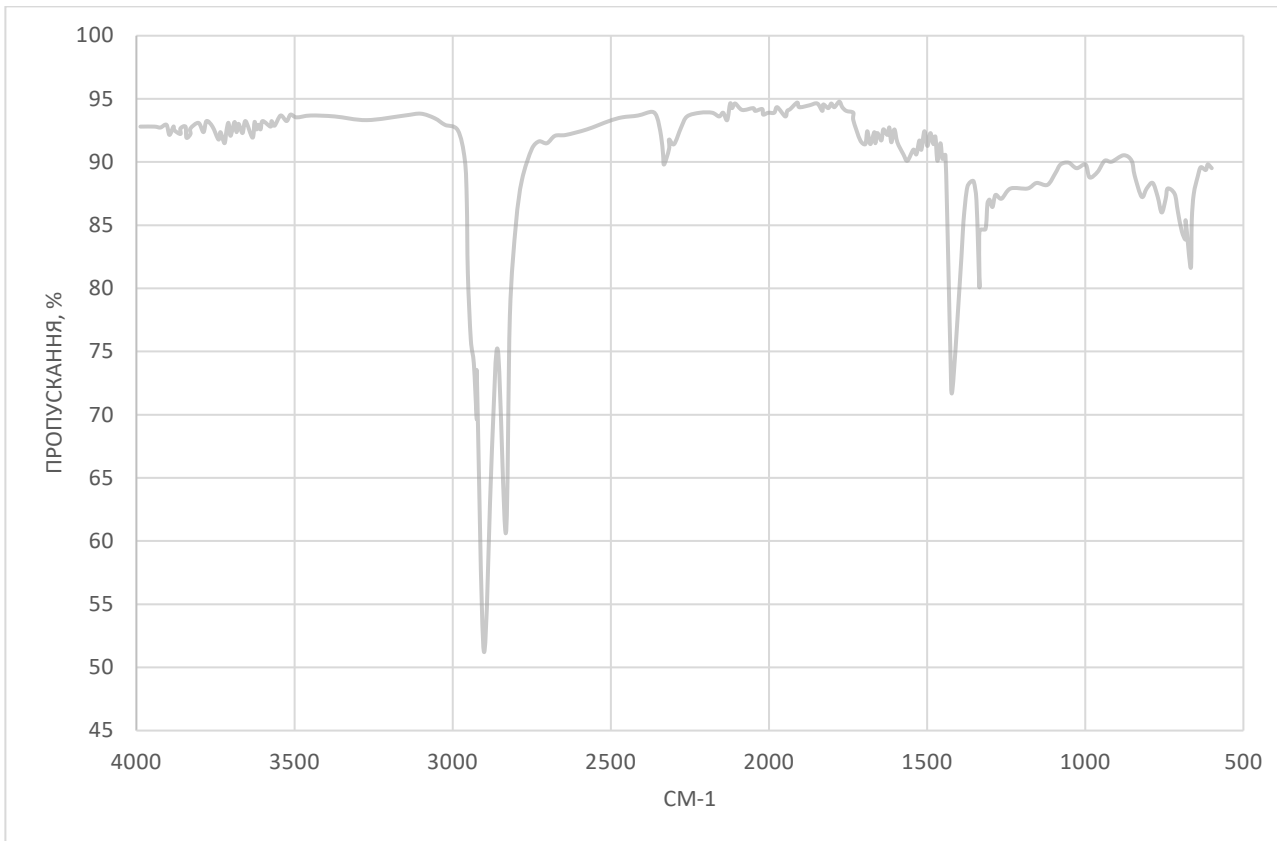


Рисунок 3.17 – ІЧ-спектр окисненого бітуму БНД 70/100 модифікованого 3 % мас. BERO з МА

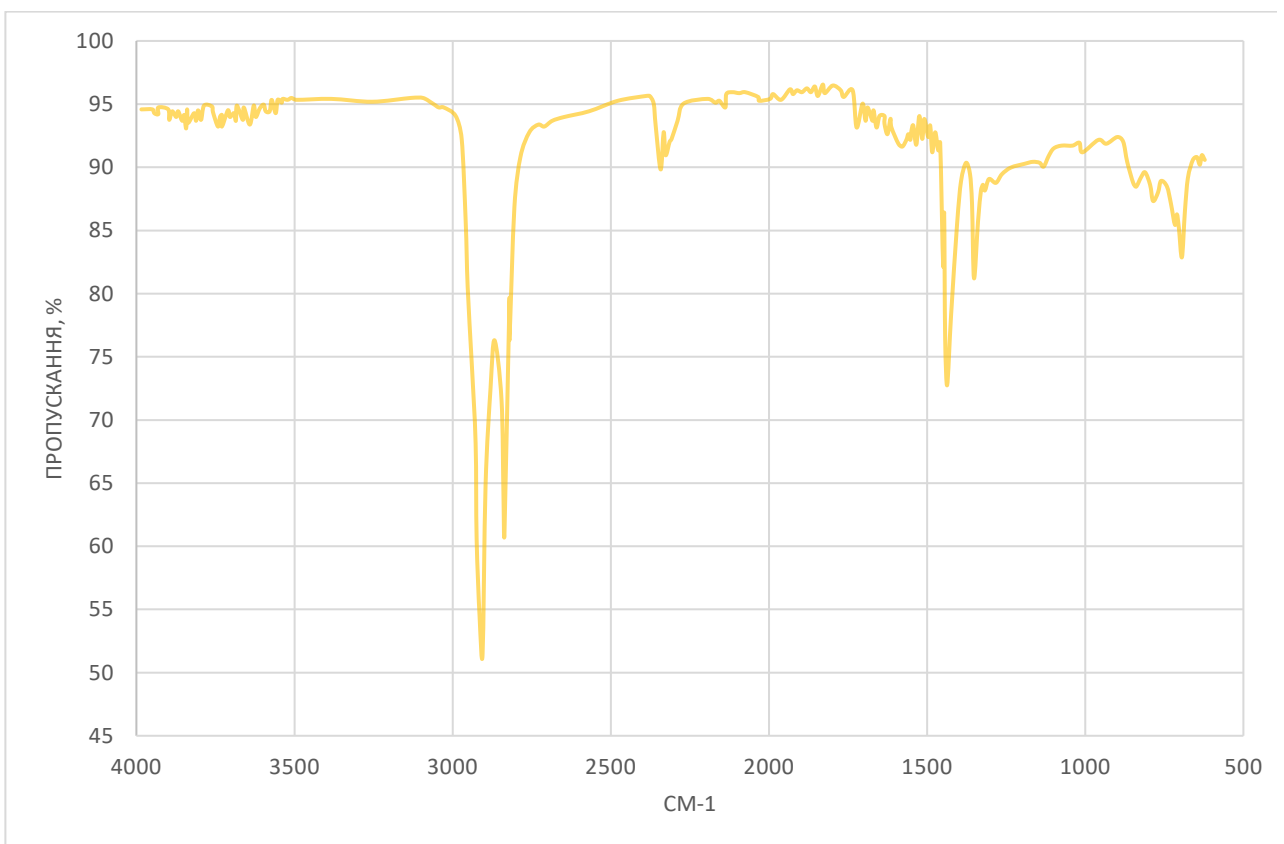
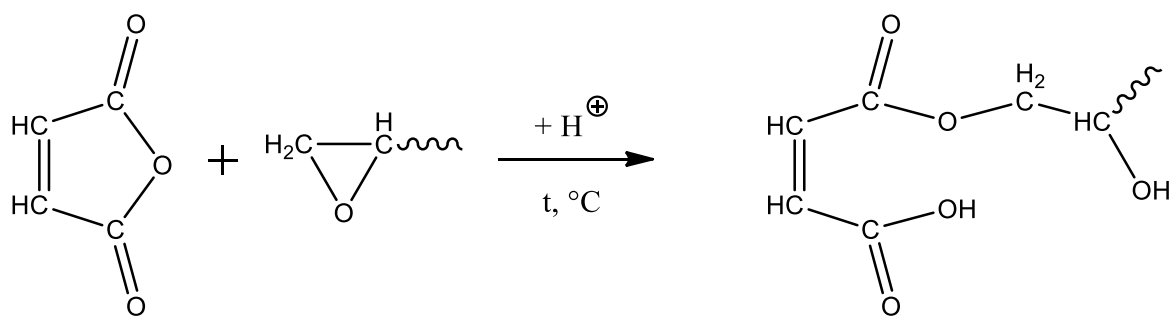


Рисунок 3.18 – ІЧ-спектр окисненого бітуму БНД 70/100 модифікованого 3 % мас. BERO з PEPA

Присутність подвійних зв'язків у бітумі підтверджено смугою поглинання  $1590\text{ см}^{-1}$ . Вільні  $-\text{CH}_3$  групи доказані смугою поглинання при  $2918\text{ см}^{-1}$ . Групи  $-\text{CH}_2-$ , що присутні у бітумі підтверджені смугою поглинання при  $2850\text{ см}^{-1}$ . Наявність бензольних кілець – смугами поглинання при  $1457$  і  $1375\text{ см}^{-1}$ . Одно-, дво- та тризаміщені бензольні кільця –  $782$ ,  $720$  і  $864\text{ см}^{-1}$ , відповідно (рис. 3.14).

Смуги  $1260\text{ см}^{-1}$  і  $826\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.15) характерні для коливань епоксидного циклу, які є відсутні на спектрах модифікованих зразків бітуму, що свідчить про взаємодію епоксидних груп з молекулами бітуму (рис. 3.16-3.18). Тобто на нашу думку, для прискорення розкриття епоксидного кільця і надання бітумам покращених експлуатаційних властивостей (наприклад еластичності) в процесі модифікування нафтових залишків BERO доцільно використовувати запропоновані ініціатори.

До прикладу, ангідридні групи, які містяться в малеїновому ангідриді, легко реагують з вільними епоксидними групами, які містяться у епоксидованій олії, та з нафтовим залишком, при цьому у суміші формується зшита структура, яка не пов'язана із структурою бітуму.



### 3.7. Висновки до розділу

Досліджено новий метод модифікування бітуму епоксидними сполуками рослинного походження в присутності ініціаторів. В якості ініціаторів запропоновано використати адипінову кислоту, малеїновий ангідрид та полетиленполіамін, що дало змогу інтенсифікувати процес модифікації дорожніх бітумів епоксидом ріпакової олії.



Показано позитивний вплив усіх досліджених композицій на якісні властивості бітуму, а саме адгезію.

Визначено оптимальні вміст ініціатора в композиції BERO. Встановлено що 15% ініціатора в модифікуючій суміші дозволяє підвищити показник адгезії у 2-3 рази.

Встановлено залежність фізико-механічних властивостей бітуму BERO від температури проведення процесу модифікування. Враховуючи результати дослідження можна прийняти за оптимальну температуру процесу модифікації 160 °С, адже за цієї температури вдається досягти оптимальних результатів аналізу модифікованих бітумів і збільшення температури понад 160 °С не приводить до суттєвих змін, отже є економічно недоцільним.

Показано, що використання ініціаторів дозволяє скоротити час модифікації з 5 до 1-2 год, знизити температуру процесу до робочої температури 160 °С. Фізичні методи інтенсифікації процесу, зокрема використання УЗ не дали бажаних результатів і були виключені з наступних досліджень.

Результати експериментів, описані в даному розділі, викладені в публікаціях у фахових журналах [140, 142, 145]

## РОЗДІЛ 4.

### ВИКОРИСТАННЯ БІТУМУ, МОДИФІКОВАНОГО BERO

Для використання BERO у якості модифікатора нафтових бітумів варто виконати декілька умов, зокрема:

- отримати бітум, модифікований BERO з властивостями, які б відповідали вимогам, що ставляться до дорожніх бітумів, модифікованих адгезійними добавками (БНДА) для використання BERO як адгезійної добавки до бітумів;
- порівняти ефект від використання BERO з ефектом від сучасних промислових модифікаторів;

#### 4.1. Одержання бітумів, модифікованих BERO

В попередньому розділі досліджено умови та спосіб модифікування дорожніх бітумів епоксидом ріпакової олії в присутності ініціаторів та встановлено оптимальні умови. Так, додавання BERO в бітуми в кількості 1-3 % мас. при 160 °С покращує експлуатаційні характеристики бітумів, зокрема адгезійні протягом 2 год.

Тому для досліджень у якості вихідних матеріалів використовували бітум нафтовий дорожній марки БНД 70/100 і бітум, модифікований епоксидом ріпакової олії, що дозволить показати різницю між властивостями модифікованого бітуму з використанням добавки і без неї. Як ініціатори використали адипінову кислоту (АА), малеїновий ангідрид (МА) та поліетиленполіамін (PEPA).

Умови одержання бітум-полімерної композиції наведено у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1.

Умови модифікування бітумів

Параметр	Значення
Температура модифікування, °С	160
Тривалість модифікування, хв.	60
Кількість модифікатора, % мас.	1,0

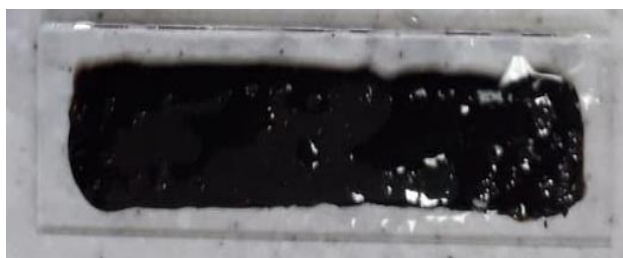
Основні характеристики вихідного та модифікованого окисненого бітуму марки БНД 70/100 бітумів наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Характеристики вихідного бітуму та бітуму модифікованого BERO

Бітум	Пенетрація при 25°C, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	Температура розм'якшення, °C	Адгезія до скла, %	Адгезія до каменю, бали
БНД 70/100	71	46	26,3	2,5
БНД 70/100 + BERO +AA	73	47	92,4	4,5
БНД 70/100 + BERO +MA	62	49	81,3	4,5
БНД 70/100 + BERO +PEPA	67	47	97,2	5,0

Аналізуючи результати таблиці 4.2 видно, що при додаванні 1 % мас. на вихідний бітум BERO+AA, температура розм'якшення зростає на 1 град (з 46 до 47 °C), пенетрація зростає на 2 пункти (з 71 до 73  $\text{м} \cdot 10^{-4}$ ). У випадку з композицією BERO+MA то при додаванні 1 % мас. на вихідний бітум температура розм'якшення зростає на 3 град (з 46 до 49 °C), а пенетрація зменшується на 9 пунктів (з 71 до 62  $\text{м} \cdot 10^{-4}$ ). При додаванні 1 % мас. на вихідний бітум BERO+PEPA, температура розм'якшення зростає на 1 град (з 46 до 47 °C), пенетрація зменшується на 4 пункти (з 71 до 67  $\text{м} \cdot 10^{-4}$ ). Проте цікавим є факт значного підвищення адгезії нафтового бітуму з поверхнею скла та щебеню після додавання BERO до бітум-полімерної композиції. На рис.4.1 та 4.2. представлено фото досліджуваних зразків адгезійних властивостей до скла і каменю.



модифікований



не модифікований

Рис. 4.1. Фото зчеплюваності зразків бітуму зі склом



модифікований



не модифікований

Рис. 4.2. Фото зчеплюваності зразків бітуму з каменем

На підтвердження адгезійних властивостей модифікованого бітуму епоксидом ріпакової олії в композиції із затверджувачами, було досліджено схильність бітумів до відшарування від заповнювача протягом тривалого часу, так званий rolling bottle test. Випробування проводили згідно методики [127]. (рис. 4.3.)

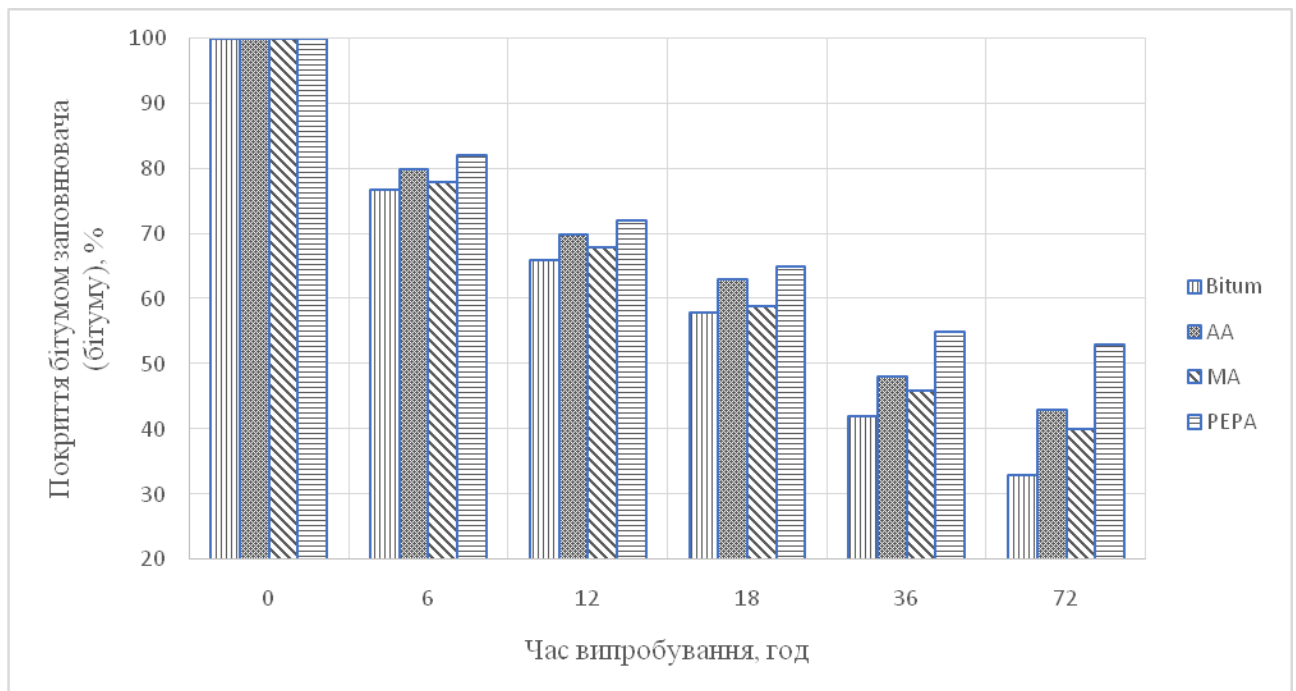


Рис. 4.3. Результати зчеплюваності бітуму до щебеню на схильність в'язучого до відшарування протягом тривалого періоду часу

Як видно з результатів на рис. 4.3, ступінь покриття бітумом щебеню з вмістом 1 % мас. BERO за 6 год. складає 80-82 % залежно від затверджувача, натомість для вихідного немодифікованого бітуму БНД 70/100 покриття в'язучого - 76 %, покриття бітуму модифікованого BERO за 72 год. - 40-53 %

залежно від затверджувача, і вихідного бітуму БНД 70/100 покриття в'язучого складає 33 %. Це свідчить про те, що бітумна композиція з BERO є менш схильною до відшарування, і володіє більшою міцністю зчеплювання бітуму з щебенем у порівнянні з вихідним немодифікованим бітумом БНД 70/100.

Якщо аналізувати вплив затверджувачів на зчеплювальні властивості бітуму, модифікованого BERO, то кращими зчеплювальними властивостями з мінеральними матеріалами показав бітум, модифікований композицією BERO+PEPA, тоді як композиції BERO+AA та BERO+MA показали задовільні і практично однакові результати.

Одержані результати показують, що бітум, модифікований BERO, у композиції із затверджувачами володіє кращими зчеплювальними властивостями з мінеральними матеріалами у порівнянні з вихідним немодифікованим бітумом.

Враховуючи той факт, що бітум у більшості випадків використовують в гарячому вигляді, важливо було дослідити властивості бітуму, модифікованого BERO, після його прогріття. Прогріття бітуму проводили згідно методики [137]. Результати цих досліджень наведені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Фізико-механічні показники бітумів після прогріття

Показники	Бітум					Вимоги до БНДА 60/90 відповідно до [16]
	БНД 70/100	БНД 70/100 + BERO +AA	БНД 70/100 + BERO +MA	БНД 70/100 + BERO +PEPA		
Зміна маси після прогріття, %	0,5	0,5	0,5	0,5		не нормується
Залишкова пенетрація після прогріття, %	69	71	61	66		не нормується
Зміна температури розм'якшення	+1	+1	+2	+1		не нормується

після прогріття, °С					
Адгезія до каменю, бали	3	4,5	4,5	5	$\geq 4$
Адгезія до скла, %	36.5	92.6	62.3	98.4	$\geq 65$

Аналізуючи отримані дані, видно, що адгезійні властивості бітуму з поверхнею щебеню після прогріття залишилась без змін, тоді як з результати адгезії з поверхнею скла дещо збільшилась, для немодифікованого та модифікованого бітумів у порівнянні з бітумами до прогріття (таблиця 4.2). Це може бути пов'язане зі зниженням пенетрації бітумів чи особливістю методів аналізу, зокрема методики визначення показника зчеплюваності з поверхнею скла, а також можливою кращою взаємодією BERO з бітумом в часі внаслідок прогріття.

#### **4.2. Старіння бітумів. Метод RTFOT**

Плівку бітумного в'язучого нагрівають у термокамері до заданої температури протягом заданого періоду часу при постійній подачі повітря. Результат впливу теплоти та повітря визначається, виходячи зі зміни маси (вираженої у відсотках) або зміни характеристик бітумного в'язучого, таких як зміна маси, глибина проникності голки, температура розм'якшеності, виміряних до і після витримання в термокамері.

Цей метод випробування призначений для вимірювання впливу тепла та повітря на рухоми плівку з бітумного матеріалу RTFOT, в умовах якого подібні до фактичного короткочасного старіння, що має місце на місці, де наноситься сполучна, використовується для оцінки високотемпературного короткочасного старіння в лабораторії.

Пенетрація бітуму падає в результаті короткочасного старіння. Зразок бітуму, отриманий з RTFOT перевіряється на проникнення при 25 ° С. Потім значення проникнення після старіння обчислюється [%] як відсоток частки початкового проникнення бітуму до витримки RTFOT

Температура розм'якшення бітуму після короткочасного старіння зазвичай збільшується.

Маса бітуму може змінюватися (збільшуватися або зменшуватися) в результаті короткочасного старіння. Зміна маси після старіння визначають згідно з EN 12607-1 (RTFOT). Результати наведені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

#### Фізико-механічні показники бітумів після RTFOT

Зразки	Старіння		
	Зміна пенетрації, %	Зміна маси, г	Температура розм'якшення після RTFOT, Т
Згідно ДСТУ EN 12591:2017	≤9	≤0,8	43-51
БНД 70/100	1,85	0,65	46
БНД 70/100 + BERO +AA	0,23	0,08	48
БНД 70/100 + BERO +MA	0,14	0,05	50
БНД 70/100 + BERO +PEPA	0,04	0,01	49

Як видно з результатів дослідження, додавання добавки BERO до бітуму добре впливає на властивості бітумної композиції навіть після короткочасного старіння бітуму. Усі результати відповідають вимогами ДСТУ EN 12591:2017

#### **4.3. Порівняння ефективності BERO з сучасними товарними модифікаторами і добавками**

Ще одним етапом досліджень було порівняння експлуатаційних властивостей бітум-полімерних сумішей у складі яких є BERO та промислова адгезійна добавка марки Wetfix BE (поверхнево-активна речовина). Також для порівняння було взято полімер типу SBS Kraton D1192 (Kraton Polymers, США). Варто зазначити, що умови модифікування бітумів вищенаведеними

промисловими добавками є практично однаковими з оптимальними умовами модифікування бітумів з допомогою BERO. Результати досліджень наведені в табл. 4.5

Таблиця 4.5

Фізико-механічні показники модифікованих бітумів

	Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	Температура розм'якшення, °С	Дуктильність при 25 °С, см	Зчеплення з поверхнею скла, %	Зчеплення з поверхнею щебеню, бал
БНД 70/100	71	46	>100	36,3	2,5
БНД 70/100 + BERO +AA	73	47	>100	92,4	4,5
БНД 70/100 + BERO +MA	62	49	>100	81,3	4,5
БНД 70/100 + BERO +PEPA	67	47	>100	97,2	5,0
БНД 70/100 + Wetfix BE	87	46	> 100	92	5
БНД 70/100 + Kraton D1192	51	57	38	91	4.5

На основі даних табл. 4.5 можна зробити висновок, що введення в склад бітуму як промислового полімеру марки Wetfix BE, так і одержаної BERO веде до незначного збільшення температури розм'якшеності. Також спостерігається зростання адгезії бітум-полімерної композиції з поверхнею скла та каменю. У порівнянні одержаної добавки BERO і Kraton D1192 можна стверджувати, що добавка BERO є хорошим модифікатором для нафтових бітумів.

Також можна стверджувати, що введення у бітум 1,0 % мас. BERO веде до збільшення температури розм'якшеності (з 46 до 47 - 49 °С), а також значно зростає зчеплення з поверхнею скла (з 36 до 98 %).



#### 4.4. Оптимізація процесу модифікування дорожніх бітумів добавкою BERO

Для ефективного проведення експериментів і зниження затрат на його організацію проведено планування експерименту відповідно до існуючих методик.

Найбільший вплив на penetрацію та адгезію модифікованих бітумів мають температура, час та співвідношення реагентів. Ці параметри стали базовими факторами для планування експерименту, а penetрація та адгезія функцією відгуку.

- $x_1$  - вміст ініціатора (затверджувача),  $C_1$ , % ;
- $x_2$  - вміст добавки BERO  $C_2$ , %;
- $x_3$  - температура  $T$ ,  $^{\circ}C$ ;
- $x_4$  - час модифікування,  $t$ , хв.

У табл. 4.6. Наведені рівні факторів та інтервали варіювання. Для виявлення впливу факторів на функцію відгуку була складена матриця планування із врахуванням ефекту взаємодії факторів. Також було побудовано центральний композиційний ротатбельний план 2-го порядку (табл. 4.7). За функцію відгуку було обрано значення penetрації та адгезії модифікованого бітуму.

Таблиця 4.6.

**Рівні факторів та інтервали варіювання**

Назва фактора	Кодоване позначення	Рівні факторів					Інтервал варіювання
		-2	-1	0	+1	+2	
$C_1$ - вміст ініціатора (затверджувача), %	$x_1$	0	5,0	10,00	15,00	20,00	5
$C_2$ – вміст добавки BERO, %	$x_2$	0	1,75	3,50	5,25	7,00	1,75
$T$ – температура, $^{\circ}C$	$x_3$	140	150	160	170	180	100
$t$ – час, хв	$x_4$	0	90	180	270	360	90

Таблиця 4.7.

## Центральний композиційний ротатбельний план 2-го порядку

№	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_1x_2$	$x_1x_3$	$x_1x_4$	$x_2x_3$	$x_2x_4$	$x_3x_4$	$x_1^2$	$x_2^2$	$x_3^2$	$x_4^2$	$У_{ср}$ ( $П_{25}$ )	$У_{ср}$ ( $А_{02}$ )
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	67,25	86,44
2	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	65,25	93,06
3	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	71,00	87,71
4	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	69,00	94,94
5	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	69,00	86,59
6	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	67,00	93,21
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	68,50	87,86
8	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	66,50	94,49
9	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	72,00	86,86
10	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	69,75	93,48
11	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	71,50	88,13
12	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	69,50	94,76
13	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	69,75	87,01
14	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	67,75	93,63
15	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	69,25	88,28
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	67,25	94,91
17	1	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	64,50	74,99
18	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	61,25	94,46
19	1	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	67,00	72,41
20	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	66,00	92,89
21	1	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	74,00	92,14
22	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	68,75	92,14
23	1	0	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	68,00	72,80
24	1	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	68,25	92,42
25	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	66,25	92,39
26	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	66,25	92,39
27	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	66,25	92,39
28	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	66,25	92,39
29	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	66,25	92,39
30	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	66,25	92,39
31	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	66,25	92,39

Експерименти були рандомізовані в часі. Усі досліди повторювались двічі.

Для наочності, на рис. 4.4. - 4.9. зображені тривимірні поверхні розподілу значень пенетрації та адгезії від вмісту модифікатора і температури процесу модифікування дорожніх бітумів добавкою BERO, в присутності ініціаторів

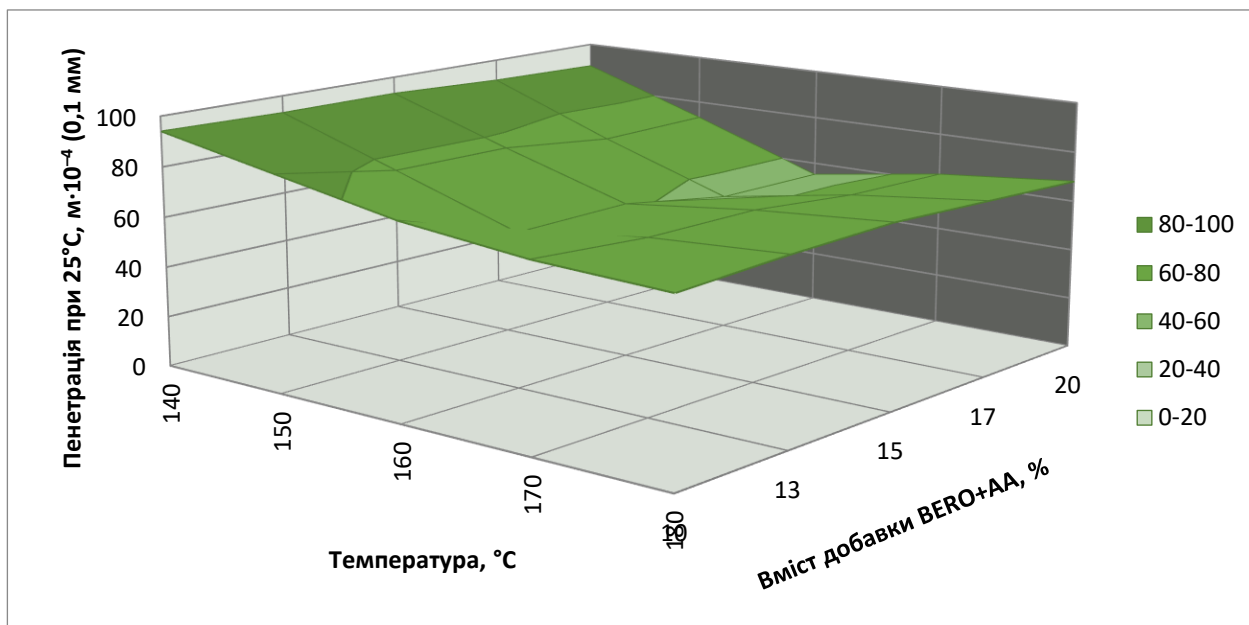


Рис. 4.4. Розподіл значень пенетрації бітуму від вмісту модифікатора і температури процесу модифікування дорожніх бітумів добавкою BERO, в присутності адипінової кислоти

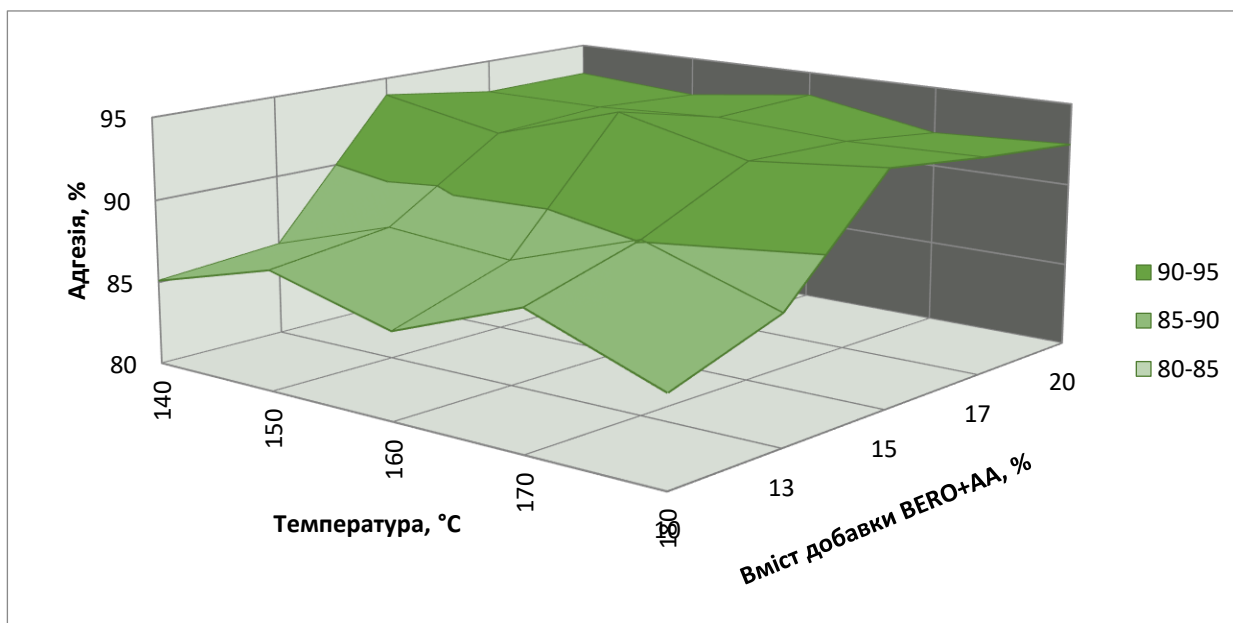


Рис. 4.5. Розподіл значень адгезії бітуму від вмісту модифікатора і температури процесу модифікування дорожніх бітумів добавкою BERO в присутності адипінової кислоти

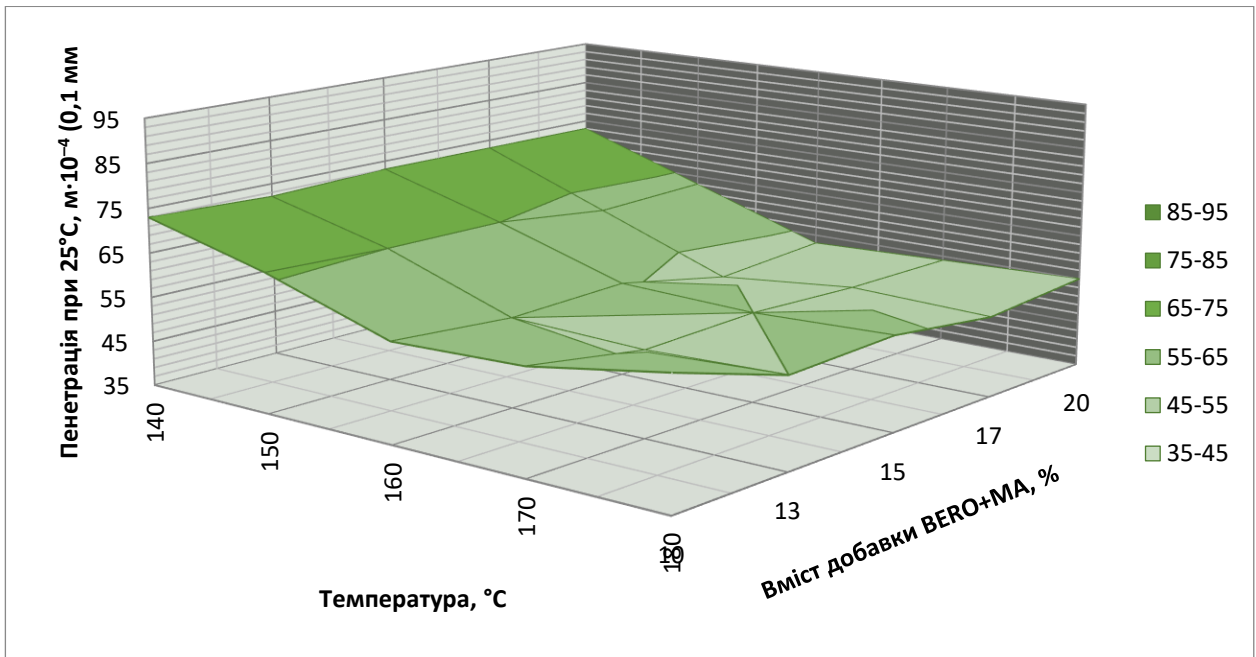


Рис. 4.6. Розподіл значень пенетрації бітуму від вмісту модифікатора і температури процесу модифікування дорожніх бітумів добавкою BERO в присутності малеїнового ангідриду

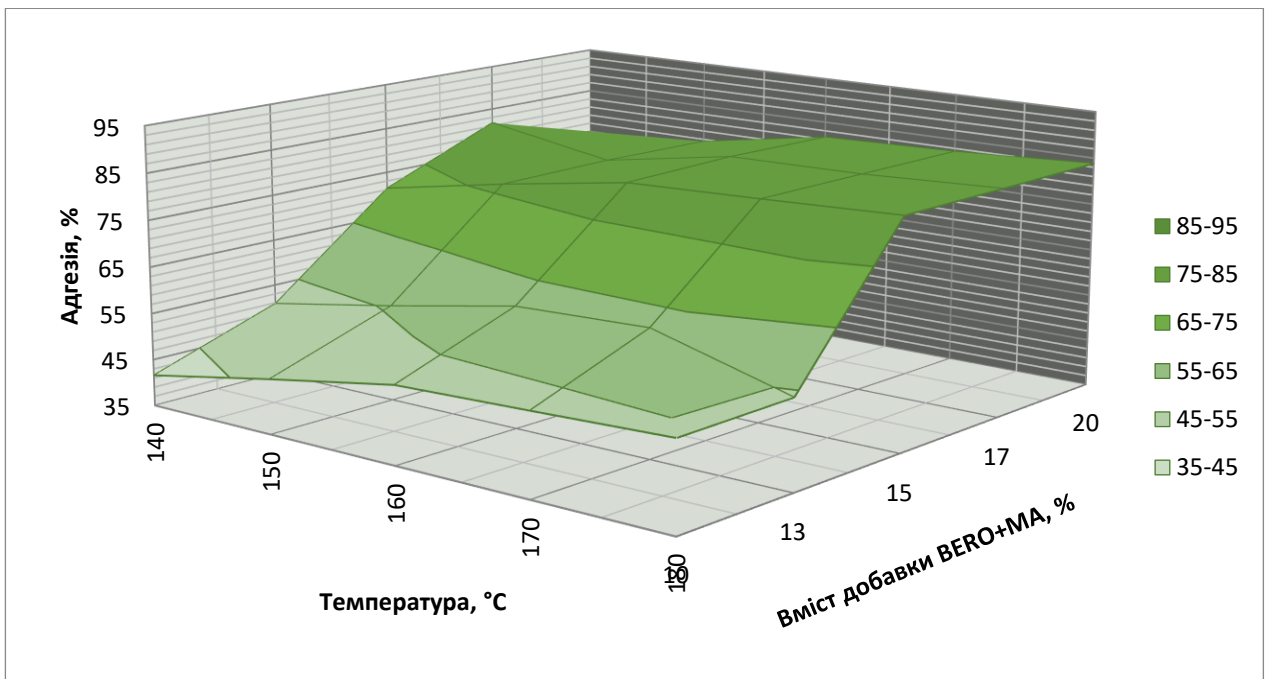


Рис. 4.7. Розподіл значень адгезії бітуму від вмісту модифікатора і температури процесу модифікування дорожніх бітумів добавкою BERO в присутності малеїнового ангідриду

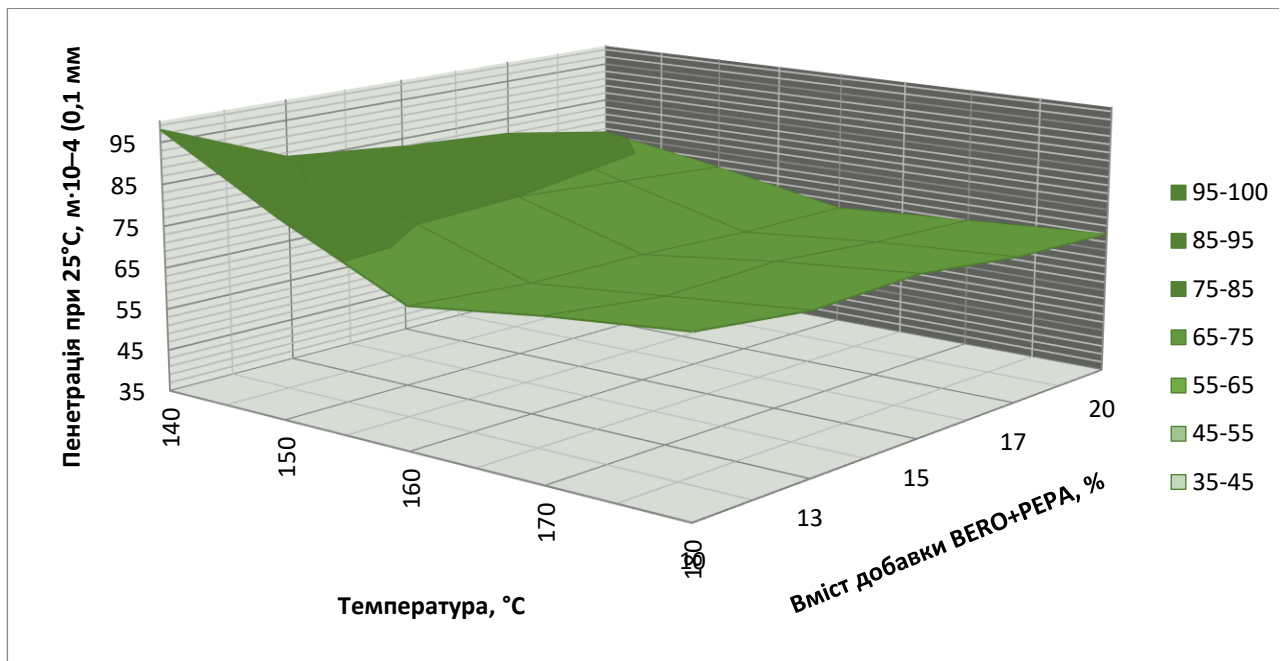


Рис. 4.8. Розподіл значень пенетрації бітуму від вмісту модифікатора і температури процесу модифікування дорожніх бітумів добавкою BERO в присутності поліетиленполіаміну

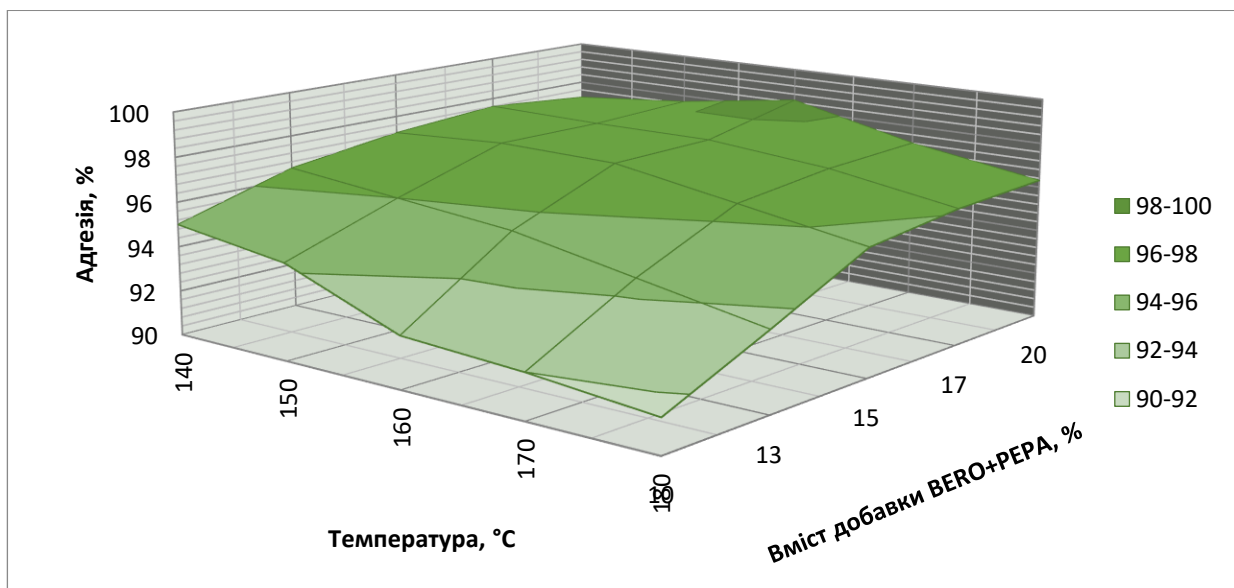


Рис. 4.9. Розподіл значень адгезії бітуму від вмісту модифікатора і температури процесу модифікування дорожніх бітумів добавкою BERO в присутності поліетиленполіаміну

**Опрацювання результатів.** Опрацювання результатів вимірювань проводилось за відомими методами математичної статистики приведеними до наукових досліджень [4-6]. Оцінка відтворюваності дослідів зводилася до визначення дисперсії відтворюваності дослідів.

Відхилення результату будь-якого дослідів від середньоарифметичного свідчить про мінливість паралельних дослідів. Для виміру цієї мінливості можна застосувати дисперсію:

$$s^2 = \frac{\sum_1^n (y_i - y_{cp})^2}{n-1},$$

де  $(n - 1)$  – число степенів вільності, що на 1 менше кількості дослідів.

Визначалася квадратична похибка:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_1^n (y_i - y_{cp})^2}{n-1}}.$$

Для перевірки однорідності дисперсій використовувався критерій Фішера  $F$  ( $F$  – критерій), що рівний відношенню більшої дисперсії  $s_{max}^2$  до меншої  $s_{min}^2$ :

$$F = \frac{s_{max}^2}{s_{min}^2}.$$

Далі порівнювалось отримане значення  $F$  із табличним значенням критерію Фішера  $F_{табл}$ . Якщо табличне значення буде меншим від значення отриманого з експерименту, то така дисперсія є неоднорідною і потрібні додаткові перевірки результатів вимірювань.

Для неоднорідних дисперсій, а також для певності однорідності дисперсії, використовувався критерій Кохрена  $G$  ( $G$  – критерій).

## Визначення похибок при дослідженні вмісту іонів кадмію

№	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$u_{cp}$	$x_1^2 u_{cp}$	$x_2^2 u_{cp}$	$x_3^2 u_{cp}$	$x_4^2 u_{cp}$	$\Sigma x_i^2 u_{cp}$	$x_1 u_{cp}$	$x_2 u_{cp}$	$x_3 u_{cp}$	$x_4 u_{cp}$	$x_1 x_2 u_{cp}$	$x_1 x_3 u_{cp}$	$x_1 x_4 u_{cp}$	$x_2 x_3 u_{cp}$	$x_2 x_4 u_{cp}$	$x_3 x_4 u_{cp}$	$S^2_u \times 10^4$	
1	5	2	150	90	67,25	67,25	67,25	67,25	67,25	269,00	-67,25	-67,25	-67,25	-67,25	67,25	67,25	67,25	67,25	67,25	67,25	0,25	
2	15	2	150	90	65,25	65,25	65,25	65,25	65,25	261,00	65,25	-65,25	-65,25	-65,25	-65,25	-65,25	-65,25	-65,25	65,25	65,25	65,25	0,01
3	5	5	150	90	71,00	71,00	71,00	71,00	71,00	284,00	-71,00	71,00	-71,00	-71,00	-71,00	71,00	71,00	-71,00	-71,00	71,00	0,16	
4	15	5	60	90	69,00	69,00	69,00	69,00	69,00	276,00	69,00	69,00	-69,00	-69,00	69,00	-69,00	-69,00	-69,00	-69,00	69,00	0,04	
5	5	2	170	90	69,00	69,00	69,00	69,00	69,00	276,00	-69,00	-69,00	69,00	-69,00	69,00	-69,00	69,00	-69,00	69,00	-69,00	0,04	
6	15	2	170	90	67,00	67,00	67,00	67,00	67,00	268,00	67,00	-67,00	67,00	-67,00	-67,00	67,00	-67,00	-67,00	67,00	-67,00	0,16	
7	5	5	170	90	68,50	68,50	68,50	68,50	68,50	274,00	-68,50	68,50	68,50	-68,50	-68,50	-68,50	68,50	68,50	-68,50	-68,50	0,04	
8	15	5	170	90	66,50	66,50	66,50	66,50	66,50	266,00	66,50	66,50	66,50	-66,50	66,50	66,50	-66,50	66,50	-66,50	-66,50	0,16	
9	5	2	150	270	72,00	72,00	72,00	72,00	72,00	288,00	-72,00	-72,00	-72,00	72,00	72,00	72,00	-72,00	72,00	-72,00	-72,00	0,36	
10	15	2	150	270	69,75	69,75	69,75	69,75	69,75	279,00	69,75	-69,75	-69,75	69,75	-69,75	-69,75	69,75	69,75	-69,75	-69,75	0,01	
11	5	5	150	270	71,50	71,50	71,50	71,50	71,50	286,00	-71,50	71,50	-71,50	71,50	-71,50	71,50	-71,50	-71,50	71,50	-71,50	0,64	
12	15	5	150	270	69,50	69,50	69,50	69,50	69,50	278,00	69,50	69,50	-69,50	69,50	69,50	-69,50	69,50	-69,50	69,50	-69,50	0,36	
13	5	2	170	270	69,75	69,75	69,75	69,75	69,75	279,00	-69,75	-69,75	69,75	69,75	69,75	-69,75	-69,75	-69,75	-69,75	69,75	0,02	
14	15	2	170	270	67,75	67,75	67,75	67,75	67,75	271,00	67,75	-67,75	67,75	67,75	-67,75	67,75	67,75	-67,75	-67,75	67,75	0,01	
15	5	5	170	270	69,25	69,25	69,25	69,25	69,25	277,00	-69,25	69,25	69,25	69,25	-69,25	-69,25	-69,25	69,25	69,25	69,25	0,25	
16	15	5	170	270	67,25	67,25	67,25	67,25	67,25	269,00	67,25	67,25	67,25	67,25	67,25	67,25	67,25	67,25	67,25	67,25	0,01	
17	0	4	160	180	64,50	258,00	0,00	0,00	0,00	258,00	-129,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,64	
18	20	4	160	180	61,25	245,00	0,00	0,00	0,00	245,00	122,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49	
19	0	0	160	180	65,25	0,00	261,00	0,00	0,00	261,00	0,00	-130,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	
20	0	7	160	180	64,25	0,00	257,00	0,00	0,00	257,00	0,00	128,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	
21	0	4	140	180	72,25	0,00	0,00	289,00	0,00	289,00	0,00	0,00	-144,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	
22	0	4	180	180	67,00	0,00	0,00	268,00	0,00	268,00	0,00	0,00	134,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	
23	0	4	160	0	66,25	0,00	0,00	0,00	265,00	265,00	0,00	0,00	0,00	-132,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	
24	0	4	160	360	66,50	0,00	0,00	0,00	266,00	266,00	0,00	0,00	0,00	133,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	
25	0	0	140	0	74,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	
26	0	0	140	0	74,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	
27	0	0	140	0	74,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	
28	0	0	140	0	74,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	
29	0	0	140	0	74,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	
30	0	0	140	0	74,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,53	
31	0	0	140	0	74,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,21	

## Значимі коефіцієнти регресії.

Показник	Функція відгуку	
	Пенетрація	Адгезія
b <sub>0</sub>	74,7516	92,3895
b <sub>1</sub>	-0,9479	3,8563
b <sub>2</sub>	0,1146	2,1563
b <sub>3</sub>	-0,8646	0,0250
b <sub>4</sub>	0,5729	1,7488
b <sub>12</sub>	0,0156	0,0375
b <sub>13</sub>	0,0156	-0,0375
b <sub>14</sub>	-0,0156	-0,0375
b <sub>23</sub>	-0,5469	-0,0375
b <sub>24</sub>	-0,5156	-0,0375
b <sub>34</sub>	-0,4531	0,0375
b <sub>11</sub>	-2,4931	-1,0537
b <sub>22</sub>	-2,0244	-1,5725
b <sub>33</sub>	-0,8056	0,7994
b <sub>44</sub>	-1,6181	-1,5831

Проведена серія дослідів згідно з матрицею планування експерименту та розраховані коефіцієнти регресійних рівнянь для обох функцій відгуку (табл. 4). Аналізуючи значення коефіцієнтів можна зробити висновок, що на пенетрацію та адгезію бітуму впливають всі вибрані нами фактори. Зміна будь-якого з них призводить до зміни якісних характеристик бітуму.

Після розкодування змінних одержані регресійні рівняння у фізичних змінних, виду:

$$\text{Пенетрація} = 74,752 + 0,948 x_1 + 0,115 x_2 + 0,865 x_3 + 0,573 x_4 + 0,016 x_1 x_2 + 0,016 x_1 x_3 + (-0,016 x_1 x_4) + -0,547 x_2 x_3 + (-0,516 x_2 x_4) + (-0,453 x_3 x_4) + (-2,493 x_{12}) + (-2,024 x_{22}) + (-0,806 x_{32}) + (-1,618 x_{42})$$

$$\text{Адгезія} = 92,390 + 3,856 x_1 + 2,156 x_2 + 0,025 x_3 + 1,749 x_4 + 0,038 x_1 x_2 + 0,03 x_1 x_3 + (-0,038 x_1 x_4) + (-0,037 x_2 x_3) + (-0,037 x_2 x_4) + 0,038 x_3 x_4 + (-1,054 x_{12}) + (-1,572 x_{22}) + 0,799 x_{32} + (-1,583 x_{42})$$



які є придатними до адекватного опису процесу модифікування дорожніх бітумів добавкою BERO.

#### **4.5. Висновки до розділу**

В ході досліджень, за допомогою модифікації дорожнього бітуму епоксидом ріпакової олії вдалося підвищити якісні властивості дорожнього бітуму, зокрема суттєвого підвищення вдалося добитися по адгезійних властивостях.

Вивчено адгезійні властивості модифікованого бітуму до скла та каменю, і підтверджено їх за допомогою (rolling bottle test) - відшарування від щебеню протягом тривалого періоду часу. Вивчена ефективність BERO після прогріття бітуму та зчеплювальні властивості бітуму модифікованого BERO в залежності від типу затверджувача: адипінової кислоти (AA), малеїнового ангідриду (MA) та поліетиленполіаміну (PEPA). Кращі зчеплювальні властивості з мінеральними матеріалами показав бітум, модифікований композицією BERO+PEPA. Композиції BERO+AA та BERO+MA показали практично однакові результати.

Також було проведене порівняння властивостей бітумних сумішей у складі яких є BERO, полімер типу SBS Kraton D1192 (Kraton Polymers, США). та промислова адгезійна добавка марки Wetfix BE (поверхнево-активна речовина).

Адгезійні властивості модифікованого бітуму було підтверджено різними сучасними методами аналізу зокрема RTFOT.

Результати експериментів, описані в даному розділі, викладені в публікаціях у фахових журналах [141, 143]

## РОЗДІЛ 5

### ВПЛИВ BERO НА ВЛАСТИВОСТІ АСФАЛЬТОБЕТОНІВ

Як було показано в попередніх дослідженнях, BERO позитивно впливає на властивості бітумів. Цікаво було б встановити вплив модифікації BERO у складі асфальтобетонних сумішей. Асфальтобетонні суміші готувалися на основі бітумів БНД 70/100 немодифікованого і БНД 70/100, модифікованого BERO.

Для вивчення впливу модифікованого BERO бітуму на властивості асфальтобетону необхідно порівняти фізико-механічні властивості модифікованого і немодифікованого асфальтобетонів. Для того, щоб можна було оцінити вплив BERO, необхідно було створити подібні за гранулометричним складом асфальтобетони. Тому для забезпечення рівноцінних умов порівняння та об'єктивної оцінки впливу BERO на характеристики асфальтобетону готували суміш з однаковим гранулометричним складом для кожної серії дослідів,.

У якості вихідних матеріалів використовували як чистий бітум нафтовий дорожній марки БНД 70/100, так і модифікований епоксидом ріпакової олії в кількості 3 %мас., за температури 160 °С протягом 2 год. У ролі затверджувачів використано адипінову кислоту (АА), малеїновий ангідрид (МА) та поліетиленполіамін (РЕРА). Такий вибір має показати різницю між властивостями модифікованого асфальтобетону з використанням добавки і без неї.

#### **5.1. Вивчення фізико-механічних характеристик модифікованого асфальтобетону**

Для визначення фізико-механічних властивостей асфальтобетону використали зразки циліндричної форми, які виготовляють ущільненням сумішей і приготовані в лабораторних умовах.

Після формування зразків асфальтобетону на основі стандартного та модифікованого бітумів було визначено їх фізико-механічні характеристики та

вивчено зміни властивостей асфальтобетону, приготованого на основі модифікованого бітуму BERO. Всі випробування були проведені в лабораторії згідно ДСТУ Б В.2.7-89-99. Результати випробувань наведено у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

**Фізико-механічні характеристики дрібнозернистого асфальтобетону**

Найменування показників	Середня густина, г/см <sup>3</sup>	Водо-насичення, % за об'ємом	Границя міцності при стиску, МПа за температури:	
			20°C	50°C
БНД 70/100	2.37	2,8	5,6	2,2
БНД 70/100 + BERO +AA	2,37	2,3	6,5	2,2
БНД 70/100 + BERO +MA	2,37	3,2	6,6	2,6
БНД 70/100 + BERO +PEPA	2,37	3,0	6,7	2,4
Відповідність вимогам ДСТУ Б В.2.7-119:2011 А-2	-	Не більше 3,5	Не менше 2,7	Не менше 1,2

Вплив на міцність асфальтобетону при стиску за температури 20 °С є практично однаковим для усіх модифікованих бітумів. Але міцність асфальтобетону при стиску за температури 50 °С уже різниться залежно від використаного затверджувача. Аналізуючи одержані результати спостерігаємо, що BERO придатний для використання як модифікатор бітумів, які використовують для асфальтобетонів, зокрема за температури 20 °С найвищий показник міцності проявляє асфальтобетон, модифікований BERO в композиції з поліетиленполіаміном, тоді як за температури 50 °С кращі результати міцності показує композиція BERO з малеїновим ангідридом. В цілому, асфальтобетон, модифікований BERO, має вищі показники границі міцності при стиску за температури 20 °С та 50 °С (порівняно з асфальтобетоном на основі немодифікованого бітуму). Внаслідок цього зростає також і когезійна міцність суміші. Це може свідчити про те, що вони характеризуються більшою

теплостійкістю, а асфальтобетонні покриття, облаштовані з їх використанням, матимуть більшу колієстійкість в експлуатаційних умовах.

Варто зазначити, що модифікація бітумів добавкою BERO є технологічно простою, не вимагає специфічного обладнання і виконується за стандартною технологією, то того ж дана добавка є дешевою і виготовляється на основі вітчизняної, дешевої, екологічної та відновлюваної сировини.

## **5.2. Порівняння фізико-механічних властивостей асфальтобетону на основі бітумів, модифікованих різними добавками.**

Серед добавок, які підвищують якість бітумів та асфальтобетонів відомо безліч модифікаторів [138, 139], найбільш популярними з яких є полімери. Їх також поділяють на термопласти, термоеластоласти, терполімери і латекси. Такі добавки здатні знижувати чутливість бітумів до зміни температури, підвищувати когезійну міцність і теплостійкість в'язучих, можуть надавати їм більшої еластичності, а також покращувати їх поведінку при низьких температурах. Це в свою чергу сприяє підвищенню міцності, зсувостійкості і тріщиностійкості асфальтобетонних покриттів. До термореактивних модифікаторів і відноситься концепція епоксидного асфальту, недоліками яких є висока вартість, нафтове походження та токсичність.

Проте висока ціна на модифікатори є головною причиною, яка стримує збільшення обсягів використання асфальтобетонів на основі модифікованих бітумів, а їхнє введення в бітум підвищує вартість в'язучого в 1,5-2 рази. Зменшити витрати можна завдяки використанню дешевших добавок не вдається внаслідок необхідного їх більшого вмісту в суміші (від 5 до 7%). Також дешеві добавки не забезпечують бітум необхідними властивостями, зокрема: еластичність, висока теплостійкість, збільшення пластичності і деформативності при низьких температурах і т.д.[120].

Враховуючи вище сказане, було прийнято рішення порівняти отримані результати фізико-механічних властивостей асфальтобетону, модифікованого BERO, з асфальтобетонами, модифікованими різними сучасними добавками.

Для порівняння було взято результати випробувань властивостей асфальтобетонів, модифікованих такими добавками: Licomont.BS 100 і Kraton D1192[139]

«Licomont BS 100» є продуктом реакції сумішей довголанцюгових жирних кислот з аліфатичними діамінами. Існує два типи цієї добавки - Licomont.BS 100 (використана в цьому дослідженні) та Licomont.BS 100 MB. Полімер Kraton D1192 - це прозорий лінійний блок-кополімер на основі стиролу та бутадієну зі зв'язаним стиролом 30% мас.

Технологічні параметри модифікації товарними добавками були наступними: модифікація BND 70/100 синтетичним воском Licomont. BS 100 - температура модифікації - 160 ° С, час - 3 год, модифікація полімером Kraton D1192, виготовлена при температурі 180 ° С протягом 5 год.

Таблиця 5.2.

**Фізико-механічні властивості асфальтобетону,  
модифікованого різними добавками**

Найменування показників	Вміст добавки в бітумі, %	Водонасичення, % за об'ємом	Середня густина, г/см <sup>3</sup>	Границя міцності МПа, за температури:		Коефіцієнт водостійкості
				20 °С	50 °С	
БНД 70/100	3	2,8	2,37	5,6	2,2	0,92
БНД 70/100 + BERO +AA	3	2,3	2,37	6,5	2,2	0,98
БНД 70/100 + BERO +MA	3	3,2	2,37	6,6	2,6	0,97
БНД 70/100 + BERO +PEPA	3	3,0	2,37	6,7	2,4	0,97
BND 70/100 + Licomont.BS 100	3	-	-	4,9	1,6	0,95
BND 70/100 + Kraton D1192	3	-	-	6,5	2,5	0,97

Порівнюючи результати фізико-механічних властивостей асфальтобетону модифікованого BERO і іншими сучасними добавками, можна стверджувати, що добавка BERO є ефективним модифікатором для нафтових бітумів, що входять до складу асфальтобетону. За, практично однакових умов модифікування бітуму і формування асфальтобетону, показники асфальтобетону на основі бітуму модифікованого EPO є високими, і навіть перевищують фізико-механічні властивості, асфальтобетонів на основі бітумів модифікованих іншими добавками.

Отже, модифікуюча добавка BERO:

- може покращити фізико-механічні властивості модифікованих бітумів (адгезію, пенетрацію, температуру розм'якшення);
- є простою у застосуванні;
- покращує властивості асфальтобетону;
- може конкурувати з сучасними ефективними вітчизняними та зарубіжними аналогами.

### **5.3. Порівняльна оцінка вартості добавки EPO з іншими добавками.**

Для визначення економічної доцільності випуску дрібнозернистої асфальтобетонної суміші з використанням модифікованого бітуму BERO був проаналізований економічний ефект від використання даного матеріалу для ремонту дорожніх покриттів. Також була проведена калькуляція виготовлення 100 т асфальтобетону з використанням різних модифікованих бітумів (додаток Б, В, Г)

Розрахунок економічної доцільності випуску дрібнозернистої асфальтобетонної суміші з використанням модифікованого бітуму BERO показав, що вартість дрібнозернистої асфальтобетонної суміші, яка виготовлена з використанням модифікованого бітуму BERO, є меншою у порівнянні з виготовленням такої ж суміші з додаванням модифікатора Kraton D 1101. Варто відмітити адгезійні властивості бітуму та міцнісні характеристики асфальтобетонної суміші, яка була виготовлена з використанням модифікованого бітуму BERO, є в порівнянні з подібними існуючими сумішами,

що дозволяє дотримуватись міжремонтних термінів автодоріг з нежорстким дорожнім покриттям, і є обумовлені в ДСТУ. Варто зазначити, що виготовлення та вкладання асфальтобетонної суміші на базі добавки BERO не потребує додаткових вузлів та агрегатів, крім того, вищезгадана добавка є вітчизняним матеріалом, що, в подальшому, впливатиме на зменшення її вартості на етапі промислового виготовлення. Що дасть суттєву економію ремонтно-будівельних робіт на мережі автодоріг як загального користування, так і на шляхово-вуличній мережі населених пунктів.

#### **5.4 Висновки до розділу**

Результати досліджень свідчать про ефективність добавки BERO та її позитивний вплив на показники границі міцності при стиску, що вплине на підвищення довговічності дорожнього покриття.

Бітум, модифікований BERO, відповідає стандартам [136]. Його характеристики є кращими для модифікованих бітумів. Асфальтобетон, модифікований з допомогою BERO, має більш високі показники міцності в порівнянні з іншими асфальтобетонами.

Результати експериментів, описані в даному розділі, викладені в публікаціях у фахових журналах [144], а також підтверджені актом випробовувань (додаток А)

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі теоретично узагальнено та вирішено важливу науково-практичну задачу інтенсифікації процесу модифікації дорожнього бітуму епоксидом ріпакової олії при ініціюванні хімічними сполуками, що дозволяє скоротити час модифікації у 2-2.5 рази, знизити температуру процесу на 15-20 град і покращити характеристики модифікованого бітуму та асфальтобетону, виготовленого на його основі.

1. В якості ініціаторів досліджено адипінову кислоту, малеїновий ангідрид та полетиленполіамін з епоксидом ріпакової олії (BERO), що дало змогу інтенсифікувати процес модифікації дорожніх бітумів. Показано позитивний вплив усіх досліджених композицій на якісні властивості бітуму, а саме адгезію при збереженні всіх інших показників у межах норм.

2. Визначено оптимальні вміст ініціатора в композиції BERO. Встановлено що 15% ініціатора в модифікуючій суміші дозволяє підвищити показник адгезії у 2-3 рази.

3. Досліджено залежність фізико-механічних властивостей бітуму, модифікованого BERO, від температури проведення процесу модифікування і встановлено оптимальну температуру процесу модифікації - 160 °С.

4. Встановлено, що додавання BERO в бітуми в кількості 1-3 % мас. покращує експлуатаційні характеристики бітумів. Зокрема, адгезія зростає у 2-3 рази, температура розм'якшеності є практично однаковою в порівнянні з немодифікованим бітумом, пенетрація знижується на ~10-15 %, що підтверджено різними сучасними методами аналізу

5. Показано, що застосування енергії ультразвукової кавітації для процесу модифікації бітуму епоксидом ріпакової олії не дає позитивних результатів у зміні характеристик бітуму, на відміну від ультразвукової обробки немодифікованого бітуму. Обґрунтовані причини такого явища.

6. Встановлено, що добавки BERO мають позитивний вплив на характеристики асфальтобетону, виготовленого із модифікованого бітуму, а саме зростає границя його міцності при стиску, що впливає на підвищення



довговічності дорожнього покриття. Бітум, модифікований BERO, відповідає європейськими і світовим стандартам. Його характеристики є кращими для модифікованих бітумів. Асфальтобетон, модифікований з допомогою BERO, має більш високі показники міцності в порівнянні з іншими асфальтобетонами, що підтверджено актом випробовувань.

7. Результати роботи проаналізовані будівельним експертом I категорії Козубом В.В., яким підтверджена економічна доцільність випуску дрібнозернистої асфальтобетонної суміші з використанням бітуму, модифікованого BERO, а також розраховано очікуваний економічний ефект від використання даного матеріалу для ремонту та улаштування нежорстких дорожніх покриттів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. (ДСТУ EN 12597, EN 12597:2014, IDT Bitumen and Bituminous Binders-Terminology; European Committee for Standardization)
2. D'Melo, D.; Taylor, R. Constitution and Structure of Bitumens. In The Shell Bitumen Handbook, 6th ed.; Hunter, R.N., Self, A., Read, J., Eds.; ICE Publishing: London, UK, 2015; ISBN 978-0727758378.
3. Lesueur, D. The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009, 145, 42–82. [CrossRef] [PubMed]
4. Zhang W, Ding L, Jia Z. Design of SBS-Modified Bitumen Stabilizer Powder Based on the Vulcanization Mechanism. *Applied Sciences*, 2018, 8: 457.
5. Airey G D. Rheological Properties of Styrene Butadiene Styrene Polymer Modified Bitumen. *Fuel*, 2003, 82(14): 1709-1719.
6. Pyshyev S, Demchuk Y, Gunka V, Sidun Iu, Shved M, Bilushchak H, Obshta A. Development of Mathematical Model and Identification of Optimal Conditions to Obtain Phenol-Cresol-Formaldehyde Resin. *Chemistry & Chemical Technology*, 2019, 13(2): 212-217.
7. Gunka V, Demchuk Y, Pyshyev S, Anatolii S, Lypko Y. The selection of raw materials for the production of road bitumen modified by phenol-cresol-formaldehyde resins. *Petroleum and Coal*, 2018, 60(6): 1199-1206.
8. Gunka V, Sidun Iu, Solodkyy S, Vytrykush N. Hot Asphalt Concrete with Application of Formaldehyde Modified Bitumen. *Proceedings of CEE 2019. CEE 2019. Lecture Notes in Civil Engineering*, 2020, 47.
9. Wei J and Zhang Y. Study on the Curing Process of Epoxy Asphalt. *Journal of Testing and Evaluation*, 2020, 40(7): 1169-1176.
10. Slurry surfacing mixes on the basis of bitumen modified with phenol-cresol-formaldehyde resin. *Chemistry & Chemical Technology*, 2020, 14(2): 251-256.
11. McNally, T. Introduction to polymer modified bitumen (PmB). In *Polymer Modified Bitumen Properties and Characterisation*, 1st ed.; McNally, T., Ed.; Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2011.

12. Petersen, J.C. Chemical Composition of Asphalt as Related to Asphalt Durability: State of the Art. *Transp. Res. Rec.* 1984, 999, 13–30.
13. Mortazavi, M.; Moulthrop, J.S. *SHRP Materials Reference Library*; SHRP report A-646; National Research Council: Washington, DC, USA, 1993.
14. Гун Р. Б. Нефтяные битумы / Гун Р. Б. – М.: Химия, 1973. – 432 с.
15. Грудников И. Б. Производство нефтяных битумов / Грудников И. Б. – М.: Химия, 1983. – 192 с.
16. Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти / С. Р. Сергиенко, Б. А. Таимова, Е. И. Талалаев. – М.: Наука, 1979. – 269 с.
17. Галдина В. Д. Модифицированные битумы / В. Д. Галдина // Учебное пособие. – Омск, 2009. – 228 с.
18. Эрих В. Н. Химия и технология нефти и газа / В. Н. Эрих, М. Г. Расина, М. Г. – Л.: Химия, 1972. – 464с.
19. Колбановская А. С. Дорожные битумы / Колбановская А. С., Михайлов В. В. – М.: Транспорт, 1973. – 264 с.
20. "Эмульсионно-Битумные Технологии". [Электронный ресурс]: <http://emulbittech.ru> – Режим доступа: <http://emulbittech.ru/lineynyy>
21. Speros E. Moschopedis. Chemical Modification of Bitumen Heavy Ends and Their Non-Fuel Uses / Speros E. Moschopedis and James G. Speight // *Shale Oil, Tar Sands, and Related Fuel Sources*. – 1976. – Vol. 12. – P. 144-152.
22. А. Р. Бикмухаметова. Химическая модификация дорожного битума  $\alpha$ -олефинами / А. Р. Бикмухаметова, А. Р. Мунирова, Р. З. Фахрутдинов, Т. Ф. Ганиева // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Вып 16. – С. 244–247.
23. Krzysztof Zieliński. Impact of chemical and physical modification on thermoplastic characteristics of bitumen / Krzysztof Zieliński, Michał Babiak, Maria Ratajczak, Jacek Kosno // *Procedia Engineering*. – 2017. – Vol. 172. – P. 1297 – 1304.
24. Henderson, G. Bituminous Binders and Process of Making Same from Coal-Tar Pitch. U.S. Patent 1264932, 30 July 1917.

25. Gagle, D.W.; Draper, H.L. High Ductility Asphalt. U.S. Patent 4130516, 12 April 1976. 117. Wen, G.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Sun, K.; Chen, Z. Vulcanization characteristics of asphalt/SBS blends in the presence of sulphur. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 82, 989–996. [CrossRef]
26. Syroezhko, A.M.; Begak, O.Y.; Fedorov, V.V.; Gusarova, E.N. Modification of paving asphalts with sulphur. *Russ. J. Appl. Chem.* 2003, 76, 491–496.
27. Zhang, F.; Yu, J.; Wu, S. Effect of ageing on rheological properties of storage-stable SBS/sulphur-modified asphalts. *J. Hazard Mater.* 2010, 182, 507–517. [CrossRef]
28. Zhang, F.; Yu, J.; Han, J. Effects of thermal oxidative ageing on dynamic viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS-and SBS/sulphur-modified asphalts. *Constr. Build. Mater.* 2011, 25, 129–137. [CrossRef]
29. Petrossi, U. Modifizierte Bitumen und Verahren zu Ihrer Herstellung. U.S. Patent 3803066, 22 February 1971
30. Maldonado, P.; Mas, J.; Phung, T.K. Process for Preparing Bitumen-Polymer Compositions. U.S. Patent 4145322, 20 March 1979.
31. Bonemazzi, F.; Braga, V.; Corrieri, R.; Giavarini, C. Characteristics of polymers and polymer-modified binders. *Transp. Res. Rec.* 1996, 1535, 36–47. [CrossRef] *Appl. Sci.* 2019, 9, 742 30 of 35
32. Sun, D.; Ye, F.; Shi, F.; Lu, W. Storage stability of SBS-modified road asphalt: Preparation, morphology, and rheological properties. *Pet. Sci. Technol.* 2006, 24, 1067–1077. [CrossRef]
33. Lee, D. Modification of asphalt and asphalt paving mixtures by sulfur additives. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1975, 14, 171–177. [CrossRef]
34. De Filippis, P.; Giavarini, C.; Santarelli, M.L. Reaction of visbreaker bitumens with sulfur. *Pet. Sci. Technol.* 1997, 15, 743–753. [CrossRef]
35. De Filippis, P.; Giavarini, C.; Santarelli, M.L. Sulphur-extended asphalt: Reaction kinetics of H<sub>2</sub>S evolution. *Fuel* 1998, 77, 459–463. [CrossRef]
36. Schermer, W.E.M.; Steernberg, K. Preparation Process for Polymer-Modified Bitumen. U.S. Patent 5719216A, 21 September 1996

37. Kodrat, I.; Sohn, D.; Hesp, S.A.M. Comparison of polyphosphoric acid-modified asphalt binders with straight and polymer-modified materials. *Transp. Res. Rec.* 2007, 1998, 47–55. [CrossRef]
38. Ashry, E.S.H.; Awad, L.; El Zaher, M.A.; Elkharashe, E.; Bkheat, A.A. Modification of asphalt properties. *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.* 2008, 24, 273–285. [CrossRef]
39. Huang, S.C.; Turner, T.; Miknis, F.; Thomas, K. Long-term aging characteristics of polyphosphoric acid-modified asphalts. *Transp. Res. Rec.* 2008, 2051, 1–7. [CrossRef]
40. Masson, J.F.; Collins, P.; Woods, J.R.; Bundalo-Perc, S.; Margeson, J. Chemistry and effects of polyphosphoric acid on the microstructure, molecular mass, glass transition temperatures and performance grades of asphalts. *J. Assoc. Asph. Paving Technol.* 2009, 78, 403–430.
41. Baumgardner, G.L. Why and how of polyphosphoric acid modification—An industry perspective. *J. Assoc. Asph. Paving Technol.* 2010, 79, 663–678.
42. Bennert, T.; Martin, J.V. Polyphosphoric acid in combination with styrene butadiene styrene block copolymerlaboratory mixture evaluation. *J. Assoc. Asph. Paving Technol.* 2010, 79, 773–791.
43. D'Angelo, J.A. Effect of poly phosphoric acid on asphalt binder properties. *J. Assoc. Asph. Paving Technol.* 2010, 79, 679–693. *Appl. Sci.* 2019, 9, 742 33 of 35
44. McGennis, R.B. Case study: Implementation of polyphosphoric acid modification of asphalt binders and related experience. *J. Assoc. Asph. Paving Technol.* 2010, 79, 793–816.
45. Romagosa, E.E.; Maldonado, R.; Fee, D.; Dongre, R. Polyphosphoric acid binder modification. *J. Assoc. Asph. Paving Technol.* 2010, 79, 743–771.
46. Masson, J.-F.; Gagné, M. Polyphosphoric Acid (PPA)-Modified Bitumen: Disruption of the Asphaltenes Network Based on the Reaction of Non-basic Nitrogen with PPA. *Energy Fuels* 2008, 22, 3402–3406. [CrossRef]
47. Miknis, F.P.; Thomas, K.P. NMR Analysis of Polyphosphoric Acid-modified Bitumens. *Road Mater. Pavement Des.* 2008, 9, 59–72. [CrossRef]

48. Orange, G.; Jean-Valery, M.; Menapace, A.; Hemsley, M.; Baumgardner, G.L. Rutting and moisture resistance of asphalt mixtures containing polymer and polyphosphoric acid modified bitumen. *Road Mater. Pavement Des.* 2004, 5, 323–354. [CrossRef]
49. Baumgardner, G.L.; Masson, J.-F.; Hardee, J.R.; Menapace, A.M.; William, A.G. Polyphosphoric acid modified asphalt: Proposed mechanisms. *J. Assoc. Asph. Paving Technol.* 2005, 74, 283–305.
50. Thomas, K.P.; Turner, T.F. Polyphosphoric-acid modification of asphalt binders—Impact on rheological and thermal properties. *Road Mater. Pavement Des.* 2008, 9, 181–205. [CrossRef]
51. Oliviero Rossi, C.; Spadafora, A.; Teltayev, B.; Izmailova, G.; Amerbayev, Y.; Bortolotti, V. Polymer modified bitumen: Rheological properties and structural characterization. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2015, 480, 390–397. [CrossRef]
52. Zhang, F.; Hu, C. The research for SBS and SBR compound modified asphalts with polyphosphoric acid and sulphur. *Constr. Build. Mater.* 2013, 43, 461–468. [CrossRef]
53. Polacco, G.; Stastna, J.; Biondi, D.; Antonelli, F.; Vlachovicova, Z.; Zanzotto, L. Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers. *J. Colloid Interface Sci.* 2004, 280, 366–373. [CrossRef]
54. Selvavathi, V.; Sekar, V.A.V.; Sriram, V.; Sairam, B. Modifications of bitumen by elastomer and reactive polymer—A comparative study. *Pet. Sci. Technol.* 2002, 20, 535–547. [CrossRef]
55. Pérez-Lepe, A.; Martínez-Boza, F.J.; Attane, P.; Gallegos, C. Destabilization mechanism of polyethylenemodified bitumen. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 100, 260–267. [CrossRef]
56. Yeh, P.H.; Nien, Y.-H.; Chen, J.-H.; Chen, W.-C.; Chen, J.-S. Thermal and rheological properties of maleated polypropylene modified asphalt. *Polym. Eng. Sci.* 2005, 45, 1152–1158. [CrossRef]

57. Herrington, P.R.; Wu, Y.; Forbes, M.C. Rheological modification of bitumen with maleic anhydride and dicarboxylic acids. *Fuel* 1999, 78, 101–110. [CrossRef]
58. Мощинская Н.К. Полимерные материалы на основе ароматических углеводородов и формальдегида. Монография / Мощинская Н.К. – К. : Техніка, 1969. – 266 с.
59. Pat. European EP3012275A1. Aromatic hydrocarbon formaldehyde resin, modified aromatic hydrocarbon formaldehyde resin, and epoxy resin, and method for producing said resins / Higashihara, G., Okoshi, A.; 2014.
60. Production of bitumen modified with low-molecular organic compounds from petroleum residues. 1. effect of solvent nature on the properties of petroleum residues modified with formaldehyde. /Bratychak M., Gunka V., Prysiashnyi Y., Hrynychuk Y., Sidun I., Demchuk Y., Shyshchak O. // *Chemistry and Chemical Technology* Volume 15, Issue 2, 2021, Pages 274-283.
61. Zhu Jiqing. Polymer Modification of Bitumen: Advances and Challenges / Jiqing Zhu, Björn Birgisson, Niki Kringos // *European Polymer Journal*. – 2014. – Vol. 54. – P. 18–38.
62. Tarasov R. V. Modification of Bitumens by Polymers / R. V. Tarasov, L. V. Makarova, A.A. Kadomtseva // *Modern scientific researches and innovations*. – 2014. – № 5. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://web.snauka.ru/en/issues/2014/05/34687>
63. Tereza Valentová. Impact of Asphalt Ageing on the Activity of Adhesion Promoters and the Moisture Susceptibility / Tereza Valentová, Jan Altman, Jan Valentin // *Transportation Research Procedia*. – 2016. – Vol. 14. – P. 768–777.
64. Impact of Ageing and the Stability of Adhesion Additive on Moisture Susceptibility and Adhesion / Hamidi Abdul Aziz, Meor Othman Hamzah, Fauziah Ahmad [et al.] // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – Vol. 802. – P. 309–314.
65. Plasticizing Additives from phthalic anhydride residue and 2-ethylhexanol residue for improvement of properties of road petroleum bitumens / G. N. Kinzyagulova, A. S Alyabev, N. G. Evdokimova [et al.] // *Electronic scientific journal «Oil and*

[http://ogbus.ru/eng/authors/Kinzyagulova/Kinzyagulova\\_1.pdf](http://ogbus.ru/eng/authors/Kinzyagulova/Kinzyagulova_1.pdf)

66. Boutevin, B.; Pietrasanta, Y.; Robin, J.J. Bitumen-Polymer Blends for Coatings Applied to Roads and Public Constructions. *Prog. Org. Coat.* 1989, 17, 221–249. [CrossRef]
67. Polacco, G.; Stastna, J.; Biondi, D.; Zanzotto, L. Relation Between Polymer Architecture and Nonlinear Viscoelastic Behaviour of Modified Asphalts. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2006, 11, 230–245. [CrossRef]
68. Walkering, C.P.; Vonk, W.C.; Whiteoak, C.D. Improved Asphalt Properties Using SBS modified Bitumens. *Shell Bitum. Rev.* 1992, 66, 9–11.
69. Becker, Y.; Méndez, M.P.; Rodríguez, Y. Polymer Modified Asphalt. *Vis. Tecnol.* 2001, 9, 39–50.
70. Polacco, G.; Berlincioni, S.; Biondi, D.; Stastna, J.; Zanzotto, L. Asphalt Modification with Different Polyethylene-Based Polymers. *Eur. Polym. J.* 2005, 41, 2831–2844. [CrossRef]
71. Lesueur, D.; Gérard, J.-F. Polymer modified Asphalts as Viscoelastic Emulsions. *J. Rheol.* 1998, 42, 1059–1074. [CrossRef]
72. Becker, Y.; Méndez, M.P.; Rodríguez, Y. Polymer Modified Asphalt. *Vis. Tecnol.* 2001, 9, 39–50.
73. Stroup-Gardiner, M.; Newcomb, D.E. Polymer Literature Review; September. Report N° : MN/RC-95/27; Minnesota Department of Transportation: Saint Paul, MN, USA, 1995. 61. Iatridi, Z.; Tsitsilianis, C. Water-Soluble Stimuli Responsive Star-Shaped Segmented Macromolecules. *Polymers* 2011, 3, 1911–1933. [CrossRef]
74. Airey, G.D. Rheological Properties of Styrene Butadiene Styrene Polymer Modified Road Bitumens. *Fuel* 2003, 82, 1709–1719. [CrossRef]
75. Chen, J.S.; Liao, M.C.; Shiah, M.S. Asphalt Modified by Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer: Morphology and Model. *J. Mater. Civ. Eng.* 2002, 14, 224–229. [CrossRef]



76. Wen, G.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Fan, Y. Rheological Characterization of Storage-Stable SBS-Modified Asphalts. *Polym. Test.* 2002, 21, 295–302. [CrossRef]
77. Wang, T.; Yi, T.; Yuzhen, Z. Compatibility of SBS-modified Asphalt. *Pet. Sci. Technol.* 2010, 28, 764–772. [CrossRef]
78. Lu, X.; Isacson, U. Compatibility and Storage Stability of Styrene-Butadiene-Styrene Copolymer Modified Bitumens. *Mater. Struct.* 1997, 30, 618–626. [CrossRef]
79. Wloczysiak, P.; Vidal, A.; Papirer, E.; Gauvin, P. Relationships Between Rheological Properties, Morphological Characteristics and Composition of Bitumen-Styrene Butadiene Styrene Copolymers Mixes. I. A Three Phase System. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 65, 1595–1607. [CrossRef]
80. Masson, J.F.; Collins, P.; Robertson, G.; Woods, J.R.; Margeson, J. Thermodynamics Phase Diagrams and Stability of Bitumen-Polymer Blends. *Energy Fuels* 2003, 17, 714–724. [CrossRef]
81. Krauss, G. Modification of Asphalt by Block Polymers of Butadiene and Styrene. *Rubber Chem. Technol.* 1982, 55, 1389–1402. [CrossRef]
82. Polacco, G.; Filippi, S.; Merusi, F.; Stastna, G. A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015, 224, 72–112. [CrossRef]
83. Nikolaidis, A. Highway Engineering Pavements, Materials and Control of Quality, 1st ed.; CRC Press Taylor & Francis: Boca Raton, FL, USA, 2014; ISBN 9781466579972.
84. Pyshyev, S.; Gunka, V.; Grytsenko, Y.; Bratychack, M. Polymer modified bitumen: Review. *Chem. Chem. Technol.* 2016, 10, 631–636. [CrossRef]
85. Dinnen, A. Epoxy bitumen binders for critical road conditions. In Proceedings of the 2nd Eurobitume, Cannes, France, 7–9 October 1981; p. 294.
86. Chan, C.H.; Sabu, T.; Pothan, L.A.; Maria, H.J. Composites and Nanocomposites. In *Natural Rubber Materials (Vol. 2)*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2013; ISBN 978-1-84973-631-2.

87. Kohjiya, S. *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*, 1st ed.; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, UK, 2014; ISBN 9780857096838.
88. Van Krevelen, D.W.; Te Nijenhuis, K. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 4th ed.; Elsevier: Oxford, UK, 2009; ISBN 9780080548197.
89. Mark, J.E. (Ed.) *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed.; Springer-Verlag: New York, NY, USA, 1996; ISBN 978-0-387-31235-4.
90. Studebaker, M.L. Effect of Curing Systems on Selected Physical Properties of Natural Rubber Vulcanizates. *Rubber Chem. Technol.* 1966, 39, 1359–1381. [CrossRef]
91. Wen, Y.; Wang, Y.; Zhao, K.; Sumalee, A. The use of natural rubber latex as a renewable and sustainable modifier of asphalt binder. *Int. J. Pavement Eng.* 2017, 8, 547–559. [CrossRef]
92. Shaffie, E.; Ahmad, J.; Arshad, A.K.; Kamarudin, F. Stripping Performance and Volumetric Properties Evaluation of Hot Mix Asphalt (HMA) Mix Design Using Natural Rubber Latex Polymer Modified Binder (NRMB). In *INCIEC*; Springer: Singapore, 2014.
93. Nrachai, T.; Chayatan, P.; Direk, L. The modification of asphalt with natural rubber latex. *Proc. East. Asia Soc. Transp. Stud.* 2005, 5, 679–694.
94. Okieimen, F.E.; Akinlabi, A.K. Processing characteristics and physico-mechanical properties of natural rubber and liquid natural rubber blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 85, 1070–1076. [CrossRef]
95. Azahar, N.B.M.; Hassan, N.A.; Jaya, R.P.; Mahmud, M.Z.H. An overview on natural rubber application for asphalt modification. *Int. J. Agric. For. Plant.* 2016, 2, 212–218.
96. Vural K ok, B.;  olak, H. Laboratory comparison of crumb rubber and SBS modified bitumen and hot mix asphalt. *Constr. Build. Mater.* 2011, 25, 3204–3212.

97. Mashaan, N.S.; Karim, M.R. Waste tyre rubber in asphalt pavement modification. *Mater. Res. Innov.* 2014, 18 (Suppl. 6), S6–S9. [CrossRef]
98. Grechanovskii, V.A.; Ya Poddubnyi, I.; Ivanova, L.S. Molecular Structure and Macroscopic Properties of Synthetic Cis-Poly(Isoprene). *Rubber Chem. Technol.* 1974, 47, 342–356. [CrossRef]
99. Olivares, H.F.; Schultz, W.B.; Fernández, A.M.; Moro, B.C. Rubber-modified Hot Mix Asphalt Pavement by Dry Process. *Int. J. Pavement Eng.* 2009, 10, 277–288. [CrossRef]
100. Hassan, N.A.; Airey, G.D.; Jaya, R.P.; Mashros, N.; Aziz, M.M. A Review of Crumb Rubber Modification in Dry Mixed Rubberised Asphalt Mixtures. *J. Teknol.* 2014, 70, 127–134.
101. Standard Specification for Asphalt-Rubber Binder, D 6114–97; ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2002.
102. Reynolds O. The causes of the racing of the engines of screw steamers. Investigated theoretically and by experiment // *Tr. Inst. Naval Arch.* 1873. – V.14. –Sc. Papers. – 1. P.56-57.
103. Глосарій термінів з хімії //Й.Опейда, О.Швайка.- Донецьк.- Вебер.- 2008.- с. 210.
104. Пирсол И. Кавитация . М., Мир.- 1975.
105. Эльпинер И.Е. Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие. М., 1963.
106. Маргулис М.А. Основы звукохими. М., Высшая школа. 1984.
107. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. М., 1957.
108. Мокрый Е.Н., Старчевский В.Л. Ультразвук в процессах окисления органических соединений. Львов, Вища школа. 1987. 117С.
109. Є.М.Мокрий, В.Л.Старчевський. Каталітичні реакції в умовах кавітації. Львів.- Світ.- 1993.-70С.
110. Л.І.Шевчук, В.Л.Старчевський. Кавітація. Фізичні, хімічні, біологічні та технологічні аспекти.Львів.-2014.-373С.

111. Martynyuk M. I. : Visnyk Prykarpat's'koho natsional'noho universytetu imeni Vasylya Stefanyka. Seriya : Khimiya. - 2014. - Vyp. 18. - S. 115-132.[http://nbuv.gov.ua/UJRN/vpnu\\_chem\\_2014\\_18\\_16](http://nbuv.gov.ua/UJRN/vpnu_chem_2014_18_16).
112. Chemco System Co., 2012, "Epoxy Asphalt for Orthotropic Steel Bridge Decks," <http://www.chemcosystems.com/epoxy.html> (Last accessed June 10, 2011).
113. Panos Apostolidis, Xueyan Liu, Martin van de Ven, Sandra Erkens, Tom Scarpas.:Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board. Volume: 2673 issue: 3, page(s): 551-560 Article first published online: March 17, 2019; Issue published: March 1, 2019 <https://doi.org/10.1177/0361198119835530>
114. Alabaster D., Herrington P. R., Waters J. : The Journal of the Acoustical Society of America. Hong Kong. 2012. Vol. 131, Issue 4. 131(4): 3225. <https://u.to/7-EtFg>
115. Xinxing Zhou, Shaopeng Wu, Gang Liu, Pan Pan : Materials and Structures. Nanjing. 2016. Vol. 49. Issue 1-2. P. 241-247. <https://link.springer.com/article/10.1617/s11527-014-0491-4>
116. Ostap Ivashkiv, Olena Astakhova, Olena Shyshchak, Marta Plonska-Brzezinska and Michael Bratychak. Structure and Application of ED-20 : Chemistry & Chemical Technology Vol. 9, No. 1, 2015. Pages 69-76. <https://doi.org/10.23939/chcht09.01.069>
117. Bratychak, M., Brostow, W., Grynshyn, O., Shyshchak, O. : Materials Research Innovations. Volume 7, Issue 3, 2003. Pages 167-171. <https://doi.org/10.1007/s10019-003-0243-5>
118. Effect of Modified Bitumen on Physico-mechanical Properties of Asphalt Concrete / Mykhailo Nykypanchuk, Yurii Hrynychuk and Mykola Olchovyk // Chemistry and Chemical Technology.– 2013. – Vol.7. – № 4. – P.467-470.
119. Гринчук Ю.М., Старчевський В.Л., Никипанчук М.В. Пат. України №83020. Бюл. №16. 27.08.2013 Спосіб одержання епоксидованої рослинної олії
120. Гринчук Ю.М. "Модифікація дорожніх бітумів епоксидом ріпакової олії" : дис. канд. техн. наук: 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. Львів, 2014.

121. ТУ 6-10-722-86. Масла растительные эпоксидированные.
122. ГОСТ 5476-80. Определение кислотного числа растительных масел.
123. Бітум та бітумні в'яжучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації) : ДСТУ EN 1426:2018. – [Чинний від 2018-08-21]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).
124. Бітум та бітумні в'яжучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі : ДСТУ EN 1427:2018. – [Чинний від 2018-08-21]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).
125. Бітум та бітумні в'яжучі. Визначення температури крихкості за методом Фрааса : ДСТУ EN 12593:2018. – [Чинний від 2018-08-21]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).
126. Бітум та бітумні в'яжучі. Метод визначення розтяжності : ДСТУ 8825:2019. – [Чинний від 2018-02-27]. – К.: Держстандарт України, 2019. – (Національний стандарт України).
127. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Метод визначення показника зчеплення з поверхнею скла і кам'яних матеріалів. Зміна № 1 : ДСТУ Б В.2.7-81-98. – [Чинний від 2005-08-25]. – К.: Держстандарт України, 2005. – (Національний стандарт України).
128. Будівельні матеріали. Матеріали на основі органічних в'яжучих для дорожнього і аеродромного будівництва. Методи випробувань. Зміна 1 : ДСТУ Б В.2.7-89-99 (ГОСТ 12801-98). – [Чинний від 2003-04-01]. – К.: Держстандарт України, 2003. – (Національний стандарт України).
129. Бітум та бітумні в'яжучі. Метод визначення еквіпенетраційної температури та індексу пенетрації : ДСТУ 8859:2019. – [Чинний від 2019-05-05]. – К.: Держстандарт України, 2019. – (Національний стандарт України).
130. Води зворотні, поверхневі, підземні. Методика виконання вимірювань масової концентрації суми летких фенолів (у перерахунку на фенол) в стічних та зворотних водах фотометричним методом : МВВ № 081/12-0606-09. – [Чинний від 2010-02-03]. – Український науково-дослідний інститут екологічних проблем (УкрНДІЕП), 2010.

131. Кищинский С.В., Модификация битумов и асфальтобетонов комплексной добавкой на основе вторичного полиэтилена // <[http://www.mnt.ee/bra/conference27/papers/27BRC\\_AA\\_Kishchinsky.pdf](http://www.mnt.ee/bra/conference27/papers/27BRC_AA_Kishchinsky.pdf)> - 2009
132. Abdulrahman Al Fuhaid, Qing LuSang, LuoSang Luo. Laboratory Evaluation of Biobased Epoxy Asphalt Binder for Asphalt Pavement. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2018, 30(7).
133. Martyniuk M I, Sirenko H O, Boiko L Ya. Epoksydni smoly i kompozytsiini materialy na yikh osnovi (ohliad). *Visnyk Prykarpatskoho natsionalnoho universytetu imeni Vasylia Stefanyka. Khimiia*, 2014, 18: 115-132.
134. Zhang B, Chen H, Zhang H, Kuang D, Wu J, Zhang X. A Study on Physical and Rheological Properties of Rubberized Bitumen Modified by Different Methods. *Materials*. 2019; 12(21):3538. <https://doi.org/10.3390/ma12213538>
135. Abdulrahman Al Fuhaid, Qing LuSang, LuoSang Luo. : *Journal of Materials in Civil Engineering* 30(7): July 2018. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002383](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002383)
136. СОУ 45.2-00018112-067:2011 Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними Технічні умови.
137. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом тепла та повітря. Частина 2. Метод TFOT : ДСТУ EN 12607-2:2019. – [Чинний від 2019-03-22]. – К.: Держстандарт України, 2019. – (Національний стандарт України).
138. J. Wei and Y. Zhang, (2012) Study on the Curing Process of Epoxy Asphalt," *Journal of Testing and Evaluation* 40, no. 7: 1169-1176. [doi.org/10.1520/JTE20120136](https://doi.org/10.1520/JTE20120136)
139. Y. Hrynychuk, I. Sidun, V. Gunka, Y. Prysiashnyi, V. Reutsky, M. Mosiuk (2019) Epoxide of rapeseed oil-modifier for bitumen and asphalt concrete. *Petroleum & Coal* 61 (4) *Petroleum and Coal*, Volume 61, Issue 4, Pages 836-842
140. Yurii Hrynychuk. Possibility Improvement Technology of Modification Road Bitumen by the Green Epoxy Rapeseed Oil on the Basis of Renewable Raw

- Material / Yurii Hrynychuk, Iurii Sidun, Volodymyr Gunka, Volodymyr Reutskyu, Iryna Koval, Pavlo Matcipura, Mykola Mosiuk // *Petroleum & Coal*. – 2020. – Vol. 62, iss. 4. – P. 1566-1571.
141. V. Starchevskyy . Influence of initiators on the adhesion properties of bitumen modified by natural origin epoxide / V. Starchevskyy, Y. Hrynychuk, P. Matcipura, V. Reutskyu. *Chemistry & Chemical Technology*. 2021. Vol. 15, № 1. P. 142–147.
142. П.А. Маціпура . Вивчення інтенсифікації процесів модифікації дорожніх бітумів епо та її вплив на якісні властивості БМП / П.А. Маціпура, Ю.М. Гринчук, В.В. Реутський, В.Л. Старчевський // *Хімія, технологія речовин та їх застосування* 1 (1), 50-53.
143. Старчевський В. Л . Адгезійні властивості бітуму, модифікованого епоксидом рослинного походження у присутності ініціаторів / Старчевський В. Л., Гринчук Ю. М., Маціпура П. А. // *Науковий вісник НЛТУ України*. 2021. Т. 31, № 3. С. 85–88.
144. В.Л.Старчевський. Фізико-механічні властивості асфальтобетону, одержаного з бітуму модифікованого епоксидом рослинного походження / В. Л. Старчевський, Ю. М. Гринчук, П. А. Маціпура, В. В. Реутський. *Chemistry, Technology and Application of Substances* // *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2021. Vol. 4, № 1. С. 105–108.
145. Старчевський В.Л., Гринчук Ю.М., Маціпура П.А., Шевчук Л.І. Спосіб отримання адгезійної добавки для бітумів.// Патент України на корисну модель № 148527. Заявл.15.03.2021р. , опубл.18.08.2021р. , бюл.№33.

## ДОДАТОК А



## А К Т

### випробувань асфальтобетонних сумішей на основі модифікованого бітуму БНД 70/100 епоксидом ріпакової олії в композиції з ініціаторами

На КП “Міськшляхрембуд” м. Тернопіль, в умовах спеціалізованої лабораторії сформовано і проведено випробування асфальтобетонних сумішей на основі модифікованого бітуму БНД 70/100 епоксидом ріпакової олії в присутності ініціаторів(BERO), який було отримано і досліджено на кафедрі ФАЗХ Національного університету “Львівська політехніка” в межах виконання дисертаційної роботи **Маціпури Павла Анатолійовича на тему “Інтенсифікація процесу модифікації бітумів епоксидними сполуками”**.

У якості вихідних матеріалів використовували як чистий бітум нафтовий дорожній марки БНД 70/100, так і модифікований епоксидом ріпакової олії в кількості 3 %мас., за температури 160 °С протягом 2 год. У ролі затверджувачів використано адипінову кислоту (АА), малеїновий ангідрид (МА) та поліетиленполіамін (РЕРА).

Одержані фізико-механічні характеристики асфальтобетонів на основі модифікованого бітуму показали, що асфальтобетон із використанням модифікованих бітумів добавкою BERO має підвищені фізико механічні та транспортно-експлуатаційні властивості(Таблиця 1.).

Таблиця 1.

#### Фізико-механічні характеристики дрібнозернистого асфальтобетону

Найменування показників	Середня густина, г/см <sup>3</sup>	Водо-насичення, % за об'ємом	Границя міцності при стиску, МПа за температури:	
			20°С	50°С
БНД 70/100	2,37	2,8	5,6	2,2
БНД 70/100 +BERO+ АА	2,37	2,3	6,5	2,2
БНД 70/100 + BERO +МА	2,37	3,2	6,6	2,6
БНД 70/100 + BERO +РЕРА	2,37	3,0	6,7	2,4

Перевірка результатів досліджень показала, що вони становлять практичний інтерес. Запропонований модифікатор для нафтових бітумів є ефективним та доступним і може бути використаний в процесах модифікації нафтових дорожніх бітумів.

Використання добавки BERO для модифікації дорожніх бітумів може дати значний економічний ефект за рахунок дешевої і доступної сировини та відносно простого процесу модифікації.

Головний інженер

Завідуючий лабораторії



Пюрецький О.Б.

Гладчук О.Т.

22.10.2021р.  
м. Тернопіль

## ДОДАТОК Б

Проректору з наукової роботи  
НУ "Львівська політехніка"  
проф. Демидову В.І.

### Висновок

Спираючись на матеріали техніко-економічних досліджень дрібнозернистої асфальто-бетонної суміші з використанням модифікованого бітуму (добавка BERO), які надані мені для опрацювання вченими Львівської політехніки проф.Старчевським В.Л., доц.Гринчуком Ю.М. та аспірантом Маціпурою П.А., ґрунтуючись на поглибленому вивченні та даних матеріалів, мною, Козубом Василем Вячеславовичем, експертом будівельним I категорії (*Кваліфікаційний сертифікат серія АЕ № 005547 виданий 09.10.2019 р. атестаційною архітектурно -будівельною комісією Асоціації експертів будівельної галузі*) проаналізовані та схвалені: економічна доцільність випуску дрібнозернистої асфальто-бетонної суміші з використанням модифікованого бітуму (добавка BERO) та, відповідно, ефект від використання даного матеріалу для ремонту та улаштування нежорстких дорожніх покриттів.

Будівельний експерт I категорії

23.11.2020 р



Василь Козуб

## ДОДАТОК В

**Калькуляція  
на приготування 100т асфальтобетону з використанням добавки BERO**

Ч.ч. лк	Найменування робіт і витрат	Обґрунтування (шифр і № позиції нормативу)	Одиниця виміру	Кількість	Поточна ціна одиниці, грн.			Виконано робіт, (витрати) грн.	Витрати праці робітників будівельни ків на обсяг робіт, люд.год.
					всього	у тому числі			
						заробітна плата	експлуатац ія машин та механізмів у т.ч. заробітна плата машиністів та робітників, зайнятих на ремонті та ТО		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>001 - Приготування асфальтобетону</b>									
<b>Розділ № 1 Приготування асфальтобетону на основі модифікованого бітуму (добавка BERO)</b>									
1 1	Приготування дрібнозернистої асфальтобетонної суміші на заводах продуктивність 50 т/год	ЕН27-38-3	100 т суміші	1,0	55 749,62	2 270,29	53 479,33	55 750	25,89
2 2	Матеріали із відсівів подрібнення осадових гірничих порід для будівельних робіт	C1421-9599	м3	52,3	926,16		7 262,39	48 438	71,25
3 3	Щебень із природного каменю для будівельних робіт, фракція 3-5мм	C1421-9456	м3	34,87	997,23			34 773	
4 4	Порошок мінеральний для асфальтобетонних сумішей	C1421-9941	т	6,97	1 383,63			9 644	
5 5	Бітум нафтовий дорожний модифікований	C111-1559	т	5,84	-			-	
<b>Розділ № 2 Приготування бітуму модифікованого</b>									
6 6	Приготування модифікованого бітуму	ЕН27-37-3	1 т бітуму	5,84	3 256,30	562,49	2 693,81	19 017	37,90
7 7	Бітум нафтовий дорожний	C111-1559	т	5,782	13 634,95		527,89	78 837	30,87
8 8	Добавка BERO (1% від маси модифікованого бітуму)	C1632-110	кг	58,4	62,29			3 638	
Разом прямих витрат по кошторису:			грн.					250 097	63,79
I. Разом прямі витрати			грн.					250 097	63,79
у тому числі								-	102,12
Заробітна плата			грн.					5 555	63,79
Вартість матеріалів, виробів та конструкцій			грн.					175 330	-
Вартість експлуатації будівельних машин			грн.					69 212	-
II. Загальновиробничі витрати			грн.					8 113	102,12
Всього прями і загальновиробничі витрати			грн.					258 210	8,21
									-
									72,00

					102,12
III.	Кошти на зведення та розбирання тимчасових будівель і споруд		грн.	-	-
IV.	Додаткові витрати при виконанні будівельно-монтажних робіт у зимовий (літній) період		грн.	-	-
	Разом вартість будівельних робіт (I+II+III+IV)		грн.	258 210	72,00 102,12
V.	Інші супутні витрати		грн.	-	-
	Разом (I+II+III+IV+V)		грн.	258 210	72,00 102,12
VI.	Прибуток		грн.	1 184	
VII.	Адміністративні витрати		грн.	214	
VIII.	Кошти на покриття ризику		грн.	-	
IX.	Кошти на покриття додаткових витрат, пов'язаних з інфляційними процесами		грн.	-	
	Разом (I+II+III+IV+V+VI+VII+VIII+IX)		грн.	259 608	72,00 102,12
X.	Податки, збори, обов'язкові платежі, встановлені чинним законодавством і не враховані складовими вартості будівництва (без ПДВ)		грн.	-	
	Разом (I+II+III+IV+V+VI+VII+VIII+IX)		грн.	259 608	72,00 102,12
XI.	Податок на додану вартість		грн.	51 922	
	<b>Всього за калькуляцією</b>		<b>грн.</b>	<b>311 530</b>	<b>72,00 102,12</b>

Загальна вартість кошторисної заробітної плати, грн.	17 055
у тому числі:	
- заробітна плата робітників, не зайнятих обслуговуванням машин, грн.	5 555
- заробітна плата в вартості експлуатації будівельних машин, грн.	10 345
- заробітна плата в загальнопромислових витратах, грн.	1 155

Склад: \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.  
( підпис ) ( ПІБ )

Перевірив: \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.  
( підпис ) ( ПІБ )

## ДОДАТОК Г



**Калькуляція  
на приготування 100т асфальтобетону з використанням добавки до бітуму "Kraton D 1101"**

Ч.ч. лк	Найменування робіт і витрат	Обґрунтування (шифр і № позиції нормативу)	Одиниця виміру	Кількість	Поточна ціна одиниці, грн.			Виконано робіт, (витрати) грн.	Витрати праці робітників будівельни ків на обсяг робіт, люд.год.
					всього	у тому числі			
						заробітна плата	експлуатац ія машин та механізмів у т.ч. заробітна плата машиністів та робітників, зайнятих на ремонті та ТО		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>001 - Приготування асфальтобетону</b>									
<b>Розділ № 1 Приготування асфальтобетону на основі модифікованого бітуму (Добавка Kraton D 1101)</b>									
1 1	Приготування дрібнозернистої асфальтобетонної суміші на заводах продуктивність 50 т/год	ЕН27-38-3	100 т суміші	1,0	55 749,62	2 270,29	53 479,33 7 262,39	55 750	25,89 71,25
2 2	Матеріали із відсівів подрібнення осадових гірничих порід для будівельних робіт	C1421-9599	м3	52,3	926,16			48 438	
3 3	Щебень із природного каменю для будівельних робіт, фракція 3-5мм	C1421-9456	м3	34,87	997,23			34 773	
4 4	Порошок мінеральний для асфальтобетонних сумішей	C1421-9941	т	6,97	1 383,63			9 644	
5 5	Бітум нафтовий дорожний модифікований	C111-1559	т	5,84	-			-	
<b>Розділ № 2 Приготування бітуму модифікованого</b>									
6 6	Приготування модифікованого бітуму	ЕН27-37-3	1 т бітуму	5,84	3 256,30	562,49	2 693,81 527,89	19 017	37,90 30,87
7 7	Бітум нафтовий дорожний	C111-1559	т	5,664	13 634,95			77 228	
8 8	Добавка Kraton D 1101 (3% від маси модифікованого бітуму)	C1632-110	кг	175,2	75,29			13 191	
Разом прямих витрат по кошторису:			грн.					258 041	63,79 102,12
I.	Разом прямі витрати		грн.					258 041	63,79 102,12
	у тому числі							-	
	Заробітна плата		грн.					5 555	63,79 -
	Вартість матеріалів, виробів та конструкцій		грн.					183 274	
	Вартість експлуатації будівельних машин		грн.					69 212	- 102,12
II.	Загальновиробничі витрати		грн.					8 113	8,21 -
	Всього прямі і загальновиробничі витрати		грн.					266 154	72,00

					102,12
III.	Кошти на зведення та розбирання тимчасових будівель і споруд		грн.	-	-
IV.	Додаткові витрати при виконанні будівельно-монтажних робіт у зимовий (літній) період		грн.	-	-
	Разом вартість будівельних робіт (I+II+III+IV)		грн.	266 154	72,00 102,12
V.	Інші супутні витрати		грн.	-	-
	Разом (I+II+III+IV+V)		грн.	266 154	72,00 102,12
VI.	Прибуток		грн.	1 184	
VII.	Адміністративні витрати		грн.	214	
VIII.	Кошти на покриття ризику		грн.	-	
IX.	Кошти на покриття додаткових витрат, пов'язаних з інфляційними процесами		грн.	-	
	Разом (I+II+III+IV+V+VI+VII+VIII+IX)		грн.	267 552	72,00 102,12
X.	Податки, збори, обов'язкові платежі, встановлені чинним законодавством і не враховані складовими вартості будівництва (без ПДВ)		грн.	-	
	Разом (I+II+III+IV+V+VI+VII+VIII+IX)		грн.	267 552	72,00 102,12
XI.	Податок на додану вартість		грн.	53 510	
	<b>Всього за калькуляцією</b>		<b>грн.</b>	<b>321 062</b>	<b>72,00</b> <b>102,12</b>

Загальна вартість кошторисної заробітної плати, грн. 17 055  
 у тому числі:  
 - заробітна плата робітників, не зайнятих обслуговуванням машин, грн. 5 555  
 - заробітна плата в вартості експлуатації будівельних машин, грн. 10 345  
 - заробітна плата в загальнопромислових витратах, грн. 1 155

Виконав \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.  
 ( підпис ) ( ПІБ )

Перевірив: \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.  
 ( підпис ) ( ПІБ )