

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська політехніка»

На правах рукопису

Гунька Володимир Мирославович

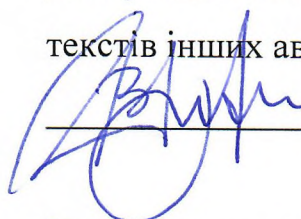
УДК 665.775

ДИСЕРТАЦІЯ
ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЙ ХІМІЧНОГО МОДИФІКУВАННЯ НАФТОВИХ
ЗАЛИШКІВ І БІТУМІВ

Спеціальність 05.17.07 – хімічна технологія палива та паливно-мастильних
матеріалів

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

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


Володимир ГУНЬКА

Науковий консультант – **Братичак Михайло Миколайович**, доктор хімічних наук,
професор, Заслужений діяч науки і техніки України

Ідентичність усіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07, д.т.н., доц.





/Юрій МЕЛЬНИК/

Львів – 2024

АНОТАЦІЯ

Гунька В.М. Основи технологій хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива та паливно-мастильних матеріалів. Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2023.

В дисертації вирішено важливе науково-практичне завдання – одержання високоякісних в'язучих матеріалів для дорожнього будівництва методами хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів.

В першому розділі проведено ґрунтовний огляд наукової та технічної літератури, що стосується існуючих методів та технологій виробництва дорожніх бітумів та їх наступного модифікування різноманітними добавками. Основними технологіями одержання в'язких дорожніх бітумів, на сьогодні, є окиснення і глибока вакуумна дистиляція нафтових залишків (гудронів) на нафтопереробних заводах. У зв'язку із зменшенням кількості ароматичних нафт, які є оптимальною сировиною для одержання якісних в'язких бітумів. На даний час більшість окиснених і дистиляційних бітумів, не відповідають сучасним вимогам для одержання стійких до руйнування дорожніх покриттів. Такі бітуми характеризуються низькою теплостійкістю (температурою розм'якшення), що призводить до утворення колій на дорогах та незадовільною адгезією до традиційних кислих мінеральних наповнювачів, що призводить до розтріскування та зменшення терміну експлуатації дорожнього покриття. Для усунення цих недоліків, окиснені і дистиляційні бітуми модифікують різноманітними добавками. Показано, що найбільш розповсюдженими є фізичні (механічні) методи модифікування бітумів різноманітними полімерними добавками. Найчастіше застосовуються відходи переробки пластмас (поліетилену, поліпропілену, полівінілхлориду та інших), автомобільних шин, що дозволяє їх повторне використання та утилізацію, а також спеціально одержані полімери для модифікування бітумів – блок-кополімери, наприклад типу стирол-бутадієн-стиролу

(SBS). Недоліком використання таких полімерів є погана сумісність із бітумами і, як наслідок, розшарування бітум-полімерних сумішей за довготривалого зберігання. Вирішенням цієї проблеми може бути хімічне модифікування, яке у порівнянні із фізичним менш вивчене, при використанні такого способу одержуються бітум-полімерні суміші стійкі до розшарування за довготривалого зберігання. Також суттєвим недоліком у ланцюгу одержання якісних в'язучих матеріалів для дорожнього будівництва із нафтових залишків є необхідність використання двох і більше технологій. Як правило, використовують окиснення або глибоку вакуумну дистиляцію із наступним модифікуванням отриманих продуктів дороговартісними полімерними добавками. Отже, на основі проведеного огляду наукової та технічної літератури, запропоновані речовини для проведення процесів хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів з метою одержання ефективних в'язучих матеріалів для дорожнього будівництва та сформувано мету та завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі наведено характеристики нафтових залишків, бітумів, модифікаторів та речовин, які використовувались при проведенні досліджень. Описано методики проведення процесів одержання термореактивної смоли (концентрування фенолів із фенольної фракції кам'яновугільної смоли і поліконденсації фенолів із формальдегідом) та хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів. Наведено методи аналізу і випробування модифікаторів, нафтових залишків, в'язучих матеріалів та покриттів на їх основі.

Експериментальні дослідження описані у третьому розділі присвячено одержанню термореактивного олігомеру із дешевої вітчизняної сировини та модифікуванню ним дорожніх нафтових бітумів. Дешевою сировиною виробництва такого типу модифікатора може бути фенольна фракція, одержана внаслідок ректифікації кам'яновугільної смоли на коксохімічних заводах. Проведено вибір сировини процесу поліконденсації з метою одержання ефективного модифікатора дорожніх бітумів. Вивчено закономірності впливу основних технологічних параметрів (кількості каталізатора, масового співвідношення «сирого» фенолу до формальдегіду, температури та тривалості) процесу поліконденсації фенолів

(«сирого» фенолу) із формальдегідом на вихід та температуру розм'якшення одержаної смоли і її вплив на властивості бітум-полімерних сумішей. Проведено розроблення експериментально-статистичної моделі та встановлено оптимальні значення основних технологічних параметрів синтезу модифікатора (термореактивного олігомеру). Встановлено вплив та оптимальні значення температури, тривалості та кількості одержаної смоли на процес модифікування нею дорожніх нафтових бітумів. Досліджено властивості одержаних бітум-полімерних сумішей, а саме зчеплюваність та адгезію до традиційних кислих мінеральних матеріалів, структурно-реологічні властивості, стійкість до технологічного старіння та розшарування за довготривалого зберігання. Проведено випробування із використанням одержаних модифікованих в'язучих асфальтобетонних покриттів, бітумних емульсій та литих емульсійно-мінеральних сумішей для тонкошарових покриттів автомобільних доріг.

Четвертий розділ присвячено дослідженням процесів хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом. Необхідний олігомер для модифікування (арено-формальдегідні смоли) утворюється внаслідок хімічної взаємодії між складовими частинами сировини (гудрону чи бітуму) та формальдегідом. Спочатку вивчено доцільність використання різних за природою розчинників на процес хімічного модифікування різних типів сировини (гудронів і бітумів). Проведено вибір оптимальної сировини та каталізатора процесу модифікування з метою одержання дорожніх бітумів. Встановлено вплив основних технологічних параметрів процесу модифікування (температури, тривалості, кількості модифікатора (формаліну) та каталізатора) на основні експлуатаційні властивості одержаних в'язучих. Розроблено експериментально-статистичну модель та встановлено оптимальні значення технологічних параметрів модифікування для одержання різних типів бітумних матеріалів за пенетрацією та температурою розм'якшення. Визначено груповий склад гудронів, модифікованих формальдегідом, одержаних за різної кількості модифікатора і досліджено їх FTIR-спектри, на основі чого встановлено основний хімізм перетворень, які відбуваються у процесі модифікування. Досліджено фізико-механічні властивості одержаних гудронів,

модифікованих формальдегідом, а саме зчеплюваність та адгезію до традиційних кислих мінеральних матеріалів, структурно-реологічні властивості та стійкість до технологічного старіння. Із використанням одержаних модифікованих в'язучих матеріалів проведено проектування складів щебенево-мастикових асфальтобетонних сумішей (ЩМАС-15) і випробування щебенево-мастикових асфальтобетонів (ЩМА-15).

У п'ятому розділі досліджено процеси послідовного хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями, відповідно. На першому етапі, вивчено вплив основних технологічних параметрів (кількість малеїнового ангідриду, температури та тривалості) процесу одержання малеїнізованих бітумів на основні фізико-механічні властивості одержаних бітумних матеріалів (температуру розм'якшення, пенетрацію, температуру крихкості за Фраасом та зчеплюваність з поверхнею кислого щебеню). На другому етапі, встановлено вплив молекулярної маси поліетиленгліколів та основних технологічних параметрів процесу модифікування малеїнізованих нафтових залишків і бітумів поліетиленгліколями на основні фізико-механічні властивості одержаних бітум-полімерних сумішей (температуру розм'якшення, пенетрацію, дуктильність і еластичність, температуру крихкості за Фраасом та зчеплюваність з поверхнею кислого щебеню). Досліджено FTIR-спектри усіх типів в'язучих матеріалів, які використовувалися, на основі чого встановлені основні напрямки хімічних перетворень у процесах модифікування нафтових залишків і бітумів, послідовно, малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями. Показано доцільність використання малеїнового ангідриду для спінення бітумів, що дозволить знизити температури приготування асфальтобетонних сумішей та ущільнення асфальтобетонів. Проведено комплексні дослідження по вивченню фізико-механічних властивостей одержаних бітумних матеріалів. Із використанням модифікованих в'язучих проведено проектування складів щебенево-мастикових асфальтобетонних сумішей (ЩМАС-15) і випробування щебенево-мастикових асфальтобетонів (ЩМА-15).

У шостому розділі на основі усіх виконаних експериментальних досліджень та теоретичних узагальнень розроблено основи технологій хімічного модифікування

нафтових залишків і бітумів, а саме розраховано матеріальні баланси процесів, запропоновано принципові технологічні схеми та показано економічну доцільність реалізації таких технологій у нафтопереробній промисловості і дорожньому будівництві.

Ключові слова: бітум, гудрон, хімічне модифікування, феноли, формальдегід, малеїновий ангідрид, поліетиленгліколь.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

Монографії або розділи монографій:

1. Братичак, М., **Гулька, В.**, Демчук, Ю., Присяжний, Ю., & Сідун. Ю. (2022). Феноло- та ареноформальдегідні смоли. Синтез, властивості та застосування: монографія. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 268. ISBN 978-966-941-772-5. *Участь автора полягає у формуванні структури монографії, обробленні та узагальненні частини результатів досліджень.*

2. Bratychak, M., Shyshchak, O. Astakhova, O., & **Gunka, V.** (2021). Oligomers based on cyclic compounds. Synthesis, properties and application: monograph. Lviv: Publishing House of Lviv Polytechnic National University, 245. ISBN 978-966-941-588-2. *Участь автора полягає в виконанні частини експериментальних досліджень та їх узагальненні.*

Статті у наукових фахових виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз:

3. **Gunka, V.**, Demchuk, Y., Drapak, I., Korchak, B., & Bratychak, M. (2023). Kinetic Model of the Process of Polycondensation of Concentrated Phenols of Coal Tar with Formaldehyde. *Chemistry & Chemical Technology*, 17(2), 339-346. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht17.02.339> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

4. **Gunka, V.**, Hrynychuk, Y., Demchuk, Y., Donchenko, M., Prysiazhnyi, Y., Reutskyu, V., & Astakhova, O. (2023). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 7. Study of the Structure of

Formaldehyde Modified Tars. *Chemistry & Chemical Technology*, 17(1), 211-220. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht17.01.211> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

5. **Gunka, V.**, Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., Prysiazhnyi, Y., & Bratychak, M. (2022). Production of bitumen modified with low-molecular organic compounds from petroleum residues. 6. Temperature effect on the chemical modification of bitumen with maleic anhydride. *Chemistry & Chemical Technology*, 16(3), 475-483. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht16.03.475> *Участь автора полягає в постановці завдання, встановленні впливу температури на процес модифікування бітуму малеїновим ангідридом та узагальненні результатів досліджень.*

6. **Gunka, V.**, Prysiazhnyi, Y., Demchuk, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Reutskyu, V., & Bratychak, M. (2022). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 5. Use of Maleic Anhydride for Foaming Bitumens. *Chemistry & Chemical Technology*, 16(2), 295-302. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht16.02.295> *Участь автора полягає у обґрунтуванні мети досліджень, вивчення доцільності спінення бітуму малеїновим ангідридом, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

7. **Gunka, V.**, Bilushchak, H., Prysiazhnyi, Y., Demchuk, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Shyshchak, O. & Bratychak, M. (2022). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 4. Determining the optimal conditions for tar modification with formaldehyde and properties of the modified products. *Chemistry & Chemical Technology*, 16(1), 142–149. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht16.01.142> *Участь автора полягає в постановці завдання, встановленні оптимальних значень параметрів модифікування гудронів формальдегідом та узагальненні результатів досліджень.*

8. **Gunka, V.**, Prysiazhnyi, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., Shyshchak, O., Poliak, O. & Bratychak, M. (2021). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 3. Tar Modified with Formaldehyde. *Chemistry & Chemical Technology*, 15(4), 608-620. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/CHCHT15.04.608> *Участь автора полягає у*

побудові структури досліджень, вивченні впливу параметрів процесу модифікування гудронів формальдегідом та узагальненні результатів досліджень.

9. **Gunka, V.**, Prysiazhnyi, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., Shyshchak, O., & Bratychak, M. (2021). Production of bitumen modified with low-molecular organic compounds from petroleum residues. 2. Bitumen modified with maleic anhydride. *Chemistry & Chemical Technology*, 15(3), 443-449. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht15.03.443> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

10. Bratychak, M., **Gunka, V.**, Prysiazhnyi, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., & Shyshchak, O. (2021). 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. *Chemistry & Chemical Technology*, 15(2), 274-283. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht15.02.274> *Участь автора полягає в постановці завдання, виборі розчинників процесу модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом та узагальненні результатів досліджень.*

11. Demchuk, Y., **Gunka, V.**, Pyshyev, S., Sidun, I., Hrynychuk, Y., Kucińska-Lipka, J., & Bratychak, M. (2020). Slurry surfacing mixes on the basis of bitumen modified with phenol-cresol-formaldehyde resin. *Chemistry & Chemical Technology*, 14(2), 251-256. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht14.02.251> *Участь автора полягає в постановці завдання, обґрунтуванні мети, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

12. Pyshyev, S., Demchuk, Y., **Gunka, V.**, Sidun, I., Shved, M., Bilushchak, H., & Obshta, A. (2019). Development of mathematical model and Identification of optimal conditions to obtain phenol-cresol-formaldehyde resin. *Chemistry & Chemical Technology*, 13(2), 212-217. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht13.02.212> *Участь автора полягає в постановці завдання, оптимізації процесу одержання модифікатора бітумів та узагальненні результатів досліджень.*

13. Demchuk, Y., Sidun, I., **Gunka, V.**, Pyshyev, S., & Solodkyu, S. (2018). Effect of phenol-cresol-formaldehyde resin on adhesive and physico-mechanical properties of road bitumen. *Chemistry & Chemical Technology*, 12(4), 456-461 **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht12.04.456> *Участь автора полягає у встановленні доцільності використання фенол-крезол-формальдегідної смоли у модифікуванні бітумів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

14. Pyshyev, S., **Gunka, V.**, Grytsenko, Y., & Bratyshak, M. (2016). Polymer Modified Bitumen: Review. *Chemistry & Chemical Technology*, 10(4s), 631-636. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht10.04si.631> *Участь автора полягає огляді наукової та науково-технічних джерел та їх узагальненні.*

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав, які включено до міжнародних наукометричних баз:

15. Pyshyev, S., Prysiazhnyi, Y., **Gunka, V.**, Reutskyu, V., & Bannikov, L. (2022). Modification of Petroleum Bitumen by Resins Obtained from Liquid Products of Coal Coking: Composition, Properties, and Application Notice 1: Research of Raw Material Composition and Resin Synthesis. *Petroleum & Coal*, 64(1). **Scopus (Q4)**. *Участь автора полягає в обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

16. Pstrowska, K., **Gunka, V.**, Sidun, I., Demchuk, Y., Vytrykush, N., Kułazyński, M., & Bratyshak, M. (2022). Adhesion in Bitumen/Aggregate System: Adhesion Mechanism and Test Methods. *Coatings*, 12(12), 1934. **Scopus (Q2), Web of Science (Q2)**. <https://doi.org/10.3390/coatings12121934> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

17. Pstrowska, K., **Gunka, V.**, Prysiazhnyi, Y., Demchuk, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Marek Kułazyński & Bratyshak, M. (2022). Obtaining of Formaldehyde Modified Tars and Road Materials on Their Basis. *Materials*, 15(16), 5693. **Scopus (Q2), Web of Science (Q2)**. <https://doi.org/10.3390/ma15165693> *Участь автора полягає в постановці завдання, встановленні впливу основних технологічних параметрів на процес модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом та узагальненні результатів досліджень.*

18. **Gunka, V., Demchuk, Y., Sidun, I., Miroshnichenko, D., Nyakuma, B. B., & Pyshyev, S. (2021).** Application of phenol-cresol-formaldehyde resin as an adhesion promoter for bitumen and asphalt concrete. *Road Materials and Pavement Design*, 22(12), 2906-2918. **Scopus (Q1), Web of Science (Q2).**

<https://doi.org/10.1080/14680629.2020.1808518> *Участь автора полягає в постановці завдання, вивченні впливу додавання фенол-крезол-формальдегідної смоли як адгезійної добавки до бітумів та узагальненні результатів досліджень.*

19. **Gunka, V., Demchuk, Y., Sidun, I., Kochubei, V., Shved, M., Romanchuk, V., & Korchak, B. (2020).** Chemical modification of road oil bitumens by formaldehyde. *Petroleum & Coal*, 62(2). **Scopus (Q4).** *Участь автора полягає в постановці завдання, виборі методу і умов процесу модифікування бітуму формальдегідом, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

20. **Gunka, V., Demchuk, Y., Pyshyev, S., Starovoit, A., & Lypko, Y. (2018).** The selection of raw materials for the production of road bitumen modified by phenol-cresol-formaldehyde resins. *Petroleum & Coal*, 60(6). **Scopus (Q4).** *Участь автора полягає в постановці завдання, виборі сировини процесу одержання модифікатора бітумів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

21. Pyshyev, S., **Gunka, V., Grytsenko, Y., Shved, M., & Kochubei, V. (2017).** Oil and gas processing products to obtain polymers modified bitumen. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 10(4), 289-296. **Scopus (Q2).** <https://doi.org/10.1016/j.ijprt.2017.05.001> *Участь автора полягає в обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

Статті у наукових фахових виданнях України

22. Демчук, Ю. Я., **Гуцька, В. М., Пиш'єв, С. В., & Братичак, М. М. (2017).** Одержання модифікаторів дорожніх бітумів з фенольної фракції кам'яновугільної смоли. *УглеХимический журнал*, 5, 23-28. *Участь автора полягає в виборі методики і сировини синтезу модифікатора бітумів та узагальненні результатів досліджень.*

23. Пиш'єв, С. В., Демчук, Ю. Я., **Гуцька, В. М., & Банніков, Л. П. (2019).** Вплив кількості каталізатора на процес одержання модифікаторі дорожніх бітумів з фенольної фракції кам'яновугільної смоли. *ВуглеХімічний журнал*, 4, 27-33. *Участь*

автора полягає виборі типу та кількості каталізатора синтезу модифікатора бітумів та узагальненні результатів досліджень.

24. **Гунька, В. М.**, Присяжний, Ю. В., Демчук, Ю. Я., Гринчук, Ю. М., Сідун, Ю. В., & Братичак М. М. (2021). Одержання дорожніх нафтових бітумів методом хімічного модифікування нафтових залишків. ВуглеХімічний журнал, 4, 21-27. *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

Патенти України на корисну модель:

25. **Гунька, В.М.**, Присяжний, Ю.В., Гринчук, Ю.М., Демчук, Ю.Я., Сідун, Ю.В., Братичак, М.М. (2021). Спосіб одержання модифікованого дорожнього нафтового бітуму (Патент України № 149556). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та встановленні параметрів процесу модифікування бітумів.*

26. **Гунька, В.М.**, Присяжний, Ю.В., Гринчук, Ю.М., Демчук, Ю.Я., Сідун, Ю.В., Братичак, М.М. (2022). Спосіб одержання модифікованого дорожнього нафтового бітуму (Патент України № 151615). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та встановленні параметрів процесу модифікування бітумів.*

27. **Гунька, В.М.**, Присяжний, Ю.В., Гринчук, Ю.М., Демчук, Ю.Я., Сідун, Ю.В., Братичак, М.М. (2023). Спосіб одержання спіненого дорожнього нафтового бітуму (Патент України № 153144). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та встановленні параметрів процесу спінення бітумів.*

Вибрані публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних наукових конференцій:

28. Demchuk, Y., **Gunka, V.**, Sidun, I., & Solodkyu, S. (2021). Comparison of Bitumen Modified by Phenol Formaldehyde Resins Synthesized from Different Raw Materials. In Proceedings of EcoComfort 2021 (pp. 95-102). Cham: Springer International Publishing. **Scopus (Q4)**. https://doi.org/10.1007/978-3-030-57340-9_12 *Участь автора*

полягає в постановці завдань, розробленні методики експериментів та узагальненні результатів досліджень.

29. **Gunka, V.**, Sidun, I., Solodkyu, S., & Vytrykush, N. (2019). Hot asphalt concrete with application of formaldehyde modified bitumen. In Proceedings of CEE 2019: Advances in Resource-saving Technologies and Materials in Civil and Environmental Engineering 18 (pp. 111-118). Springer International Publishing. **Scopus (Q4)**. https://doi.org/10.1007/978-3-030-27011-7_14 *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

30. **Гуцька, В. М.**, Сідун, Ю. В., Братичак, М. М. (2022, 8-9 листопада). Одержання дорожніх в'язучих матеріалів методом модифікування нафтових залишків формальдегідом. Міжнародна науково-технічна конференція «Органічні і мінеральні в'язучі та дорожні бетони на їх основі». Харків, Україна, 27-30. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

31. **Гуцька, В. М.**, Братичак, М. М. (2022, 16-20 травня). Одержання модифікованих формальдегідом гудронів та дорожні матеріали на їх основі. XI Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів, Україна, 102-103. *Участь автора полягає в постановці завдань, виборі параметрів процесів модифікування та узагальненні результатів досліджень.*

32. Демчук, Ю. Я., **Гуцька, В. М.**, Сідун, Ю. В., Братичак, М. М. (2022, 8-9 листопада). Дорожні бітуми, модифіковані смолами одержаними з побічних продуктів переробки вугілля. Міжнародна науково-технічна конференція «Органічні і мінеральні в'язучі та дорожні бетони на їх основі». Харків, 39-43. *Участь автора полягає в постановці завдань, виборі сировини процесу одержання модифікатора бітумів та узагальненні результатів досліджень.*

33. Демчук, Ю. Я., Пиш'єв, С. В., **Гуцька, В. М.** (2022, 16-20 травня). Екологічні аспекти застосування бітумів, модифікованих феноло-крезоло-формальдегідною смолою. XI Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів, Україна, 133-134.

Участь автора полягає у встановленні впливу фенол-крезол-формальдегідної смоли, як модифікатора дорожніх бітумів, на навколишнє середовище та узагальненні результатів досліджень.

34. Полюжин, І. П., Колобич, С. В., Демчук, Ю. Я., **Гунька, В. М.**, Присяжний, Ю. В., Гринчук, Ю. М. (2022, 16-20 травня). Узагальнення впливу модифікаторів на властивості бітуму. XI Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів, Україна, 310–314. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

35. Демчук, Ю. Я., **Гунька, В. М.**, Присяжний, Ю. В., Гринчук, Ю. М., Сідун, Ю. В., Братичак, М. М. (2022, 14-15 квітня). Вплив температури на процес хімічного модифікування бітумів малеїновим ангідридом. V Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків, Україна, 61-64. *Участь автора полягає в постановці завдань, встановленні впливу температури на процес модифікування бітумів малеїновим ангідридом та узагальненні результатів досліджень.*

36. Гринчук, Ю. М., **Гунька, В. М.**, Демчук, Ю. Я., Сідун, Ю. В., Братичак, М. М. (2021, 7-8 December). Модифікування малеїнізованого бітуму поліетиленгліколями. International scientific online conference «Modern advances in organic synthesis, polymer chemistry and food additives» in honor of Prof. Stanislav Voronov, dedicated to the 80th anniversary of birth. Lviv, Ukraine, 86. *Участь автора полягає в постановці завдань, виборі методики модифікування та узагальненні результатів досліджень.*

37. **Гунька, В. М.**, Присяжний, Ю. В., Демчук, Ю. Я., Гринчук, Ю. М., Сідун, Ю. В., Братичак, М. М. (2021, 7-8 December). Хімічне модифікування нафтових залишків формальдегідом. International scientific online conference «Modern advances in organic synthesis, polymer chemistry and food additives» in honor of Prof. Stanislav Voronov, dedicated to the 80th anniversary of birth. Lviv, Ukraine, 87-88. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

38. **Gunka, V.**, Prsyazhnyi, Y., Hrynychuk, Y., Demchuk, Y., Shyshchak, O., Bratychak, M. (2021, 27-30 July). Formation of areno-formaldehyde resins during modifying crude oil residues with formaldehyde. Seventh International Caucasian symposium on polymers and advanced materials: abstracts. Georgia, Tbilisi, 39. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

39. Hrynychuk, Y., **Gunka, V.**, Ovcharuk, I., Sidun, I., Shyshchak, O., Bratychak, M. (2021, 27-30 July). The role of maleic anhydride in the processes of oil residues modification. Seventh International Caucasian symposium on polymers and advanced materials: abstracts. Georgia, Tbilisi, 52. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

40. Поляк, О. Є., **Гунька, В. М.**, Присяжний, Ю. В., Демчук, Ю. Я., Братичак, М. М. (2021, June 21-25). Хімічне модифікування гудрону формальдегідом. VIII International scientific-technical conference «Problems of chemmology. Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuels & lubricants»: book of abstracts. Kyiv–Kamianets-Podilskyi, 31. *Участь автора полягає в постановці завдань, виборі умов модифікування, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

41. Демчук, Ю., **Гунька, В.**, Пиш'єв, С., Сідун, Ю., Волліс, О., Пирик, Р., Шіц, І. (2020, 18-23 травня). Бітумні емульсії для литих емульсійно-мінеральних сумішей на основі бітумів, модифікованих феноло-крезоло-формальдегідною смолою. X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів, Україна, 77-79. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

42. Демчук, Ю. Я., **Гунька, В. М.**, Пиш'єв, С. В., Сідун, Ю. В. (2020, 16-17 квітня). Застосування феноло-крезоло-формальдегідної смоли в якості адгезійної добавки до бітумів. III Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків, Україна, 15-16. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

43. Demchuk, Y., Pyshyev, S., Shved, M., **Gunka, V.**, Bratash, S., Sidun, Iu., Pyryk, R. (2019, 21-23 November). Development of mathematical model and Identification of

optimal conditions to obtain phenol-cresol-formaldehyde resin. Litteris et Artibus: 9th International Youth Science Forum. Lviv, Ukraine, 201-206. *Участь автора полягає в постановці завдань, встановленні оптимальних умов синтезу модифікатора бітумів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

44. Демчук, Ю. Я., **Гулька, В. М.**, Пиш'єв, С. В., Сідун, Ю. В. (2019, 18-19 квітня). Застосування феноло-крезоло-формальдегідної смоли в якості адгезійної добавки до асфальтобетонів. II Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків, Україна, 73-74. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

45. **Гулька, В. М.**, Демчук, Ю. Я. Липко, Ю. В., Сідун, Ю. В., Пиш'єв, С. В. (2018, 14-18 травня). Модифікування дорожніх нафтових бітумів смолами, отриманими з фенольної фракції кам'яновугільної смоли. IX Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів, Україна, 129-132. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

46. Демчук, Ю. Я., **Гулька, В. М.**, Пиш'єв, С. В., Липко, Ю. В. (2018, 19-20 квітня). Бітуми, модифіковані феноло-крезоло-формальдегідними смолами, одержаними з побічних продуктів переробки вугілля. II Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин. Харків, Україна, 9. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

47. Demchuk, Y., **Gunka, V.**, Sidun, Yu., Pyshyev, S., Lypko, Y. (2018, 22-24 November). Effect of phenol-cresol-formaldehyde resin on adhesive properties of road bitumen. Litteris et Artibus: 8th International Joint Youth Science Forum. Lviv, Ukraine, 222-223. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

48. Demchuk, Yu., **Gunka, V.**, Pyshyev, S., Bratychak, M., Lypko, Yu. (2017, 23-25 November). Bitumen modified by phenol-cresol-formaldehyde resins obtained from coking by-products. Litteris et Artibus: 7th International Youth Science Forum. Lviv, Ukraine, 66-67. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні*

ABSTRACT

Gunka V. M. Fundamentals of Chemical Modification Technologies for Petroleum Residues and Bitumens. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for Doctor of Science degree (technical sciences) of the specialty 05.17.07 – Chemical technology of fuel and fuel and lubricants. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2023.

The dissertation addresses a crucial scientific and practical task – obtaining high-quality binding materials for road construction through the chemical modification of petroleum residues and bitumens.

The first chapter provides a comprehensive review of scientific and technical literature related to existing methods and technologies for the production of road bitumens and their subsequent modification with various additives. The primary technologies for obtaining viscous road bitumens today involve the oxidation and deep vacuum distillation of petroleum residues (tars) at oil refineries. Due to the reduction in the quantity of aromatic oils, which are optimal raw materials for producing quality viscous bitumens, most of the oxidized and distillation bitumens currently obtained do not meet modern requirements for durable road surfaces. Such bitumens are characterized by low heat resistance (softening point), leading to rutting on roads, and inadequate adhesion to traditional acidic mineral fillers, resulting in cracking and a reduced lifespan of road surfaces. To address these drawbacks, oxidized and distillation bitumens are modified with various additives. Physical (mechanical) methods of bitumen modification with polymer additives are shown to be the most widespread. Commonly used sources include recycled plastics (polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, and others), as well as specifically derived polymers for bitumen modification, such as block copolymers like styrene-butadiene-styrene (SBS). A drawback of using such polymers is their poor compatibility with bitumens, leading to delamination of bitumen-polymer mixtures during prolonged storage. Chemical

modification, a less studied method in comparison to physical modification, can address this issue, yielding bitumen-polymer mixtures resistant to delamination during long-term storage. Another significant drawback in the process of obtaining quality binding materials for road construction from petroleum residues is the necessity to use two or more technologies. Typically, oxidation or deep vacuum distillation is combined with subsequent modification of the obtained products with roadworthy polymer additives. Therefore, based on the conducted review of scientific and technical literature, substances are proposed for conducting processes of chemical modification of petroleum residues and bitumens with the aim of obtaining effective binding materials for road construction. The purpose and tasks of the dissertation work have also been formulated.

The characteristics of petroleum residues, bitumens, modifiers, and substances used in the research are outlined in the second chapter. The methodologies for obtaining thermoreactive resin are described, including the concentration of phenols from the phenolic fraction of coal tar resin and the polycondensation of phenols with formaldehyde, as well as chemical modification of petroleum residues and bitumens. Methods of analysis and testing for modifiers, petroleum residues, binding materials, and coatings based on them are provided.

The third chapter details experimental research dedicated to obtaining thermoreactive polymer from inexpensive domestic raw materials and modifying road bitumens with it. The cost-effective raw material for producing such a modifier can be the phenolic fraction obtained from the rectification of coal tar resin in coke chemical plants. The selection of raw materials for the polycondensation process is carried out to obtain an effective modifier for road bitumens. The study explores the influence of key technological parameters (catalyst quantity, mass ratio of "raw" phenol to formaldehyde, temperature, and duration) of the polycondensation process of phenols ("raw" phenol) with formaldehyde on the yield and softening point of the obtained resin and its impact on the properties of bitumen-polymer blends. The development of an experimental-statistical model is conducted, determining the optimal values of key technological parameters for synthesizing a reactive plasticizer. The impact and optimal values of temperature, duration, and the quantity of the obtained resin on the modification process of road petroleum bitumens are established. The properties of

the obtained bitumen-polymer blends are investigated, including adhesion and adhesion to traditional acidic mineral materials, structural-rheological properties, resistance to technological aging, and delamination during long-term storage. Testing is carried out using modified asphalt concrete coatings, bitumen emulsions, and cast emulsion-mineral mixtures for thin-layer road coverings.

The fourth chapter delves into the research of the processes of chemical modification of petroleum residues and bitumens with formaldehyde. The necessary polymer for modification (aromatic hydrocarbon formaldehyde resin) is formed through the chemical interaction between the components of the raw materials (tar or bitumen) and formaldehyde. The feasibility of using different solvents in the chemical modification process of various types of raw materials (tars and bitumens) is initially explored. The optimal raw materials and catalyst for the modification process are selected to obtain road bitumens. The impact of key technological parameters of the modification process (temperature, duration, quantity of modifier (formalin), and catalyst) on the essential operational properties of the obtained binders is established. An experimental-statistical model is developed, determining the optimal values of technological parameters for modification to obtain different types of bituminous materials based on penetration and softening point. The group composition of tars modified with formaldehyde, obtained with varying amounts of modifier, is determined. Their FTIR-spectra are investigated, providing insights into the fundamental chemistry of transformations occurring during the modification process. The physical-mechanical properties of the obtained tars modified with formaldehyde are studied, including adhesion and adhesion to traditional acidic mineral materials, structural-rheological properties, and resistance to technological aging. Using the obtained modified binding materials, the design of compositions of stone-mastic asphalt concrete mixtures (SMA-15) is conducted, and testing is carried out on stone-mastic asphalt concretes (SMA-15).

In the fifth chapter, the processes of sequential chemical modification of petroleum residues and bitumens with maleic anhydride and polyethylene glycols are investigated. In the first stage, the influence of key technological parameters (amount of maleic anhydride, temperature, and duration) in the process of obtaining maleinized bitumens on the fundamental physical-mechanical properties of the resulting bituminous materials is studied.

This includes softening point, penetration, Fraass breaking point, and adhesion to the surface of acidic gravel. In the second stage, the impact of the molecular weight of polyethylene glycols and key technological parameters in the process of modifying maleinized petroleum residues and bitumens with polyethylene glycols is determined. This focuses on the basic physical-mechanical properties of the obtained bitumen-polymer blends, including softening point, penetration, ductility, and elastic recovery, Fraass breaking point, and adhesion to the surface of acidic gravel. FTIR-spectra of all types of binding materials used are investigated, providing insights into the main directions of chemical transformations in the processes of modifying petroleum residues and bitumens sequentially with maleic anhydride and polyethylene glycols. The practicality of using maleic anhydride for foaming bitumens is demonstrated, allowing for the reduction of temperatures in the preparation of asphalt concrete mixtures and the compaction of asphalt concretes. Comprehensive studies are conducted to examine the physical-mechanical properties of the obtained bituminous materials. Using the modified binders, the design of compositions of stone-mastic asphalt concrete mixtures (SMA-15) is carried out, and testing is performed on stone-mastic asphalt concretes (SMA-15).

In the sixth chapter, based on all the conducted experimental studies and theoretical generalizations, the foundations of technologies for the chemical modification of petroleum residues and bitumens are developed. Material balances for the processes are calculated, conceptual technological schemes are proposed, and the economic feasibility of implementing such technologies in the oil refining industry and road construction is demonstrated.

Keywords: bitumen, tar, chemical modification, phenols, formaldehyde, maleic anhydride, polyethylene glycols.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ABSTRACT	16
ЗМІСТ	20
ВСТУП.....	33
1 АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ВИРОБНИЦТВА В’ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ДОРОЖНЬОГО БУДІВНИЦТВА	42
1.1 Виробництво та споживання дорожніх бітумів у світі і Україні	42
1.2 Класифікація дорожніх бітумів.....	43
1.3 Методи одержання бітумів.....	47
1.4 Склад та властивості бітумних матеріалів.....	51
1.5 Фізичне модифікування бітумів	59
1.5.1 Фізичне модифікування бітумів термопластами	60
1.5.2 Фізичне модифікування бітумів еластопластами	65
1.5.3 Фізичне модифікування бітумів термоеластопластами	68
1.6 Хімічне модифікування бітумів.....	70
1.6.1 Хімічне модифікування бітумів сіркою.....	71
1.6.2 Хімічне модифікування бітумів поліфосфорною кислотою	74
1.6.3 Хімічне модифікування бітумів малеїновим ангідридом	75
1.6.4 Хімічне модифікування бітумів реактопластами	78
1.7 Поліконденсація аренів із формальдегідом.....	81
1.8 Висновки до розділу 1	84
2 ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	88
2.1 Характеристика вихідних речовин.....	88
2.1.1 Характеристика відібраних зразків нафтових залишків і бітумів	88
2.1.2 Характеристика сировини одержання термореактивного модифікатора – фенол-крезол-формальдегідних смол	92
2.1.3 Характеристика модифікаторів	95
2.1.4 Характеристика каталізаторів.....	96
2.1.5 Характеристика розчинників	98

	21
2.2 Методики проведення досліджень	99
2.2.1 Вилучення «сирого» фенолу із ШФФ, ФФ та КФ	99
2.2.2 Одержання модифікатора із широкої фенольної фракції кам'яновугільної смоли	99
2.2.3 Модифікування нафтових залишків і бітумів.....	100
2.2.3.1 Модифікування нафтових залишків і бітумів полімерами та адгезійними добавками.....	100
2.2.3.2 Модифікування нафтових залишків і бітумів формаліном.....	101
2.2.3.3 Модифікування нафтових залишків і бітумів малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями.....	103
2.3 Методики випробувань.....	104
2.3.1 Визначення фізико-механічних властивостей	104
2.3.2 Методика FTIR-спектроскопічних досліджень	107
2.3.3 Методика проведення хроматографічного аналізу ШФФ та СФ-ШФФ....	108
2.3.4 Методики проведення диференціально-термічного та термогравіметричного аналізу	108
2.3.5 Методика проведення мікроскопії	109
2.3.6 Методика визначення групового складу нафтових залишків і бітумів.....	109
2.3.7 Методика визначення кута змочування та вільної енергії поверхні	109
2.4 Методики проведення розрахунків	112
2.4.1 Розрахунок матеріальних балансів синтезу фенол-крезоло-формальдегідних смол із широкої фенольної фракції	112
2.4.2 Розрахунок кінетичних закономірностей поліконденсації «сирого» фенолу із формальдегідом.....	114
2.4.3 Розрахунок відтворюваності експериментів та показників адекватності експериментально-статистичної моделі	115
2.4.4 Методика визначення структурного типу бітумів.....	117
3 ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ БІТУМІВ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИМИ СМОЛАМИ.....	119

3.1 Обґрунтування вибору типу термореактивного модифікатора дорожніх бітумів та сировини його синтезу	119
3.1.1 Вибір типу термореактивного модифікатора дорожніх бітумів	120
3.1.2 Вибір сировини одержання модифікатора бітумів.....	138
3.2 Вплив технологічних параметрів на процес синтезу модифікатора бітумів ...	143
3.2.1 Вплив масового співвідношення «сирого» фенолу до формаліну на процес одержання модифікатора бітумів	144
3.2.2 Вплив кількості каталізатора на процес одержання модифікатора бітумів	146
3.2.3 Вплив температури на процес одержання модифікатора бітумів.....	150
3.2.4 Вплив тривалості на процес одержання модифікатора бітумів	152
3.3 Кінетичні закономірності процесу одержання модифікатора бітумів	155
3.4 Оптимізація процесу синтезу термореактивного модифікатора бітумів	161
3.5 Властивості бітумів модифікованих фенол-крезол-формальдегідними смолами	169
3.5.1 Вплив технологічних параметрів на процес модифікування бітумів фенол-крезол-формальдегідними смолами	169
3.5.1.1 Вплив температури на процес модифікування бітумів фенол-крезол-формальдегідними смолами.....	169
3.5.1.2 Вплив тривалості на процес модифікування бітумів фенол-крезол-формальдегідними смолами.....	170
3.5.1.3 Вплив кількості фенол-крезол-формальдегідних смол на процес модифікування бітумів	171
3.5.2 Адгезійні властивості бітумів, модифікованих фенол-крезол-формальдегідними смолами.....	172
3.5.3 Структурно-реологічні властивості бітумів, модифікованих фенол-крезол-формальдегідними смолами.....	179
3.5.4 Дослідження процесів старіння бітумів, модифікованих фенол-крезол-формальдегідними смолами.....	185

3.5.5 Стабільність при зберіганні бітумів, модифікованих фенол-крезол-формальдегідними смолами.....	187
3.5.6 Тепло- та термоокиснювальна стійкість бітумів, модифікованих фенол-крезол-формальдегідними смолами.....	189
3.5.7 Порівняння ефективності одержаного термореактивного модифікатора з промисловими добавками	193
3.6 Застосування бітумів, модифікованих фенол-крезол-формальдегідними смолами	195
3.6.1 Асфальтобетонні суміші та асфальтобетони із використанням бітумів, модифікованих фенол-крезол-формальдегідними смолами.....	195
3.6.2 Бітумні емульсії та литі емульсійно-мінеральні суміші на основі бітумів, модифікованих фенол-крезол-формальдегідними смолами.....	199
3.7 Висновки до розділу 3	202
4 ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ НАФТОВИХ ЗАЛИШКІВ І БІТУМІВ АРЕНО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИМИ СМОЛАМИ	207
4.1 Вибір умов процесу хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом.....	208
4.1.1 Вплив перемішування на процес хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом.....	208
4.1.2 Вибір сировини та природи розчинника процесу хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом	210
4.1.3 Вплив природи каталізатора процесу хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом.....	223
4.2 Вплив технологічних параметрів на процес хімічного модифікування гудрону формальдегідом.....	226
4.2.1 Вплив кількості каталізатора на процес хімічного модифікування гудрону формальдегідом.....	226
4.2.2 Вплив температури на процес хімічного модифікування гудрону формальдегідом.....	228

4.2.3	Вплив тривалості на процес хімічного модифікування гудрону формальдегідом.....	230
4.2.4	Вплив кількості формальдегіду	232
4.3	Оптимізація експериментальних досліджень процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом	238
4.4	Властивості гудронів, модифікованих формальдегідом	244
4.4.1	Порівняння основних властивостей окиснених бітумів та гудронів, модифікованих формальдегідом.....	244
4.4.2	Адгезійні властивості гудронів, модифікованих формальдегідом	253
4.4.3	Структурно-реологічні властивості гудронів, модифікованих формальдегідом.....	256
4.5	Асфальтобетонні суміші та асфальтобетони із використанням гудронів, модифікованих формальдегідом.....	267
4.6	Висновки до розділу 4	270
5	ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ НАФТОВИХ ЗАЛИШКІВ І БІТУМІВ МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ.....	273
5.1	Хімічне модифікування нафтових залишків і бітумів малеїновим ангідридом	274
5.1.1	Вибір сировини процесу хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів малеїновим ангідридом	274
5.1.2	Вплив технологічних параметрів на процес хімічного модифікування бітумів малеїновим ангідридом.....	277
5.1.2.1	Вплив кількості малеїнового ангідриду на процес хімічного модифікування бітумів	277
5.1.2.2	Вплив тривалості на процес хімічного модифікування бітумів малеїновим ангідридом	278
5.1.2.3	Вплив температури на процес хімічного модифікування бітумів малеїновим ангідридом	279
5.1.3	Оптимізація експериментальних досліджень процесу хімічного модифікування бітуму малеїновим ангідридом.....	290

5.1.4 Застосування малеїнового ангідриду для одержання спінених бітумів.....	297
5.2 Хімічне модифікування малеїнізованих бітумів олігомерами.....	301
5.2.1 Вплив молекулярної маси поліетиленгліколю на процес хімічного модифікування малеїнізованого бітуму.....	303
5.2.2 Вплив технологічних параметрів на процес хімічного модифікування малеїнізованого бітуму поліетиленгліколями.....	306
5.2.2.1 Вплив тривалості модифікування на процес хімічного модифікування малеїнізованого бітуму поліетиленгліколем.....	306
5.2.2.2 Вплив кількості поліетиленгліколю на процес хімічного модифікування малеїнізованого бітуму.....	307
5.2.2.3 Вплив температури на процес хімічного модифікування малеїнізованого бітуму поліетиленгліколем	308
5.2.3 Дослідження хімічної структури малеїнізованих нафтових залишків і бітумів, модифікованих поліетиленгліколями.....	309
5.3 Властивості нафтових залишків і бітумів, модифікованих малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями.....	313
5.4 Асфальтобетонні суміші та асфальтобетони із використанням нафтових залишків і бітумів, модифікованих малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями	316
5.5 Висновки до розділу 5	319
6 ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЙ ХІМІЧНОГО МОДИФІКУВАННЯ НАФТОВИХ ЗАЛИШКІВ І БІТУМІВ	322
6.1 Модифікування дорожніх бітумів термореактивною смолою	322
6.1.1 Синтез термореактивної смоли	322
6.1.1.1 Матеріальний баланс синтезу термореактивної смоли.....	322
6.1.1.2 Принципова технологічна схема синтезу термореактивної смоли	324
6.1.2 Модифікування бітумів термореактивною смолою	329
6.2 Хімічне модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом	330
6.2.1 Матеріальні баланси процесів хімічного модифікування гудронів формальдегідом	331

6.2.2 Принципова технологічна схема процесу хімічного модифікування гудронів формальдегідом	334
6.3 Хімічне модифікування нафтових залишків і бітумів малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями	339
6.4 Техніко-економічне обґрунтування доцільності впровадження процесів хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів.....	342
6.4 Висновки до розділу 6	347
ВИСНОВКИ.....	348
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	351
ДОДАТКИ.....	380
Додаток А Програма оптимізації процесу одержання смоли-модифікатора методом поліконденсації СФ-ШФФ із формальдегідом.....	380
Додаток Б Акт про модифікування дослідної партії бітуму фенол-крезоло-формальдегідною смолою одержаною із «сирого» (технічного) фенолу вилученого із фенольної фракції кам'яновугільної смоли	383
Додаток В Акт випробування бітумної композиції, модифікованої феноло-крезоло-формальдегідною смолою	389
Додаток Г Програми оптимізації процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом – одержання ГМФ.....	392
Додаток Г.1 Одержання ГМФ-1	392
Додаток Г.2 Одержання ГМФ-2	395
Додаток Г.3 Одержання ГМФ-3	398
Додаток Д Акт про виготовлення та випробування дослідної партії гудронів, модифікованих формальдегідом.....	401
Додаток Е Гудрони та бітуми, модифіковані формальдегідом. Технічні умови ..	406
Додаток Є Акт про одержання дослідної партії бітумів модифікованих послідовно малеїновим ангідридом та поліетиленгліколем марки ПЕГ-2000.....	420
Додаток Ж Гудрони та бітуми, модифіковані малеїновим ангідридом. Технічні умови	427

Додаток 3 Акт про впровадження результатів дисертаційної роботи у навчальний процес	440
Додаток І Список публікацій здобувача за темою дисертації	442

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СКОРОЧЕННЯ

A	асфальтени;
CLNR	коагульований (твердий) натуральний каучук;
DTA	диференціальна крива нагрівання;
DTG	диференціальна крива зміни маси;
FTIR	інфрачервона спектроскопія з перетворенням (англ. Фур'є Fourier transform infrared spectroscopy);
IP	індекс penetрації розрахований по температурі розм'якшення;
П	інтервал пластичності;
MA	малеїновий ангідрид;
NR	натуральний каучук;
NRL	рідкий натуральний каучук;
PPA	поліфосфорна кислота;
RBT	метод обертання пляшки для визначення зчеплюваності бітумів із мінеральними заповнювачами асфальтобетонів (англ. rolling bottle test);
Re	критерій Рейнольдса;
RET	реакційноздатний терполімер етилену (англ. reactive ethylene terpolymer);
RTFOT	випробування при обертанні тонкої плівки в термокамері (англ. rolling thin-film oven test);
S	сірка;
SB	блок-кополімер стирол-бутадієн;
SBR	бутадієнстирольний каучук;
SBS	блок-кополімер стирол-бутадієн-стирол;
SEBS	блок-кополімер стирол-етилен/бутилен-стирол;
SEM	скануюча електронна мікроскопія;
SIS	блок-кополімер стирол-ізопрен-стирол;

TFOT	випробування в термокамері з тонкою плівкою (англ. thin film oven test);
TG	крива зміни маси;
XRD	рентгенівська дифракція (англ. X-Ray diffraction analysis);
XRF	рентгено-флуоресцентний аналіз (англ. X-ray fluorescence);
АБ	асфальтобетон;
АБС	асфальтобетонна суміш;
АФС	арено-формальдегідна смола;
БД	бітум дистиляційний (залишковий);
БЕ	бітумна емульсія;
БМП	бітум модифікований полімерами;
БНД	бітуми нафтові дорожні;
БО	бітум окиснений;
БОМА	окиснений бітум модифікований малеїновим ангідридом;
БПС	бітум-полімерна суміш;
ВЕР	вільна енергія поверхні;
Г	гудрон;
ГМА	гудрон модифікований малеїновим ангідридом;
ГМФ	гудрони модифіковані формальдегідом;
Д25	дуктильність (розтяжність) за 25 °С, см;
Е25	еластичність за 25 °С, %;
ЕСМ	експериментально-статистична модель;
ІП	інтервал пластичності;
ІП800	індекс пенетрації розрахований по температурі розм'якшення при якій пенетрація рівна 800;
КВС	кам'яновугільна смола;
кк	кінець кипіння;
КФ	крезольна фракція;
ЛЕМС	лита емульсійно-мінеральна суміш;
ЛКП	Львівське комунальне підприємство;

О	оливи;
о. о. г.	одиниці оптичної густини (виміряно відносно спільної базової лінії Ао = 0,018 при 4000 см ⁻¹);
П25	пенетрація (глибина проникнення голки) за 25 °С, дмм;
ПАТ	публічне акціонерне підприємство;
ПЕГ	поліетиленгліколь;
пк	початок кипіння;
ПрАТ	приватне акціонерне товариство;
С	смоли;
САР	смолисто-асфальтенові речовини;
СБ	спінений бітум;
СФ	«сирий» (технічний) фенол;
СФ-КФФ	«сирий» (технічний) фенол вилучений із крезольної фракції;
СФ-ФФ	«сирий» (технічний) фенол вилучений із фенольної фракції;
СФ-ШФФ	«сирий» (технічний) фенол вилучений із широкої фенольної фракції;
ТДВ	товариство з додатковою відповідальністю;
ТК	температура крихкості за методом Фрааса, °С;
ТОВ	товариство з обмеженою відповідальністю;
ТР	температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С;
ФФ	фенольна фракція;
ФФС	фенолформальдегідна смола;
ФФС-КВС	феноло-формальдегідна смола із кам'яновугільної смоли;
ФФС-КВС-Н	феноло-формальдегідна смола із кам'яновугільної смоли новолачного типу ;
ФФС-КВС-Р	феноло-формальдегідна смола із кам'яновугільної смоли резольного типу ;
ШРП	шляхо-ремонтне управління;
ШФФ	широка фенольна фракція із кам'яновугільної смоли;
Щ1	щебінь відібраний на ТОВ «Новоград-Волинський каменедробильний завод»;

ЩМА	щебенево-мастиковий асфальтобетон;
ЩМАС	щебенево-мастикова асфальтобетонна суміш;
ЯМР	ядерно-магнітний резонанс.

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

$\bar{\varepsilon}_i$	середня відносна похибка апроксимації;
R_i^2	коефіцієнт детермінації;
ε_i	відносна похибка апроксимації;
c	кількість каталізатора процесу поліконденсації фенолів (аренів) із формальдегідом, % мас. на сировину;
$E_{\text{еф}}$	ефективна енергія активації;
F	критерій Фішера;
k	хвильове число;
k_0	передекспоненціальний множник;
$k_{\text{еф}}$	ефективна константа швидкості реакції;
m	маса, г;
r	масове співвідношення;
S	критерій статистики;
t	температура у °С;
T	температура у К;
y	вихід ФФС-КВС-Н на реагуючі компоненти, % мас.;
δ	деформаційні коливання;
θ	кут змочування (контактний кут);
μ	динамічна в'язкість у Па·с;
ν	валентні коливання;
$\nu_{\text{ас}}$	асиметричні валентні коливання;
$\nu_{\text{с}}$	симетричні валентні коливання;
σ	напруження зсуву у Па;
τ	час, тривалість;

A	абсорбція (поглинання ГЧ-випромінювання);
C	частка неперетворених речовин у вихідній сировині при тривалості реакцій (τ);
C_0	початкове значення частки неперетворених речовин у вихідній сировині при початковій тривалості реакцій (τ_0);
$X_{\text{СФ-ШФФ}}$	вихід у % мас. на СФ-ШФФ;
$X_{\text{ШФФ}}$	вихід у % мас. на ШФФ.

ВСТУП

Актуальність роботи. Дорожні бітуми – основний в'язучий матеріал, що використовується для одержання асфальтобетонних сумішей, які використовуються у будівництві автомобільних доріг. При їх одержанні і застосуванні виникає ряд проблем. **Перша** з них – неможливість одержати на нафтопереробних підприємствах, в тому числі України, якісний дорожній дистиляційний (залишковий) бітум, що пояснюється відсутністю на ринку важких ароматичних нафт, які власне є оптимальною сировиною виробництва дорожніх бітумів. **Друга** – їх незадовільні експлуатаційні характеристики зокрема, теплостійкість та адгезія між бітумом та заповнювачем, що при збільшенні інтенсивності дорожнього руху і впливу погоднокліматичних факторів, призводить до руйнування дорожнього покриття. **Третя** – для покращення експлуатаційних властивостей бітумів (як дистиляційних, так і окиснених) до них необхідно додавати дорогі полімери та адгезиви. Більшість полімерних модифікаторів погано сумісні з бітумами, що часто призводить до розшарування таких бітум-полімерних сумішей при їх зберіганні. Варто також відзначити, що власного виробництва полімерних модифікаторів бітумів в Україні немає, вони імпортуються, що спричиняє їх високу вартість на нашому ринку.

Збільшення стійкості до утворення колій (теплостійкості) та розтріскування (зчеплюваності в'язучих з мінеральними наповнювачами) на дорогах можна досягти шляхом використання нових бітумних матеріалів, одержаних методом хімічного модифікування нафтових залишків (гудронів) і бітумів недорогими речовинами, які виробляються українською промисловістю. Також використання методу хімічного модифікування дозволить одержати бітуми стійкі до розшарування. Тобто дана дисертаційна робота є актуальною, оскільки спрямована на вирішення важливої прикладної проблеми, а саме одержання якісних в'язучих матеріалів для дорожнього будівництва.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку досліджень кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка», а саме:

«Розроблення основ процесів переробки горючих копалин, мономерів, смол, в'язучих і поверхнево-активних речовин з вуглеводневої сировини». Дослідження виконані в рамках гранту «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» Національного фонду досліджень України «Одержання модифікованих низькомолекулярними органічними сполуками бітумів із нафтових залишків» (реєстраційний номер 2020.02/0038; № держреєстрації: 0120U105276, 0121U111508, 0123U102676). Окремі її частини виконано в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт «Розроблення технології одержання дорожніх бітумів та бітумних емульсій, модифікованих полімеризаційними та конденсаційними смолами» (№ держреєстрації 0115U000425), «Дорожні бітуми та бітумні емульсії, модифіковані полімерами і смолами, одержаними з побічних продуктів переробки вугілля» (№ держреєстрації 0117U004451), а також у рамках науково-дослідної роботи із Державним агентством відновлення та розвитку інфраструктури України «Виконати моніторинг якості бітумів, що застосовуються в дорожньому господарстві України, та провести дослідження нових модифікуючих добавок для дорожніх бітумів та асфальтобетонів» (№ держреєстрації 0121U112854).

Мета і задачі дослідження

Метою роботи є розроблення наукових та технологічних основ процесів хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів та встановлення напрямків практичного застосування одержаних продуктів у дорожньому будівництві.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні основні завдання:

- встановити основні закономірності впливу технологічних параметрів (вибору сировини, природи і кількості каталізатора, співвідношення фенолів до формальдегіду, температури і тривалості синтезу) на процес поліконденсації фенолу та крезолів, вилучених із кам'яновугільної смоли, з формальдегідом для одержання ефективного термореактивного модифікатора дорожніх бітумів;
- розробити наукові засади і запропонувати принципову технологічну схему синтезу термореактивного модифікатора дорожніх нафтових бітумів із фенольної фракції одержаної в процесі ректифікації кам'яновугільної смоли на коксохімічних заводах;

- вивчити вплив основних технологічних параметрів (кількості модифікатора, температури і тривалості) та розробити наукові основи технологій хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів термореактивною фенол-крезоло-формальдегідною смолою, формальдегідом, малеїновим ангідридом і поліетиленгліколями;
- вивчити фізико-механічні властивості (теплостійкість, в'язкість, крихкість, еластичність, адгезію по відношенню до кислих наповнювачів асфальтобетонів, стійкість до технологічного старіння, стабільність до розшарування при зберіганні тощо) отриманих модифікованих в'язучих і дорожніх покриттів із їх використанням та запропонувати методи й напрямки їх ефективного використання;
- встановити переваги та недоліки продуктів одержаних методами хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів у порівнянні із традиційними дорожніми в'язучими матеріалами, які використовуються у дорожньому будівництві;
- запропонувати принципові технологічні схеми процесів хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів для їх дослідно-промислового впровадження та довести економічну доцільність їх використання у промисловості;
- провести апробацію запропонованих процесів і випробування отриманих модифікованих нафтових залишків і бітумів у промисловості з метою підтвердження їх відповідності сучасним вимогам до в'язучих матеріалів для будівництва автомобільних доріг.

Об'єкт дослідження – процеси одержання модифікованих дорожніх бітумів.

Предмет дослідження – процеси хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів.

Методи дослідження. Фізико-механічні властивості бітумів (пенетрація, дуктильність та еластичність за 25 °С; температура розм'якшення; температура крихкості за Фраасом; температура спалаху у відкритому тиглі; динамічна в'язкість за різних температур; стабільність під час зберігання та інші) визначали за

стандартизованими методиками. Для характеристики адгезійних властивостей бітумів визначали зчеплюваність до поверхні скла та щебеню та зчеплюваність між в'язким та заповнювачем за методом «Rolling Bottle Test». Моделювання процесів старіння бітумів проводили згідно методики TFOT та RTFOT. Груповий склад бітумних матеріалів визначали згідно методики Маркуссона.

Фізико-хімічні дослідження проводили із використанням сучасних інструментальних методів, а саме FTIR-спектроскопія, хроматографія, рентгенофлуоресцентний аналіз (XRF), рентгенофазовий аналіз (XRD), скануюча електронна мікроскопія (SEM), диференціально-термічний та термогравіметричний аналізи.

Обробка експериментальних даних виконана статистичними методами з використанням програм STATISTICA 10.0. та MS Excel.

Наукова новизна отриманих результатів

За результатами досліджень процесів хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів, вперше одержано такі наукові результати:

- вивчено вплив технологічних параметрів (кількості модифікатора, температури та тривалості) на основні фізико-механічні властивості дорожніх в'язких матеріалів, які одержані в процесі хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів доступними реагентами, а саме формальдегідом, малеїновим ангідридом, поліетиленгліколями та феноло-формальдегідними смолами;
- доведено, що необхідні олігомери (арено-формальдегідні смоли) для модифікування, утворюються внаслідок реакцій конденсації складових частин гудрону (в основному смол і асфальтенів) із формальдегідом, що дозволяє, в залежності від його кількості, одержати бітуми різних марок за пенетрацією та температурою розм'якшення, і які характеризуються високою адгезією до мінеральних наповнювачів асфальтобетонів;
- встановлено, що хімічне модифікування нафтових залишків і бітумів малеїновим ангідридом проходить за температур вище 130 °C (відбувається інтенсифікація приєднання малеїнового ангідриду за реакцією Дільса-Альдера), але бітуми

одержані за нижчих температур характеризуються більшою в'язкістю і температурою розм'якшення, що пояснюється утворенням π - π комплексів;

- доведено, що при модифікуванні попередньо малеїнізованих бітумів функційними олігомерами, які містять гідроксильну групу (поліетиленгліколями), можна одержати бітум-полімерні суміші, які володіють необхідною теплостійкістю та еластичністю і при цьому є стійкими до розшарування при довготривалому зберіганні за високих температур;
- вивчено вплив основних технологічних параметрів синтезу феноло-формальдегідної смоли на її вихід і температуру розм'якшення з метою одержання ефективного модифікатора дорожніх бітумів;
- показано, що використання феноло-формальдегідних смол, одержаних внаслідок поліконденсації суміші фенолів і крезолів (вилучених із кам'яновугільної смоли) із формальдегідом, у процесах модифікування бітумів, дозволяє збільшити температуру розм'якшення і, особливо, адгезійні властивості одержаних бітум-полімерних сумішей.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено основи технологій хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів. На основі одержаних експериментальних даних запропоновано оптимальні значення основних технологічних параметрів процесів хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів доступними реагентами, а саме формальдегідом, малеїновим ангідридом, поліетиленгліколями та феноло-формальдегідними смолами.

Встановлено оптимальні значення основних технологічних параметрів і запропоновано принципову технологічну схему установки одержання термореактивного модифікатора бітумів (фенол-крезол-формальдегідної смоли) з виходом 95,0 % мас. на сировину та температурою розм'якшення – 93 °С, методом поліконденсації формальдегіду із фенолами, вилученими із фенольної фракції, одержаної ректифікацією кам'яновугільної смоли на коксохімічних заводах.

Показано, що найбільш доцільним є використання фенол-крезол-формальдегідної смоли у кількості до 1,0 % мас. на бітум, як адгезійної добавки для одержання модифікованого бітуму марки БНД-А 70/100 згідно СОУ 45.2-00018112-

067:2011. Використання модифікованого бітуму дозволяє зменшити водонасичення і збільшити міцність асфальтобетонних покриттів, що є характерним для бітумів, модифікованих адгезивами. Ефективність використання одержаної смоли, як адгезійної добавки, підтверджено результатами модифікування нею дослідної партії бітуму на ТДВ «Шляхове ремонтно-будівельне управління №88» (м. Самбір, Львівська обл.) і випробуванням зразків одержаних бітум-полімерної суміші та щебенево-мастикових асфальтобетонів марки ЦМА-15 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015 у лабораторії ТОВ «Незалежний дорожній контроль» (м. Самбір, Львівська обл.). Також відповідність вимогам згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011, одержаного модифікованого бітуму марки БНД-А 70/100, підтверджено результатами випробування у лабораторії ТОВ «Онур Конструкціон Інтернешнл» (м. Львів).

Встановлено, що оптимальною сировиною процесу хімічного модифікування формальдегідом є нафтовий залишок – гудрон. Оскільки, гудрон як правило використовується для одержання бітумів на нафтопереробних заводах і не є цільовим продуктом який реалізовується, найбільш доцільним є впровадження даної технології на нафтопереробних заводах. Запропоновано принципову технологічну схему установки, яка дозволить одержати бітуми різних марок за penetрацією і температурою розм'якшення.

Доведено, що в залежності від кількості формальдегіду в процесі модифікування гудрону, можна одержати різні бітуми для асфальтобетонів за penetрацією та температурою розм'якшення (за кількості формаліну 1,0 % мас. на гудрон – БНД 100/150 згідно ДСТУ 4044:2019; 1,9 і 3,0 – відповідно, БМПП 70/100-60 і БМПП 35/50-70 згідно ДСТУ 9116:2021). Тобто дана технологія дає змогу, в залежності від кількості модифікатора, одержувати, як в'язкі дорожні бітуми з невисокою температурою розм'якшення (до 50 °С), так і бітумні мастики з високою температурою розм'якшення (понад 80 °С). Також усі одержані гудрони, модифіковані формальдегідом відзначаються високими адгезійними властивостями по відношенню до кислих мінеральних наповнювачів асфальтобетонів (зчеплюваність з поверхнею щебеню – 4,5-5,0 балів).

Результати виготовлення двох дослідних партій гудронів, модифікованих формальдегідом на ПАТ «НАФТОХІМІК ПРИКАРПАТТЯ» (м. Надвірна, Івано-Франківська обл.) та випробування у ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС» (м. Львів) підтвердили їх ефективність і відповідність згідно ДСТУ 4044:2019 для бітумів марки БНД 70/100 і БНД 35/50.

Хімічне модифікування попередньо малеїнізованих бітумів поліетиленгліколями (ПЕГ-400 і ПЕГ-2000) дозволяє одержувати бітум-полімерні композиції з температурою розм'якшення – понад 55 °С, еластичністю за 25 °С – більше 40 %, зчеплюваністю з поверхнею щебеню – 4,5-5,0 балів і які найголовніше є стійкими до розшарування при довготривалому зберіганні за високих температур, що є суттєвою перевагою у порівнянні із традиційними процесами фізичного модифікування полімерами (в основному блок-кополімером типу стирол-бутадієн-стирол – SBS). Ефективність модифікування малеїнізованого бітуму поліетиленгліколем марки ПЕГ-2000 підтверджено виготовленням дослідної партії бітум-полімерної суміші на ТДВ «Шляхове ремонтно-будівельне управління №88» (м. Самбір, Львівська обл.) і випробування одержаного в'язучого матеріалу та зразків щебенево-мастикових асфальтобетонних покриттів марки ЦМА-15 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015 на ТОВ «Незалежний дорожній контроль» (м. Самбір, Львівська обл.).

Показано доцільність використання малеїнового ангідриду, як спінювача бітумів, для одержання спінених бітумів, використання яких дозволяє понизити температури приготування асфальтобетонних сумішей і ущільнення асфальтобетонів без погіршення фізико-механічних властивостей асфальтобетонних покриттів, що дозволяє зменшити вартість укладання дорожнього покриття.

В рамках реалізації гранту Національного фонду досліджень України «Одержання модифікованих низькомолекулярними органічними сполуками бітумів із нафтових залишків» у співпраці із ПП «Лабораторія ЗахідДорСервіс» розроблено і погоджено у встановленому порядку нормативну документацію на нові в'язучі матеріали для дорожнього будівництва, які одержано внаслідок хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів – ТУ У 19.2-02071010-183:2023 «Гудрони

та бітуми, модифіковані формальдегідом. Технічні умови» і ТУ У 19.2-02071010-184:2023 «Гудрони та бітуми, модифіковані малеїновим ангідридом. Технічні умови».

Результати дисертаційної роботи використані в навчальному процесі кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» у матеріалах навчальних дисциплін «Хімія нафти і газу», «Технологія додатків, реагентів і допоміжних продуктів» і «Хімічна технологія твердих горючих копалин» для студентів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія.

Особистий внесок здобувача полягає в загальній постановці проблеми та обґрунтуванні мети, визначенні об'єктів і завдань досліджень; створенні й опрацюванні методик експериментів та аналізів; плануванні, частковому виконанні та узагальненні результатів експериментальних досліджень; проведенні аналізів одержаних результатів; визначенні та обґрунтуванні напрямків практичної реалізації результатів досліджень; формулюванні основних висновків. Внесок здобувача у вирішенні завдань, що виносяться на захист, є основним.

Дослідження проводились у співавторстві з науковцями, що зазначені в публікаціях, які стосуються дисертації, а їх результати на різних етапах виконання роботи обговорювалися з науковим консультантом – д.х.н., професором, Заслуженим діячем науки і техніки України Братичаком Михайлом Миколайовичем.

Апробація результатів роботи. Основні положення дисертації представлялись, обговорювались та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних конференцій та симпозіумів: Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, Україна, 2018, 2020, 2022 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Органічні і мінеральні в'язучі та дорожні бетони на їх основі» (Харків, Україна, 2022 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки паливних копалин» (Харків, Україна, 2020, 2022 р.); International scientific online conference «Modern advances in organic synthesis, polymer chemistry and food additives» in honor of Prof. Stanislav Voronov, dedicated to the 80th anniversary of birth (Lviv, Ukraine, 2021); Seventh International Caucasian symposium on polymers and advanced materials: abstracts (Georgia, Tbilisi, 2021); VIII International scientific-technical conference «Problems of

chemmotology. Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuels & lubricants»: book of abstracts (Kyiv–Kamianets-Podilskyi, Ukraine, 2021); 2nd International Scientific Conference on EcoComfort and Current Issues of Civil Engineering (Lviv, Ukraine, 2020); International Youth Science Forum. (Lviv, Ukraine, 2017, 2018, 2019); II Міжнародній заочній науково-технічній конференції з сучасних технологій переробки паливних копалин (Харків, Україна, 2018).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи висвітлено у 48 наукових працях, з них 2 монографії, 12 статей у наукових фахових виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science; 7 статей у наукових періодичних виданнях інших держав, які включено до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science; 3 статті у наукових фахових виданнях України; 3 патенти на корисну модель, 21 тези доповідей та матеріали конференцій.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури (271 найменувань) та 10 додатків. Загальний обсяг дисертації – 451 сторінок. Основний текст дисертації містить 118 таблиць та 105 рисунків.

1 АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ВИРОБНИЦТВА В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ДОРОЖНЬОГО БУДІВНИЦТВА

1.1 Виробництво та споживання дорожніх бітумів у світі і Україні

Бітум має понад 250 відомих застосувань, більшість з яких використовуються в дорожньому та покрівельному будівництві. За оцінками близько 85 % всього бітуму використовується як в'язучий матеріал в різних видах асфальтових покриттів. Зазначається також, що понад 90 % глобальної мережі доріг складається з бітумних покриттів. Бітумні матеріали міцніші та безпечніші у використанні, а також принаймні в 2-2,5 рази дешевші, ніж цемент та інші дорожні матеріали (**Anupam et al., 2022; Gautam et al., 2018; Revuelta, 2021**).

Дорожній бітум є одним з основних компонентів, який використовується при будівництві та ремонті доріг. Світове виробництво дорожнього бітуму залежить від багатьох факторів, таких як попит на будівельні матеріали, стан дорожньої інфраструктури та рівень економічного розвитку різних країн.

За даними, опублікованими **IBEF** (англ. International Bitumen Emulsion Federation), у 2019 році світовий обсяг споживання бітуму становив 111,054 і бітумних емульсій – 8,654 млн. тонн. Найбільшими виробниками бітуму, за даними на 2019 рік, є США (29,0 %), Китай (13,9 %), Франція (8,5 %), Мексика (6,2 %) та Індія (5,9 %).

За даними (**Bitumen Market, 2022**) у 2022 році світовий ринок бітуму оцінювався на рівні 103,94 млрд. доларів США, а до 2030 року, за прогнозами, він досягне приблизно 146,21 млрд. доларів США, зростаючи на у середньому на 4,36 % за рік.

Ринок дорожнього бітуму України до вторгнення росії динамічно розвивався, що пов'язано було, в першу чергу, з впровадженням державної програми «Велике будівництво». За даними «Консалтингової групи А-95», у 2020 році на ремонт та будівництво доріг було використано більше 1188,0 тис. тонн дорожнього бітуму, що було рекордом за всю історію України. Власне виробництво України складало – 329,7 тис. тонн (в основному ПАТ «Укртатнафта» – 319,0 тис. тонн). Власний бітум

практично не експортувався (до 1,0 тис. тонн), а імпорт бітуму складав 807,0 тис. тонн.

1.2 Класифікація дорожніх бітумів

Існує кілька видів класифікацій дорожніх бітумів, основними з яких є:

1) за використанням:

- асфальтобетонний – використовується як в'язучий компонент у АБ;
- мастиковий – використовується для покриття доріг або як ґрунтуючий шар перед покриттям АБ;
- емульсійний – диспергується в воді та використовується як компонент для дорожніх покриттів та покриття доріг;
- модифікований – містить добавки, які покращують його властивості, такі як: теплостійкість, еластичність, зчеплюваність із мінеральними матеріалами (адгезія) та інші.

2) за температурним режимом приготування АБС (**Revuelta, 2021**):

- гарячий – використовується за високих температур (більше 150 °С), що дозволяє йому розплавитися та стати пластичним;
- теплий – використовується при нижчих температурах (40-150 °С), що дозволяє йому бути пластичним та еластичним;
- холодний – використовується при низьких температурах (нижче 40 °С), що дозволяє йому зберігати свої в'язкісні властивості без розплавлення.

3) за походженням:

- нафтовий;
- кам'яновугільний.

4) за технологією виробництва:

- дистиляційний – залишок одержаний при вакуумній дистиляції нафти;
- окиснений – продукт окиснення нафтових залишків;
- змішаний (компаундований).

5) за властивостями (**Zeiada et al., 2022**):

- емпіричними (пенетрація, температура розм'якшення за методом кільця і кулі, температура крихкості за Фраасом, дуктильність, еластичність та інші);
- фундаментальними, які пов'язані з хімічною і фізичною будовою бітуму (динамічна в'язкість, модуль зсуву, густина та інші).

Зараз у всьому світі використовуються три основні системи класифікації: пенетраційна, в'язкісна та Superpave (PG). Пенетраційна та в'язкісна базуються, відповідно на визначені П25 та в'язкості, як ключових характеристик (Zeiada et al., 2022).

Найпоширенішою системою маркування дорожніх бітумів у світі, зокрема в Україні, є пенетраційна. На рис. 1.1 представлено схематичне порівняння властивостей бітумів від двох найбільш популярних параметрів, а саме П25 та ТР (Błażejowski, 2021). Видно, що із збільшенням П25 бітуму ТР зменшується.

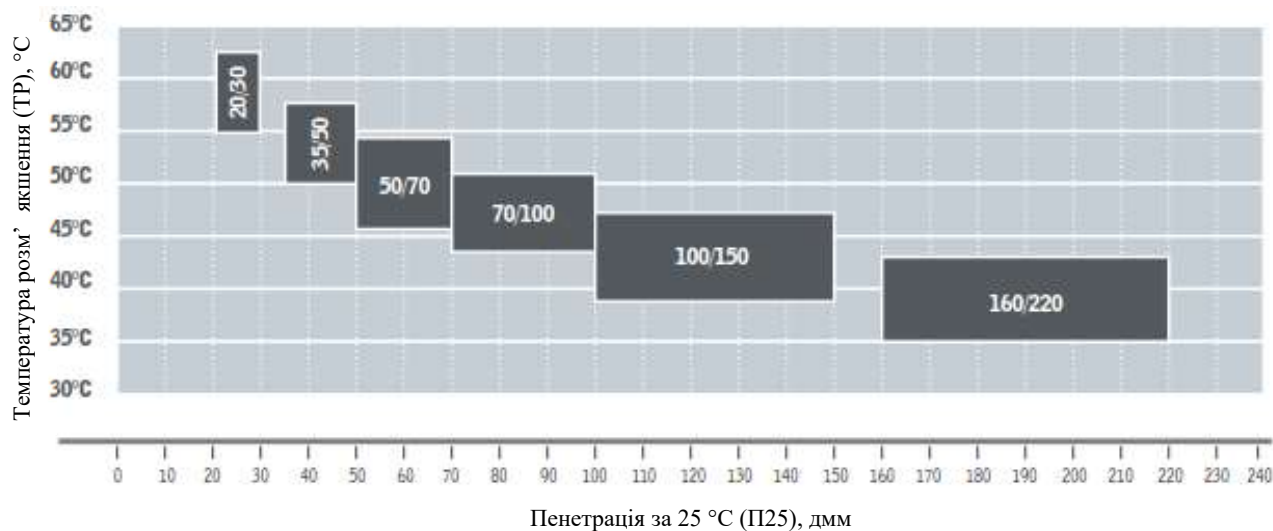


Рисунок 1.1 – Порівняння різних марок бітумів відповідно до ДСТУ EN 12591:2017 в залежності від П25 та ТР (Błażejowski, 2021)

Типові сфери застосування окремих марок немодифікованих бітумів наведені нижче. Висока ТР та висока чутливість до низькотемпературної поведінки (низька ТК) для бітуму 20/30 (найжорсткіший) робить його рекомендованим для одержання АБ з високим модулем жорсткості в регіонах з відповідним кліматом (жарким). 35/50

використовується для виробництва АБ, призначених для легкого руху. Бітум дорожній марки 50/70 може використовуватися в першу чергу для укладання АБ та ЩМА у зношувальних шарах дорожнього покриття за умови, що АБС відповідають вимогам щодо стійкості до утворення колій. Використання бітуму 50/70 для влаштування шарів основи вимагає перевірки стійкості його до утворення колії. Бітум 50/70 використовується для влаштування будь-якого шару дорожнього покриття призначеного для інтенсивного, повільного руху. Бітум 70/100 може використовуватися обмежено для виготовлення АБ та ЩМА в шарах зносу, призначених для легкого руху, за умови, що підтверджено стійкість до колієутворення. Бітуми 70/100 та 100/150 використовуються, як сировина для процесів модифікування, які є більш стійкими до колієутворення. Бітуми 70/100, 100/150 і 160/220 призначені також для виробництва БЕ різного призначення. Усі АБ із використанням немодифікованих бітумів повинні бути випробувані на стійкість до колієутворення (**Włażejowski, 2021; Hunter, 2015**).

Окрім ДСТУ EN 12591:2017 в Україні чинні національні стандарти на в'язкі (ДСТУ 4044:2019) та дистиляційні (СОУ 45.2-00018112-069:2011) бітуми.

Як було сказано, показник П25 має емпіричний характер і визначається за постійної температури 25 °С. Бітуми одної марки можуть демонструвати суттєво різну поведінку після укладання АБ через зміну в'язкості бітуму, спричинену короткочасним старінням. Встановлено, що пенетраційна та в'язкісна системи мають три основні недоліки (**Zeiada et al., 2022**):

- 1) обидві системи оцінювання використовують багато емпіричних тестів;
- 2) не враховують процеси експлуатаційного (довготривалого) старіння, моделювання якого в лабораторії має велике значення для прогнозування властивостей асфальтових покриттів після тривалого періоду експлуатації;
- 3) умови дорожнього покриття, які включають температуру, швидкість руху, інтенсивність руху та структуру покриття, не враховуються повністю, однак вони мають великий вплив на характеристики покриття.

Враховуючи обмеження та недоліки цих двох систем класифікації, у США була розроблена система Superpave PG у рамках програми SHRP (Strategic Highway

Research Program) (Harrigan et al., 1994). Система Superpave PG використовує серію спеціально розроблених тестів для фундаментальної характеристики властивостей бітумних матеріалів (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Випробування бітумів за системою Superpave PG (Harrigan et al., 1994; Zeiada et al., 2022)

Вимоги	Прилад	Температура визначення	Старіння	Фундаментальна властивість	Значення
Технологічність	ротаційний віскозиметр	температура змішування АБС	вихідний бітум	в'язкість за 135 °С	3 Па·с (макс)
Стійкість до колієутворення	реометр динамічного зсуву (DSR)	максимальна температура дорожнього покриття	вихідний бітум	динамічний модуль зсуву ($ G^* $) та фазовий кут ($\sin \delta$)	1 кПа (мін)
			після короткочасного старіння (RTFO)		2,2 кПа (мін)
Стійкість до довготривалого розтріскування	DSR	середня температура дорожнього покриття	після довготривалого старіння (PAV)	$ G^* $ та $\sin \delta$	5000 кПа (макс)
Стійкість до термічного розтріскування	реометр на згин балки (BBR)	мінімальна температура дорожнього покриття	після PAV	жорсткість під час випробування на повзучість при згині за час 60 с. (S(60))	300 МПа (макс)
				логарифм жорсткості (m(60))	0,3 (мін)
	DT тестер			деформація руйнування	1% (мін)

Система Superpave PG складається з двох температурних обмежень, наприклад PG 70-22, максимальною та мінімальною розрахунковою температурою доріг (°С), згідно AASHTO M 320 та ASTM D6373. Система Superpave PG зробила першу спробу безпосередньо пов'язати властивості бітумів з експлуатаційними характеристиками асфальтових покриттів з урахуванням старіння та умов

експлуатації покриття. Використання даного підходу під час оцінки якості бітумів знаходить все більше застосування у світі, але в Україні ця система поки ще не знайшла широкого використання у дорожній галузі.

Отже, у дорожньому будівництві найбільше використовується нафтовий бітум для приготування гарячих АБ марки 70/100. Також цей бітум є сировиною одержання модифікованих бітумів (з покращеними властивостями, в основному стійкості до колієутворення). Сировиною одержання такого бітуму (як дистиляційного, так і окисненого) є гудрон (залишок > 500 °С). Тому для проведення досліджень було відібрано саме бітум марки 70/100 та гудрон.

1.3 Методи одержання бітумів

Як правило, для виробництва бітумів використовують залишки від переробки нафти, а саме залишки після процесів (**Asphalt Institute and Eurobitume, 2015**): вакуумної дистиляції нафти (гудрони); термічних (важкі газойлі коксування); термokatалітичних (важкі газойлі каткрекінгу та гідрокрекінгу); деасфальтизації (асфальти); екстракційної очистки (екстракти).

Метод глибокої вакуумної дистиляції нафтових залишків є досить поширеним у виробництві дорожніх бітумів. У багатьох країнах, де існує потреба у високоякісних дорожніх бітумах, метод глибокої вакуумної дистиляції є одним із основних методів виробництва (наприклад в США). Нафтові залишки вторинних процесів та екстракти селективної очистки нафтових фракцій, як правило, змішуються та направляються на глибоку вакуумну дистиляцію для видалення легких фракцій. Частка такої сировини у виробництві бітумних матеріалів є невелика. Ректифікацію проводять під вакуумом (10-100 мм рт. ст.) за 350-425 °С, що еквівалентно температурі понад 535 °С за атмосферного тиску (**Asphalt Institute and Eurobitume, 2015; Revuelta, 2021**).

Властивості вакуумного нафтового залишку можуть бути змінені (модифіковані) за допомогою процесів деасфальтизації розчинником, наприклад процесу ROSE (Residuum Oil Supercritical Extraction). Як розчинники, у даному випадку, використовують, як правило, низькомолекулярні алкани – пропан, бутан, ізобутан,

пентан та інші. Одержані бітуми характеризуються високим вмістом асфальтенів, що надають їм високої жорсткості. Такі бітуми змішують з традиційними дистиляційними бітумами для надання їм також вищої жорсткості (нижчої П25 та вищої TP) (**Asphalt Institute and Eurobitume, 2015; KBR, 2015; Nivitha et al., 2019; Park and Son, 2011; Zachariah and Klerk, 2017;**).

Великого застосування набули процеси окиснення киснем повітрям нафтових залишків із метою одержання в'язучих для дорожнього будівництва. Відомо два основні процеси окиснення гудронів з метою одержання бітумів (**Asphalt Institute and Eurobitume, 2015; Błażejowski and Wójcik-Wiśniewska, 2017; Revuelta, 2021**):

- 1) легке окиснення – ректифікації із продуванням повітря (англ. air-rectification, air-rectified bitumen);
- 2) жорстке окиснення – окиснення бітуму у реакторі (англ. oxidation of bitumen, oxidized bitumen).

Окиснення нафтових залишків зменшує П25 та збільшує TP, що відповідно призводить до підвищення індексу пенетрації (IP800; згідно **EN 13924-1**). Тому IP800 вважається хорошим показником ступеня окиснення. Рекомендованими критеріями для диференціації окиснених бітумів (**Eurobitume, 2011**) є:

- повітряно-ректифікований бітум – $IP800 \leq 2$;
- окиснений бітум – $IP800 > 2$.

Механізм в основному ґрунтується на окисненні легких сполук нафтових залишків, що, у свою чергу, збільшує полярність молекул (**Mousavi et al., 2016**). Збільшення полярності збільшує полідисперсність (**Oldham et al., 2020**) взаємодії між молекулами, що призводить до підвищення жорсткості бітуму. Оскільки автономний процес продування нафтових залишків повітрям в основному залежить від втрати летких речовин і збільшення полярності молекул, він вимагає багато часу, енергії та призводить до утворення вторинних органічних аерозолів. Для вирішення даної проблеми використовували каталізатори процесу окиснення. Використання кислот для цієї мети почалося в 1939 році, коли кислоти Льюїса (такі як фтористий бор і хлорид заліза) і кислоти Бренстеда (сульфатна кислота) використовувалися, як каталізатори в процесі продування бітуму повітрям.

Згадується також про використання поліфосфорної кислоти ($H_{n+2}P_nO_{3n+1}$; $M = 337,93$) і активних наночастинок (**Hajikarimi et al., 2021**).

Відомий процес легкого окиснення нафтових залишків – BITUROX® (**Błażejowski and Wójcik-Wiśniewska, 2017; Nivitha et al., 2019; <https://www.biturox.com>**). На сьогоднішній день це один з найсучасніших методів отримання в'язучих матеріалів з продуктів перегонки, який проводять у реакторах безперервної дії (**Błażejowski and Wójcik-Wiśniewska, 2017**). Безперервність процесу забезпечує гомогенність продукту, тобто однорідність властивостей всієї структури кінцевого продукту.

Повітряно-ректифікований бітум рекомендовано для модифікування полімерами (**Asphalt Institute and Eurobitume, 2015; Nivitha et al., 2019; 2022**).

Технологія виробництва окиснених бітумів проводиться у реакторах періодичної дії і полягає в окисненні нафтових залишків киснем повітря за 204-260 °C, з витратою повітря від 2 до 6 м³/(м²·хв.), тривалістю до 12 год. Реактор окиснення періодичної дії менш складний з технологічної точки зору, ніж реактор BITUROX®. У процесі відбуваються реакції дегідрування, деалкілування, окиснювальна полімеризація, поліконденсація, крекінг з подальшим ущільненням його продуктів. Основна частина кисню повітря бере участь в утворенні води і вуглекислого газу, а незначна – в утворенні органічних речовин, що містять кисень (**Adiko et al., 2021; Asphalt Institute and Eurobitume, 2015; Błażejowski and Wójcik-Wiśniewska, 2017**).

Дистиляційний та окиснений бітуми, становлять понад 99 % матеріалів, які використовуються для дорожнього покриття та покрівлі (**Kamelia et al., 2021**).

Також відомо про альтернативні в'язучі матеріали для дорожнього будівництва, а саме біобітуми (**Zhang et al., 2022**), лігнін (**Zhang et al., 2019**), сланці, бітумінізовані піски, біомасу, мікрободорості та природний бітум (**Al-Otoom et al., 2013; Anupam et al., 2022**). Природний бітум можна розглядати як екологічну альтернативу традиційним бітумам, оскільки це суміш бітуму та мінеральних речовин, які є природного походження з наявними великими запасами (**Anupam et al., 2022**).

Бітуми, отримані у різних процесах (дистиляції, окиснення та деасфальтизації), змішують з метою одержання марок з необхідними властивостями. Такі бітуми називають компаундовані.

Як для дорожнього покриття, так і для промислового застосування бітуми повинні бути стійкими до кліматичних умов і транспортних навантажень. З цієї причини реологічні властивості відіграють ключову роль (**Porto et al., 2019**). З функціональної точки зору, бітум має бути досить текучим при високій температурі (≈ 160 °C), щоб його можна було перекачувати та використовувати для створення однорідного покриття із мінеральними матеріалами після змішування. Водночас бітум повинен бути досить жорстким за високих температур, для запобігання утворенню колій (відповідно до місцевих температур, ≈ 60 °C) та залишатися досить м'яким і еластичним за низьких температур, для запобігання розтріскуванню. Всі зазначені вимоги для більшості доступних «чистих» бітумів (дистиляційних та окиснених) важко виконати. Крім того, у деяких сферах застосування ефективність звичайних «чистих» бітумів може бути незадовільною, враховуючи необхідні експлуатаційні властивості, оскільки вони стають крихкими під час охолодження та розм'якшуються під час нагріву. Обмежений робочий температурний діапазон є головним недоліком «чистого» бітуму, що обмежує його використання як для покрівлі, так і для дорожнього будівництва. Крім того, оскільки швидкість руху та навантаження різко зросли, незаплановане перевантаження помітно скоротило термін служби бітумних покриттів, збільшивши витрати на технічне обслуговування та ризики для користувачів. Тому, для покращення експлуатаційних властивостей «чистого» бітуму на сьогоднішній день, використовуються різноманітні добавки. Модифікатори та добавки, які використовувалися для підвищення якості бітумів, включають: полімери, хімічні модифікатори, наповнювачі, окиснювачі та антиоксиданти, вуглеводні та добавки проти розшарування (**Porto et al., 2019**). В загальному ці модифікатори можна поділити на дві групи: фізичні та хімічні. Наступні розділи присвячені обговоренню хімічного складу бітуму з метою опису основних властивостей і, головним чином, забезпечуючи наступне висвітлення науки та технології модифікування бітумів.

1.4 Склад та властивості бітумних матеріалів

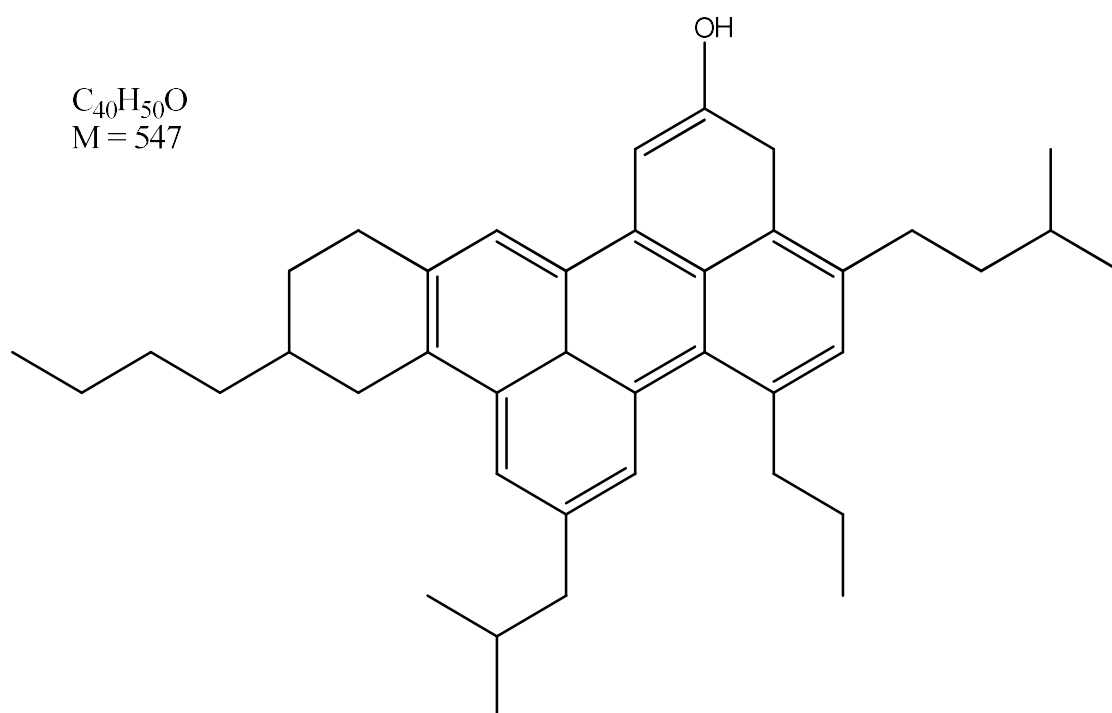
Понад 95% речовин, які містяться у бітумах ніколи не були виділені чи ідентифіковані (**Redelius and Soenen, 2015**). Бітум містить велику кількість речовин, які відрізняються за полярністю та молекулярним масовим розподілом. Найбільш типовою хімічною властивістю бітуму є його гетерогенність, особливо унікальне поєднання великої кількості схожих, але все ж різних молекул, що робить безглуздим опис бітуму однією або декількома «типовими» середніми молекулами. Елементний аналіз показує, що склад бітуму в першу чергу визначається джерелом сирової нафти, і важко дати конкретне географічне узагальнення (багато постачальників також змішують бітуми з різних джерел). Це було показано в широкому дослідженні SHRP 2 (**Engineering, and Medicine, 2010; National Academies of Sciences,**). Виходячи з цього, основними складовими бітуму є вуглець, вміст якого коливається від 80 до 88 % мас. і водень 8-11 % мас. Крім того, присутні гетероатоми та атоми перехідних металів (головним чином ванадію та нікелю): сірка – до 9 % мас., азот – до 2 % мас., кисень – до 2 % мас., ванадій – до 2000 ppm, нікель – до 200 ppm.

З молекулярної точки зору основними сполуками полярних гетероатомів, наведених вище, є: сульфіді, тіоли та сульфоксиди, кетони, феноли та карбонові кислоти, пірольні та піридинові сполуки, а більшість металів утворюють комплекси, наприклад металопорфірини. Аналіз розподілу молекулярної маси показує, що бітум є складною сумішшю приблизно від 300 до 2000 хімічних сполук (середнє значення 500-700), що значно ускладнює їх повну хімічну характеристику (**Porto et al., 2019**).

Впродовж останніх років було випробувано значну кількість методів розділення бітумів, заснованих на різних принципах (взаємодії із сульфатною кислотою, розчинності, розміру молекул (розділення SHRP SEC), заряду молекул (розділення SHRP IEC), полярності (SARA)). Сьогодні найпопулярнішим є метод є SARA (англ. Saturate Aromatic Resin Asphaltene) розділення на мальтени та асфальтени. Потім мальтени розділяють на насичені, ароматичні вуглеводні, смоли та асфальтени відомі, як бітумна фракція SARA. Проте слід зазначити, що зміна умов аналізу розділення

(особливо природи елюенту) суттєво впливає на кількість кожної фракції SARA (Porto et al., 2019; Redelius and Soenen, 2015; Xing et al., 2020).

Асфальтени (англ. asphaltene), відсоток яких у бітумі коливається від 5 до 25 % за нормальних умов, є аморфними коричневими/чорними твердими речовинами, з розмірами частинок 5-30 мкм, нерозчинними в н-гептані, але розчинними в толуолі. Основна причина випадання асфальтенів у н-гептані є слабка молекулярна взаємодія з ним. Концентрація н-алкану повинна бути достатньою, щоб нейтралізувати солібілізуючий ефект інших молекул (мальтенів) і створити «хімічний проміжок» між осадом і розчинником. Ця критична концентрація н-гептану залежить від природи бітумів і сирової нафти. Асфальтени містять кисень, азот, сірку та важкі метали (V, Ni та ін.) у формі комплексів, таких як металопорфірини з довгими аліфатичними ланцюгами (до 30 атомів вуглецю), а також пірольні та піридинові кільця. Інструментальними методами (УФ-спектроскопія, FTIR-спектроскопія, Раман-спектроскопія та ЯМР-спектроскопія) доведено, що молекули асфальтену складаються із конденсованих ароматичних кілець, найімовірніше, від 4 до 10 одиниць, разом з аліфатичними ланцюгами (Братичак та Гунька, 2020; Porto et al., 2019; Redelius and Soenen, 2015). Прикладом такої сполуки може бути:



Відомо, що асфальтени здатні до агрегації (асоціації), навіть у розчиннику, де вони об'єднуються з утворенням так званих «міцел», розмір яких в основному визначається природою розчинника, вмістом асфальтену та температурою (Casas et al., 2019; Duran et al., 2018; Meng et al., 2022). Графітоподібний фрагмент молекул асфальтенів має високий ступінь делокалізації електронів, що дає загальний негативний заряд молекулі, постійний електричний заряд і діелектричну проникність між 5 і 7 (Porto et al., 2019; Братичак та Гунька, 2020). Нарешті, асоціація асфальтенів також особливо впливає на реологічну поведінку бітуму (Duran et al., 2018; Porto et al., 2019).

Насичені (англ. saturate) компоненти в бітумі зазвичай знаходяться в кількості до 15 % мас. від загальної фракції SARA. З хімічної точки зору насичені сполуки представляють собою складні суміші поліалкільних структур, у яких переважають парафіни з прямим ланцюгом, що доведено за допомогою FTIR аналізу (Farhan et al., 2021). Насичені фракції з окисненого бітуму містять більшу кількість довголанцюгових парафінів, порівняно з фракціями з дистиляційного бітуму (Porto et al., 2019). Насичена фракція є сумішшю чистих аліфатичних (лінійних і циклічних) сполук. Зі збільшенням вмісту насичених речовин очікується зменшення жорсткості бітуму, оскільки насичена фракція є найлегшою частиною мальтенів, тоді як останні є рідкою частиною бітуму, яка доповнена твердою – асфальтенами.

Смоли (англ. resins) – темно-коричневі тверді (або напівтверді) сполуки, що характеризуються розміром частинок 1-5 нм, розчинні в н-гептані та за структурою та складом подібні до асфальтенів, за винятком меншої молярної маси. Смоли присутні в кількості від 30 до 45 % мас. і іноді можуть бути більш полярними, ніж асфальтени, але з меншою кількістю конденсованих ароматичних кілець. Їхня полярна природа покращує адгезійні властивості бітумів, але їх головна роль полягає в якості диспергуючих агентів для макромолекулярних структур асфальтенів і олив, які є взаємно нерозчинними. Під час окиснення бітуму смоли отримують молекули кисню і схожість їх структури з асфальтенами підвищується. Характеристики бітуму в основному визначаються співвідношеннями смол до асфальтенів (Duran et al., 2018; Porto et al., 2019).

Арени (англ. aromatic) – темно-коричневі в'язкі рідини, що містять низькомолекулярні ароматичні сполуки із молекулярною масою – 300-2000. Найвищу частку (40-65 % мас.) бітуму складають ароматичні оливи. Вони мають високу розчинну здатність порівняно з високомолекулярними вуглеводнями (особливо асфальтенами). Разом з насиченими фракціями вони розглядаються як пластифікатори бітуму (**Duran et al., 2018; Porto et al., 2019**).

Властивості бітуму є результатом молекулярних взаємодій, що відбуваються між компонентами, присутніми в бітумі. Існують різні типи взаємодій, наприклад, дисперсійна, полярна, водневі зв'язки або π - π взаємодії. Різні за природою взаємодії неможливо виміряти безпосередньо в складній суміші, якою є бітум. Одним з емпіричних методів визначення дисперсійних, полярних і водневих зв'язків є визначення параметрів розчинності Хансена (англ. Hansen solubility parameters – HSP), які можна візуалізувати на тривимірній діаграмі як сфероїд розчинності (**Redelius and Soenen, 2015**).

Для прогнозування фізичних властивостей бітуму, необхідно оцінити міжмолекулярні взаємодії. Є ряд чинників, які ускладнюють таку оцінку (**Redelius and Soenen, 2015**):

- точна структура всіх молекул бітуму невідома;
- взаємодії, перераховані вище, не є ізольованими, але завжди існують у комбінації двох або більше типів взаємодій між молекулами бітуму;
- розчинники (або інші молекули) сильно впливають на силу взаємодії.

Наявність таких обмежень негативно впливає на розрахунок молекулярних взаємодій. HSP містять значення трьох найважливіших взаємодій між вуглеводнями: дисперсійної взаємодії (δ_D), полярної взаємодії (δ_P) і водневого зв'язку (δ_H). Відомо, що найсильніші взаємодії в бітумі забезпечуються дисперсійними і меншими, але все ж важливими, полярними взаємодіями та водневими зв'язками. Згідно (**Hansen, 2007**) можна оцінити величину розчинності (H) між двома речовинами, вираженої як відношення густини енергії когезії:

$$H = \frac{(RA)^2}{R^2} = \frac{(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + \frac{(\delta_{P2} - \delta_{P1})^2}{4} + \frac{(\delta_{H2} - \delta_{H1})^2}{4}}{R^2} \quad (1.1)$$

де RA – різниця HSP між матеріалом (асфальтенами) і розчинником (мальтенами);
R – радіус сфери розчинності.

Типові значення HSP бітуму, окремих його фракцій (венесуельської нафти) і деяких розчинників наведені в табл. 1.2. Співвідношення густини енергії когезії для деяких комбінацій розрахованих за рівнянням 1.1 наведено в табл. 1.3.

Таблиця 1.2 – Параметри розчинності Хансена (HSP)

Зразок	δ_D , МПа ^{0,5}	δ_P , МПа ^{0,5}	δ_H , МПа ^{0,5}	R
Бітум	18,4	3,9	3,6	5,8
Асфальтени	19,6	3,4	4,4	5,3
Мальтени	17,7	5,8	2,5	6,7
н-Гептан	15,3	0	0	–
Толуол	18,0	1,4	2,0	–

Таблиця 1.3 – Різниця енергії когезії для різних комбінацій матеріалів

Матеріал 1	Матеріал 2	H
асфальтени	н-гептан	3,7
мальтени	н-гептан	1,4
асфальтени	мальтени	0,5

Слід зауважити, що асфальтени та мальтени є не індивідуальними сполуками, а гетерогенними фракціями, тоді як рівняння 1.1 розроблено для чистих речовин. Але очевидно, що асфальтени є нерозчинні в н-гептані (H=3,7) і не можуть водночас бути нерозчинні в мальтенах через невелику різницю енергії когезії (H=0,5), що вказує на хорошу розчинність (табл. 1.3).

Варіації параметрів розчинності у фракціях бітуму краще ілюструються сферами розчинності, які знайдені із врахуванням HSP усіх молекул бітуму (рис. 1.2).

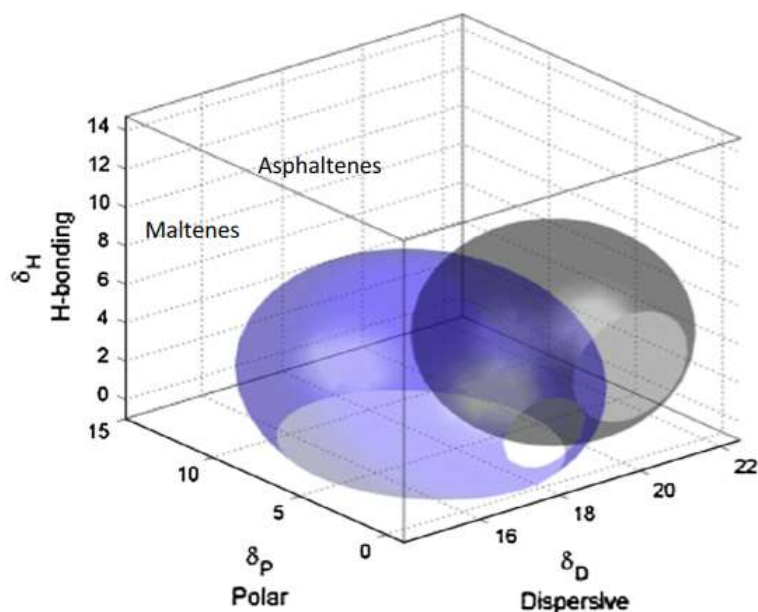


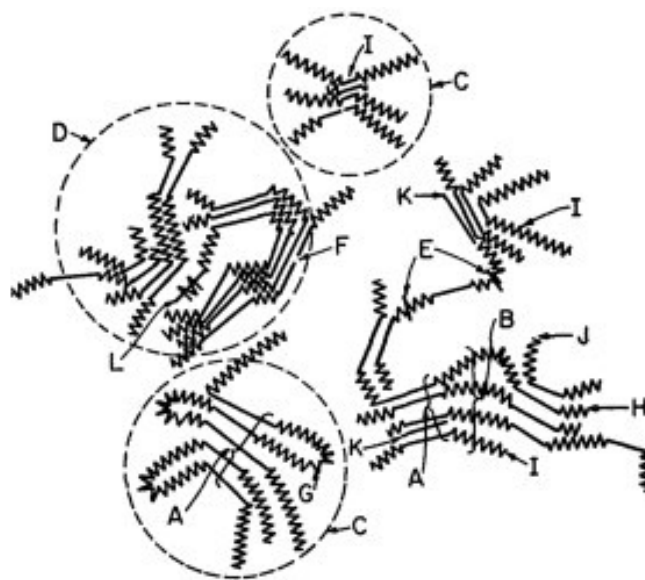
Рисунок 1.2 – Сфери розчинності мальтенів та асфальтенів (**Redelius and Soenen, 2015**)

Таким чином взаємодія між молекулами бітуму є однією з основних причин високої в'язкості та жорсткості для бітумних матеріалів. Методом диференціальної скануючої хроматографії встановлено, що для бітумів характерний свого роду фазовий перехід під час охолодження. Цей перехід зазвичай відбувається за 40-60 °C і розглядається як кристалізація воску. Наявність кристалів воску в бітумі була підтверджена методом мікроскопії. Одночасно на поверхні бітуму за допомогою атомно-силової мікроскопії було виявлено віск різної форми. Форма та розмір кристалів змінюється залежно від типу бітуму, а також від температури. Вважається, що віск складається, в основному, з довголанцюгових n-алканів, які утворюють настільки сильні молекулярні взаємодії при низькій температурі, що вони кристалізуються всередині бітуму, яка суттєво впливає на реологічні властивості бітумних матеріалів (**Kovinich et al., 2022**).

Слід зазначити, що наведена вище модель не підтверджує ідею про те, що бітум є колоїдним розчином, де асфальтени – дисперсійна фаза, а мальтени – дисперсійне середовище. Малоімовірно, що високогетерогенна фаза, така як асфальтени, буде поводитися як чиста речовина. Однак, ми не можемо виключити можливість того, що

деякі молекули асфальтенів можуть бути нерозчинні в мальтенах і, фактично, дисперговані, а не розчинені.

Так зване «пакетне» укладання молекул твердих асфальтенів з утворенням кристалів описує модель Єна (**Dickie and Yen, 1967**), яка базується на рентгенівських дифракційних дослідженнях (рис. 1.3). Ці графітоподібні кристали містять в середньому 5 площин (**Yen et al., 1961**).



A: Crystallite, B: Chain bundle, C: Particle, D: Micelle, E: Weak link, F: Gap and hole, G: Intracuster, H: Intercluster, I: Resin, J: Single layer, K: Petroporphyrin, L: Metal

Рисунок 1.3 – Модель Єна «чистих» твердих асфальтенів (**Dickie and Yen, 1967**)

Однією із груп речовин, які, очевидно, утворюють асоціати, є порфірини, що містять такі метали, як ванадій або нікель (**Werkovits et al., 2023**). Вони можуть мати здатність утворювати, так звані, комплекси перенесення заряду. Однак концентрація цих комплексів є занадто низькою, щоб впливати на фізичні властивості бітумів.

Крім того, асфальтени несуть постійні електричні заряди, а їхня діелектрична проникність становить від 5 до 7. Вважається, що електричний заряд виникає внаслідок високого ступеня делокалізації електронів через графітоподібне укладання молекул, що дає загальний негативний заряд. Як наслідок, міцели асфальтенів можуть поводитися як іони в розчині (**Fotland and Anfindsen, 1998; Taylor, 1998**).

Завдяки наявності полярних груп разом із поліциклічними аренами й металокомплексами асфальтени значною мірою сприяють адгезії бітуму до мінеральних агрегатів (Lesueur, 2009; Petersen and Plancher, 1998).

Колоїдна модель була розроблена Pfeiffer et. al (1936; 1940), щоб пояснити різницю в реологічних властивостях між золь та гель бітумами. Бітуми поділяють на три різні групи: перша група відповідає бітумам, які поведуться, як ньютонівські рідини (динамічна в'язкість не залежить від напруження зсуву, а пружні ефекти незначні); до другої групи входять бітуми, які виявляють еластичність після початкової стадії деформації; третя група демонструє майже повну пружність після порівняно незначних деформацій. Ці три групи відповідають трьом колоїдним моделям: золь (в'язка), золь-гель (в'язкопружна) і гель (еластична) (Farhan et al., 2021; Pfeiffer and Van Doormal, 1936; Porto et al., 2022).

У присутності достатньої кількості мальтенів, асфальтени повністю диспергуються, а утворені міцели мають хорошу рухливість у бітумі. Вони відомі як бітуми типу-золь (рис. 1.4). Якщо мальтени присутні в недостатній кількості для пептизації (диспергації) міцели, або мають недостатню розчинну здатність, асфальтени можуть асоціюватися між собою ще більше. Це може призвести до утворення нерегулярної, відкритої упакованої структури зв'язаних міцел, в яких внутрішні порожнечі заповнені міжміцелярною рідиною змішаного складу, це бітуми типу-гель (рис. 1.4).

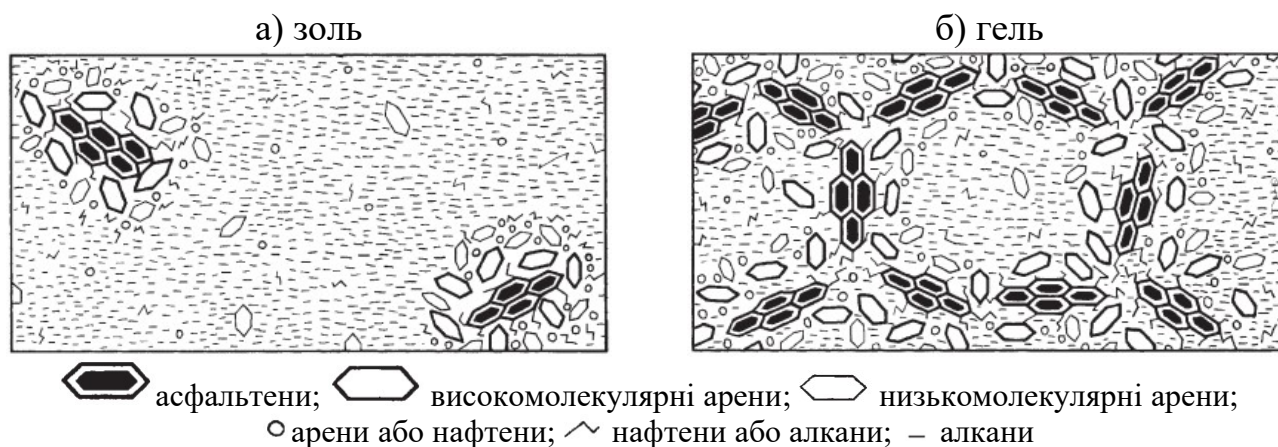


Рисунок 1.4 – Схематичне зображення золь (а) та гель (б) бітумів

(Hunter et al., 2015)

Отже, колоїдна поведінка асфальтенів у бітумі є результатом їхньої агрегації та розчинення. Ступінь диспергації асфальтенів має значний вплив на кінцеву в'язкість системи. Такі ефекти зменшуються з підвищенням температури, а гелеподібний характер деяких бітумів може бути втрачений при нагріванні до високих температур. В'язкісні характеристики мальтенів надають притаманну бітуму в'язкість, яка збільшується внаслідок присутності дисперсної фази (асфальтенів). Насичені вуглеводні зменшують здатність мальтенів розчиняти асфальтени, оскільки їх високий вміст може викликати агломерацію бітуму (тип-золь). Відповідно, збільшення гелеподібності для бітуму залежить не тільки від вмісту асфальтенів, але й від вмісту насичених вуглеводнів (Porto et al., 2022).

1.5 Фізичне модифікування бітумів

Основними маркерами процесів фізичного модифікування вибрано два емпіричні показники, а саме TR яка характеризує теплостійкість та E25 – пружні властивості. Необхідні значення цих двох показників забезпечують стійкість до утворення колій на дорогах. Збільшення TR призводить до зменшення P25, тобто модифікування призводить до зміни марки бітумного матеріалу за пенетраційною класифікацією (пониження марки). Тому для модифікування доцільніше використовувати вищі марки бітумів, 70/100 та 100/150, щоб запобігти використанню пластифікаторів, особливо це важливо для термопластичних модифікаторів. Даний тип модифікаторів хімічно не взаємодіє із складовими частинами бітуму, збільшення TR і E25 проходить лише внаслідок фізичного процесу перемішування. Фізичне модифікування ще називають механічним. Фізичні модифікатори за принципом дії поділяють на групи:

- термопласти (збільшують TR);
- еластопласти (збільшують E25);
- термоеластопласти (збільшують TR і E25).

Для одержання БМП, що володіють необхідною теплостійкістю і еластичністю слід проводити модифікування бітумів термоеластопластами, або комплексно

термопластами і еластопластами (окремо або у вигляді комплексного полімеру). Розглянемо кожну з цих груп модифікаторів більш детально.

1.5.1 Фізичне модифікування бітумів термопластами

Безпосередньо термопласти, як модифікатори бітумів не виробляються, оскільки їх велика кількість накопичується після первинного використання, тому, як правило, для модифікування бітумних матеріалів використовуються перероблені пластикові відходи. У Європейському Союзі більшість пластикових відходів (41%) спалюється, а приблизно 30 % пластикових відходів переробляється (Leal Filho et al., 2019). За даними Агентства з охорони навколишнього середовища США (Environmental Protection Agency – EPA), у 2017 році в США було вироблено 35370 тонн пластику, лише 8,4 % з яких (2960 тонн) було перероблено, а решта – 26820 тонн (75,8 %) було захоронено на звалищах (Wu and Montalvo, 2021). Пластикові відходи загрожують навколишньому середовищу та здоров'ю людей (He et al., 2019), тому доцільно їх повторно використовувати, наприклад, як модифікатори бітумів. Це забезпечує утилізацію цих відходів і покращує експлуатаційні характеристики бітуму, особливо за вищих температур експлуатації покриття (Ge et al., 2016; Joohari et al., 2022; Kishchynskyi et al., 2016; Nizamuddin et al., 2020; Xu et al., 2022).

До термопластів, як фізичних модифікаторів відносяться наступні полімери: різні типи поліетилену – PE, а саме високої густини – HDPE, середньої густини – MDPE, низької густини – LDPE та лінійні низької густини – LLDPE (Appiah et al., 2017; Brasileiro et al., 2019; Hariadi et al., 2021); поліпропілен – PP (Ahmedzade et al., 2015; Razali et al., 2018); полівінілхлорид – PVC (Behl et al., 2014); поліетилентерефталат – PET (Lugeiyamu et al., 2021); полістирол – PS (Vila-Cortavitarte et al., 2018); етилен-вінілацетат – EVA (Costa et al., 2019); акрилонітрил-бутадієн-стирол – ABS (Shahane et al., 2021); поліуретан – PU (Bazmara et al., 2018). Найчастіше із усіх типів поліетилену зустрічаються HDPE та LDPE (Brasileiro et al., 2019).

Зокрема, більшість одноразових пластикових виробів, таких як пляшки, упаковка та одноразові вироби, виготовляються з LDPE, HDPE та PS, тоді як

довгострокові пластикові вироби виготовляються з PET, PP, PVC, EVA та інші (Xu et al., 2022). У табл. 1.4 подано температури плавлення та основні джерела утворення пластикових відходів.

Таблиця 1.4 – Температура плавлення та основні джерела утворення відходів

Тип	Температура плавлення, °C	Джерела (Wu and Montalvo, 2021)
LDPE	108-120 (Costa et al., 2019; Nizamuddin et al., 2020; Roman et al., 2016)	Пакети різного призначення
HDPE	129-149 (Costa et al., 2019; Nizamuddin et al., 2020; Roman et al., 2016;)	Тара для миючих засобів, шампунів, моторних олів
PP	145-165 (Ahmedzade et al., 2015)	Кришки для тари, тара для ліків, пакувальна стрічка
PVC	160-210 (Behl et al., 2014; Wu and Montalvo, 2021)	Сантехнічні труби та фітинги, ізоляції дротів
PET	260 (Wu and Montalvo, 2021)	Одноразові пляшки для напоїв
PS	210-249 (Wu and Montalvo, 2021)	Одноразовий посуд, лотки та контейнери для зберігання їжі
EVA	65-80 (Wu and Montalvo, 2021)	Підшви для взуття, тонкі плівки та ізоляції дротів
ABS	немає справжньої температури плавлення (Wu and Montalvo, 2021)	Електронний пластик, наприклад для виготовлення ноутбуків, телевізорів, телефонів та інших
PU	немає справжньої температури плавлення (Wu and Montalvo, 2021)	М'які меблі та матраци, взуття, у автомобілях, медичному обладнанні, а також для теплової ізоляції будівель

Існує два основних підходи, які використовуються для додавання відходів пластику у АБ: мокрий і сухий процеси (Li et al., 2021). Під час мокрого процесу пластикові відходи додають безпосередньо в бітум при високих температурах, де потрібне механічне змішування для отримання однорідної суміші, модифікованої пластиком. Температура змішування та час змішування залежать від природи джерела пластикових відходів та в'язучого. У сухому процесі пластикові відходи додають безпосередньо до АБС, або як часткову заміну заповнювача, або як

модифікатор суміші. Коли додавання пластикових відходів здійснюється мокрим способом, пластикові відходи додають до бітуму, щоб змінити їхні властивості перед контактом із заповнювачами (**Movilla-Quesada et al., 2019**). Коли пластик додається за допомогою сухого процесу, відходи пластику змішуються з мінеральними наповнювачами, щоб вони фактично діяли як армуючі матеріали (**Li et al., 2021**).

Пластикові відходи для модифікування бітумних матеріалів використовують у вигляді гранул або подрібненого матеріалу, тобто перед модифікуванням ці відходи мають бути підготовлені (**Nizamuddin et al., 2021; Wu and Montalvo, 2021; Xu et al., 2022**).

Оптимальні технологічні параметри змішування, які використовуються для модифікування бітумів різними відходами термопластів подано в табл. 1.5.

Таблиця 1.5 – Оптимальні технологічні параметри модифікування переробленими відходами термопластів

Тип	Оптимальний вміст у бітумі, % мас	Температура модифікування, °C	Тривалість модифікування, хв.	Швидкість змішування, об./хв.	Джерело літератури
PE	3-6	145-190	60-150	1750-4000	Appiah et al., 2017
PP	3-6	160-180	45-90	1800-4000	Ahmedzade et al., 2015
PVC	4-8	160-180	60-180	1300-2000	Behl et al., 2014
PET	2-8	180	60	13000	Costa et al., 2019
EVA	3-5	140-180	80-120	1800-3000	Costa et al., 2019
PS	4-6	150-190	90-120	3000	Vila-Cortavitarate et al., 2018

Одержані БПС у процесі модифікування мають бути однорідними, тому температура змішування бітумів з термополімерами має бути вищою температури плавлення (**Brasileiro et al., 2019; Nizamuddin et al., 2021**). Також однією з найважливіших властивостей термополімерів є густина, яка впливає на дозування та сумісність з бітумом. Густина бітуму коливається від 0,85 до 1,05 г/см³. Густини HDPE, LDPE, PP, EVA входять у інтервал 0,85-1,05 г/см³, тоді як PET, PS, PVC, ABS

і PU мають вищу густину, ніж бітум (Wu and Montalvo, 2021; Xu et al., 2022). Підсумовуючи дані табл. 1.5 для цих семи типів термопластів температура змішування становить від 150 до 180 °С, час змішування – від 1 до 3 годин, а швидкість змішування – від 1200 до 5000 об/хв.

У табл. 1.6 наведено зведені дані впливу додавання термопластів у бітум.

Таблиця 1.6 – Властивості БПС із використанням термопластів

Тип	Властивості БПС із використанням термопластів				Джерело літератури
	Однорідність	Теплостійкість	Гнучкість за низьких температур	В'язкість	
LDPE	(+)	(+)	-	(+)	Hariadi et al., 2021
HDPE		(+)	-		Appiah et al., 2017
PP	(+)	(+)	-	(+)	Razali et al., 2018; Ahmedzade et al., 2015
PVC	-	(+)	-	(+)	Behl et al., 2014
PET	-	(+)	-	(+)	Mashaan et al., 2021
PS	-	(+)	-	(+)	Vila-Cortavitarte et al., 2018
EVA	(+)	(+)	(+)	(+)	Costa et al., 2019
ABS	(+)	(+)	-	-	Costa et al., 2013
PU	(+)	-	-	(+)	Bazmara et al., 2018; Shahane et al., 2021

З табл. 1.6 видно, що додавання пластикових відходів, збільшує теплостійкість (ТР) та в'язкість бітумів, а також погіршує низькотемпературну поведінку в'язучого (ТК), що є суттєвим недоліком цього типу модифікаторів. Відходи LDPE, PP, EVA, ABS і PU мають хорошу сумісність з бітумом порівняно з іншими типами пластикових відходів, тобто можна одержати однорідні БПС. Доцільніше додавати важкорозчинні термополімери (HDPE, PVC, PET та PS) прямо у АБС (Nizamuddin et al., 2021; Wu and Montalvo, 2021; Xu et al., 2022).

Серед термопластів слід виділити також нафтополімерні смоли, які отримують з побічних продуктів термодеструктивної переробки горючих копалин, і можуть бути

використані для покращення властивостей бітумів, а саме: збільшення теплостійкості та зчеплюваності з мінеральними матеріалами (адгезії) (Grynyshyn et al., 2008; 2010).

Також доведено ефективність застосування у якості полімерного модифікатора інден-кумаронової смоли (Pyshyev et al., 2015; 2017; 2022), яка є продуктом полімеризації сполук (в основному індену, кумарону і стиrolу), які містяться у летких продуктах процесу коксування кам'яного вугілля (наприклад, «важкому» бензолі та легкі фракції КВС). Додавання термопластичної інден-кумаронової смоли до бітумів дозволяє підвищити ТР (від 47 до 52 °С) та зчеплюваність з поверхнею кислих мінеральних наповнювачів (адгезію). З іншого боку погіршуються пластичні властивості бітумів (зменшується П25 та Д25).

Застосування відходів термопластів як самостійного модифікатора бітумів мало зустрічається на практиці. Це пов'язано з тим, що ключові властивості бітуму не можна покращити, використовуючи лише один тип пластикових відходів. Останнім часом все більше досліджень вивчають властивості модифікованих в'язучих, що містять відходи пластику та різні матеріали (Vargas and El Hanandeh, 2021; Nizamuddin et al., 2021).

Поєднання двох полімерів здійснюється шляхом екструдювання перед їх додаванням у бітум або додаючи окремі полімери у визначеній пропорції (Nizamuddin et al., 2021). Більшість досліджень пов'язана із поєднанням еластомерів і термопластів, таких як гума для шин і РЕ (Binti Joohari and Giustozzi, 2020), гума для шин і EVA (Yan et al., 2020), гума для шин і РР (Zhang and Hu, 2016), гума для шин, еластомер і РЕ (Brovelli et al., 2015; Formela et al., 2016). У комплексному модифікуванні, РЕ допомагає підвищити ТР, тоді як каучук покращує низькотемпературні властивості. Nasr and Pakshir (2019) випробували три комбінації сумішей з відходів РЕТ та гумової крихти. Al-Abdul Wahhab et al. (2016) припустили, що внаслідок модифікування сумішшю LDPE/HDPE в поєднанні з традиційним термоеластопластом (SBS), можна отримати еластичне в'язуче більш стійке до деформації, ніж використання тієї ж кількості SBS окремо. Інші дослідження показали, що пластикові відходи можна змішувати з деякими

звичайними матеріалами, такими як сірка та поліфосфорна кислота для модифікування бітумів (**Nizamuddin et al., 2021**).

Немає сумніву, що термополімери є досить ефективні для покращення високотемпературних характеристик покриття, проте все ще існують обмеження для використання цих модифікаторів через неоднорідність таких БПС та погані низькотемпературні властивості. Методи попередньої обробки та модифікування композиту можуть покращити недоліки БПС із використанням термопластів.

1.5.2 Фізичне модифікування бітумів еластопластами

До цієї групи модифікаторів відносяться натуральний (NR) та синтетичний каучук (**Porto et al., 2019**).

NR видобувається з дерев і використовується для модифікування бітуму як біополімеру. NR як біополімер ефективно використовувався впродовж багатьох десятиліть у виробництві автомобільних шин, а також у будівництві, в тому числі доріг (**Ansari et al., 2021; Ibrahim et al., 2014**).

Для модифікування бітумів використовують рідкий (NRL, латекс) і коагульований (CLNR, твердий) NR (**Kamal et al., 2020; Poovaneshvaran et al., 2020; Saowapark et al., 2019**). Виробництво NR є простим і не потребує складного процесу для виготовлення продуктів для модифікування (**Al-Sabaei et al., 2020; Azahar et al., 2019**).

За даними **Saowapark et al. (2019)** при додаванні NRL до бітуму у кількості 0,6-4,5 % мас. (150 °C, 30 хв., 500 об/хв.) спостерігається незначне зменшення П25 (із 67 до 64-57 дмм) і збільшення ТР (із 46 до 58 °C). Подібне дослідження було проведено **Shaffie et al. (2019)**, в якому бітум модифікували NRL у кількості 4-12 % мас. (160 °C, 60 хв., 1270 об/хв.). П25 зменшувалася із 92 до 49,8-55,5 дмм, ТР збільшувалася із 44 до 53,4-57,4 °C. Висока жорсткість бітуму може бути пов'язана з макромолекулами NRL. Ланцюги розходяться в бітумі, розподіляючи навантаження на розм'якшення, утримуючи разом молекули бітуму. Таким чином, збільшення вмісту макромолекул NRL призводить до стійкості до розм'якшення та більшої несучої здатності бітуму.

Інші дослідження показали, що за високої швидкості (> 4000 об/хв.) і температури (150-160 °C) скоротився час диспергування NRL бітумом до 30-40 хв. (**Bindu et al., 2020**). Зауважте, що при збільшенні швидкості змішування зменшилась тривалість для досягнення такої ж дисперсії.

Wen et al. (2017) дійшли висновку, що NRL збільшує пружність одержаних БПС за низьких температур, що також підвищує гнучкість бітуму за низьких температур.

Незважаючи на переваги NRL також має недолік, оскільки містить у своєму складі 55-60 % мас. води, яка безпосередньо впливає на властивості бітуму та АБ, провокуючи спінення під час процесу змішування, що є серйозною проблемою (**Ansari et al., 2021**). Наявність такої кількості води дає можливість використання NRL у виробництві БЕ (**Shafii et al., 2013**) та спінених бітумів (**Yu et al., 2013**).

Хімічні властивості CLNR подібні до властивостей NRL. Крім того, CLNR підходить для змішування з бітумом через низький вміст води. Недостатньо літератури щодо бітуму, модифікованого CLNR, оскільки він знаходиться на початковій стадії дослідження та впровадження. Нещодавні дослідження **Azahar et al. (2021)** показали вплив CLNR на властивості БПС. CLNR був попередньо оброблений за допомогою толуолу, щоб розм'якшити його для змішування з бітумом. П25 зменшилася на 20 %, а ТР збільшилася на 8 %, коли до бітуму додали 5 % мас. CLNR. Еластичність і жорсткість бітуму були зумовлені глобулярними частинками та пористою поверхнею CLNR, яка може надзвичайно сильно поглинати бітум (**Ansari et al., 2021**).

Незважаючи на переваги використання NR в модифікуванні бітумів, є деякі недоліки, які обмежують його використання у великих промислових масштабах. Натуральний каучук є дуже цінним біоматеріалом порівняно з іншими біополімерами, тому NR був комерційно перероблений у синтетичний каучук, головним чином, через величезну різницю між виробленою кількістю та попитом. Промислове виробництво NR становило у 2017 році 13 млн. тонн, а синтетичного каучуку 15 млн. тонн (**Ansari et al., 2021**). З іншої точки зору, навіть якщо кілька досліджень показали певні переваги бітумів модифікованих NR, для дорожнього

покриття, все ще є деякі сумніви щодо характеристик асфальтобетону та механічних властивостей у всьому діапазоні робочих температур.

Синтетичний каучук – це штучний каучук, який виробляють на виробничих підприємствах шляхом синтезу з нафтової сировини (1,3-бутадієну, ізопрену, стиролу та інших). Він володіє властивостями пружного розтягування або деформації під напругою, але також може повернутися до свого попереднього розміру без кінцевої деформації. Бутадієнстирольний каучук (SBR), поліізопрен, полібутадієн, поліхлоропрен і шинний каучук є одними з широко вживаних на сьогодні синтетичних каучуків. Для модифікування бітумів найбільше використовують SBR та гумову крихту. Гумова крихта отримана із зношених автомобільних шин використовується для виробництва так званих прогумованих бітумних в'язучих. На сьогодні проведено багато досліджень про синтетичні каучуки з різних точок зору **(Han et al., 2022; Kök and Çolak, 2011; Presti, 2013)**.

SBR визнаний ефективним модифікатором для виготовлення БПС. Модифікування SBR забезпечує бітум кращою теплостійкістю, гнучкістю при низьких температурах, підвищеною адгезійною міцністю та стійкістю до деформацій. Однак несприятлива стабільність при зберіганні або сумісність між SBR і бітумом обмежує застосування SBR для модифікування бітумів **(Han et al., 2022)**.

Відомо, що використання гумових відходів є ефективним для покращення реологічних властивостей бітуму та водночас вирішення екологічної проблеми утилізації автомобільних шин **(Poovaneshvaran et al., 2020)**.

Під час мокрого процесу бітум нагрівають до 176-226 °C у герметичному резервуарі, а потім додають гумову крихту (як правило, понад 15 % від маси бітуму). Суміш витримують за 150-218 °C впродовж 45-60 хв., щоб забезпечити взаємодію між каучуком і бітумом. Зокрема, частинки каучуку набухають, де вони збільшуються в 3-5 разів від початкового розміру, завдяки поглинанню мальтенів. Це спричиняє збільшення вмісту асфальтенів, що призводить до вищої в'язкості бітуму. Швидкість і ступінь набухання сильно залежать від температури процесу, швидкість збільшується з підвищенням температури **(Carpani et al., 2022)**.

Однак мокрий процес показав проблеми з точки зору неоднорідності та нестабільності таких БПС. Для вирішення цих проблем американськими дослідниками було запропоновано «terminal process», який можна віднести до мокрих процесів (Qian and Fan, 2020). На відміну від традиційного мокрого процесу, кінцевий процес здійснюється за вищої температури та більшого часу змішування, що викликає десульфуризацію та деполімеризацію гумової крихти (Han et al., 2016). Одержаний бітум характеризується нижчою в'язкістю і однорідністю, таким чином, безперервне перемішування не є обов'язковим, щоб частинки каучуку були рівномірно розподілені в бітумній матриці (Bressi et al., 2019).

1.5.3 Фізичне модифікування бітумів термоеластопластами

Термопластичні еластомери можуть протистояти постійній деформації при розтягуванні та пружно відновлюватися після зняття навантаження (Singh et al., 2022). Як правило, термопластичні еластомери, що використовуються як модифікатори бітумів, є блок-кополімерами алкенів та дієнів. Як алкен використовується стирол, як дієни – бутадієн або ізопрен. Відповідні блок-кополімери називаються стирол-бутадієн-стирол (SBS), стирол-ізопрен-стирол (SIS), стирол-етилен/бутилен-стирол (SEBS) (Kok et al., 2022; Porto et al., 2022).

Температури склування блоку полістиролу і блоку полібутадієну становлять 95 °C і -80 °C, відповідно (Masson et al., 2003). Блок полістиролу є жорстким при високих температурах експлуатації, сприяє міцності, а блок полібутадієну, який має ефект гуми при низьких температурах, надає еластичності (Chen et al., 2021; Kok et al., 2022; Porto et al., 2022; Singh et al., 2022).

За структурою молекули SBS бувають лінійними та радіальними. Лінійний SBS характеризується двома полістирольними блоками, з'єднаними з полібутадієновим, тоді як у радіальній структурі полістирольні блоки утворюють радіальну конфігурацію навколо полібутадієнового. Встановлено, що радіальна структура забезпечує більш високу стабільність системи SBS / бітум (менше розшарування) і кращу еластичність (Porto et al., 2022).

Багато досліджень показали, що додавання SBS до бітуму підвищує ТР та в'язкість, при цьому незначно зменшується П25, зменшується також ТК. Також SBS зменшує інтенсивність процесу окислення, імітованого короткочасним (RTFOT) і довгостроковим старінням, зберігаючи майже незмінними властивості первинного бітуму (**Chen et al., 2021; Erkuş and Kök, 2023; Porto et al., 2022; Singh et al., 2022; Zhang et al., 2022**).

Концентрація SBS відіграє фундаментальну роль у властивостях БПС. Модифікування бітуму здійснюють шляхом додавання до 7 % мас. SBS, а в деяких випадках можна одночасно використовувати різні полімери. Для м'якого і середнього модифікування кількість полімеру становить до 4,5 % мас., для жорсткого модифікування – більше 5 % мас.

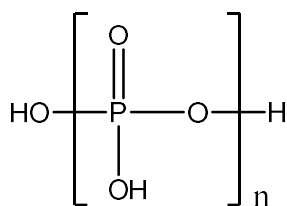
Незважаючи на багато доведених переваг використання кополімерів SBS для модифікування бітуму, вони все ще далекі від досконалості. Наприклад, однорідність системи SBS / бітум не завжди є такою хорошою, і повідомлялося про нестабільність при зберіганні таких БПС навіть для тих, що містять низьку кількість полімеру (**De Carcer et al., 2014; Porto et al., 2022**). Недостатня кількість легких компонентів спричиняє розшарування фаз у модифікованому бітумі, для виробництва гомогенної БПС необхідний високий вміст ароматичних речовин. Покращити сумісність між SBS і бітумами з низьким вмістом ароматичних речовин можна внаслідок додавання ароматичних оливних фракцій (пластифікаторів). Однак занадто високий вміст ароматичних речовин (70-80 % мас.) у модифікованому бітумі може призвести до набухання та антипластифікації (тобто підвищення температури його склування) деяких полістирольних блоків, що погано впливає на кінцеві властивості модифікованого бітуму. **Lu and Isacsson (1997)** дійшли висновку, що для бітумів, що містять 50-60 % мас. аренив, модифікування лінійним SBS забезпечує більшу стабільність, ніж ті, що містять радіальний SBS.

1.6 Хімічне модифікування бітумів

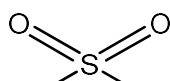
Велика кількість проведених досліджень показали як переваги, так і недоліки модифікування бітумів полімерами (Hunter et al., 2015). До переваг можна віднести те, що фізичне модифікування покращує пружне відновлення, стійкість до розтріскування при низьких температурах та стійкість до утворення колій при високих температурах. До недоліків – термічна нестабільність і проблеми з однорідністю одержаних БПС. На додаток до фізичних сумішей бітумів і полімерів, іншим способом покращення властивостей бітумних матеріалів є хімічне модифікування, яке використовує хімічний агент для зміни властивостей чистого в'язучого матеріалу, внаслідок його взаємодії із складовими частинами бітуму.

На сьогоднішній день для модифікування бітуму застосовано багато хімічних речовин, таких як:

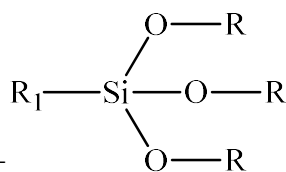
- 1) сірка (S) (Mousavi et al., 2022; Nguyen et al., 2022; Sakib et al., 2021; Singh et al., 2020; Xie et al., 2023);



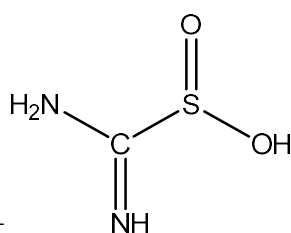
- 2) поліфосфорна кислота (PPA) – (Baldino et al., 2013; Liu et al., 2020; Kabir et al., 2022; Masson, 2008);



- 3) сульфонові кислоти – (Özdemir, 2021; Ortega et al., 2017);

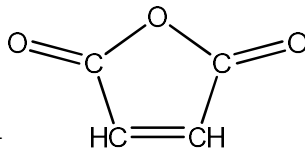


- 4) силіційорганічні сполуки – (Aldagari et al., 2022; Mirzababaei et al., 2020; Peng et al., 2018; Rossi et al., 2017);



- 5) діоксид тіосечовини – (Cuadri et al., 2011);

- 6) наноккомпозити – полімер/глина, TiO_2 , Al_2O_3 та інші (Bagshaw et al., 2019; Bala et al., 2019; Dehouche et al., 2016; Günay and Ahmedzade, 2020; Gulzar and Underwood, 2019; Kosma et al., 2018; Mahali and Sahoo, 2019; Mamuye et al., 2022; Merusi et al., 2012);



- 7) малеїновий ангідрид (МА) – (Herrington et al., 1999; Singh et al., 2013);

- 8) реактопласти а саме;

- реактивні терполімери – RET (Bulatović et al., 2014; Geckil and Seloglu, 2018; Kumandaş et al., 2022);
- епоксидні смоли (Apostolidis et al., 2019; Cubuk et al., 2009; Chopra and Singh, 2022; Ivashkiv et al., 2015; Motamedi et al., 2017; Starchevskyy et al., 2021);
- ФФС (Cubuk et al. 2014; Xia et al., 2022);
- поліефірні смоли (Ahmedzade and Yilmaz, 2008; Shi et al., 2022; Zhang et al., 2020).

Проте з перерахованих вище хімічних модифікаторів практично застосовані лише деякі з них, а саме S, PPA, МА та реактопласти, які є найпоширенішими хімічними модифікаторами.

1.6.1 Хімічне модифікування бітумів сіркою

Деякі комерційні продукти, які називаються сіркобітумами (наприклад, Shell Thiopave® (Hunter et al., 2015) отримані за допомогою цієї технології, у якій слід враховувати багато параметрів, з яких температура відіграє основну роль. За температури нижче 140 °C S може взаємодіяти із бітумом або може утворювати сірководень за допомогою реакції дегідрування. Вищі температури дозволяють утворювати зв'язок C–S, що сприяє динамічній вулканізації бітуму (зшиття). Він індукує утворення містків в аренах і нафтенах, змінюючи хімічний склад і колоїдну структуру бітуму. Відомо, що за вмісту S у бітумі до 10-15 % мас. вона розчиняється, за вищого вмісту вона перекристалізується і веде себе, як наповнювач (Singh et al.,

2020; Xie et al., 2023;). Деякі автори також припустили, що S може самополімеризуватися при додаванні до в'язучого (Hunter et al., 2015).

Сьогодні S в основному додають у малих кількостях до БПС (De Carcer et al., 2014). Zeng and Zhao (2022) показали, що при паралельному модифікуванні бітуму 4,0 SBS та 0,15 % мас. S (180 °C; 3 год.) можна одержати БПС з кращими властивостями ніж при модифікуванні тільки SBS.

Таблиця 1.7 – Характеристика SBS та SBS / S модифікованих бітумів (Zeng and Zhao, 2022)

Показник	Бітум	Бітум / SBS	Бітум / SBS / S
Пенетрація за 25°C (П25), дмм	63	49	56
Температура розм'якшення (TR), °C	48,8	64.1	82.2
Дуктильність за 15 °C, см	>150	36	41
Динамічна в'язкість за 60°C, Па·с	273,8	4658	75200

Martínez-Estrada et al. (2010) вивчено більш детально процеси вулканізації у системі Бітум / SBS / S. У цьому дослідженні використовували два кополімери SB та SBS у ролі полімерного модифікатора (табл. 1.8). Додавання S до SBS модифікованих бітумів спричиняє зшиванню молекул кополімеру S по подвійних зв'язках (вулканізація), формуючи структуру БПС, що дозволяє запобігти розділенню фаз під час гарячого зберігання.

З реологічної точки зору БПС з додаванням сірки демонструють кращу еластичність порівняно з тими, що не містять сірки (Martínez-Estrada et al., 2010; Zeng and Zhao; 2022).

Таблиця 1.8 – Характеристика SB, SBS, SB / S та SBS / S модифікованих бітумів (Martínez-Estrada et al., 2010)

*Зразок	Температура розм'якшення (TR), °C	Пенетрація за 25°C (П25), дмм	**Температура розм'якшення (TR), °C	
			верх	низ
Бітум	58	44	58	58
Бітум / 20S	62	34,2	62	62
Бітум / 5SB	65	42,3	62	73
Бітум / 5SBS	67	25,8	65	70
Бітум / 5SB / 3S	67	27,8	78	70
Бітум / 5SBS / 1,5S	74	25,7	72	73

*Цифрами вказано вміст компоненту у БПС, % мас.

**TR верху та низу після зберігання (однорідність), °C.

Однак використання S як хімічного модифікатора супроводжується рядом недоліків. Перш за все, реакція S з полімерними модифікаторами базується на хімічних реакціях між S та подвійними зв'язками, тому використання S обмежується використанням полімерів, що містять подвійні зв'язки. Ризик отримання неоднорідних БПС пов'язаний із складністю розподілу сірки по всій БПС. Крім того, була виявлена локальна надмірна вулканізація полімеру. Однак викид небезпечного сірководню під час приготування БПС є головним недоліком використання S. Сірководень може утворюватися під час вулканізації сірки шляхом відриву атомів водню як у бітумі, так і в полімерних модифікаторах, особливо при високих температурах. Деякі дослідники стверджували, що викид газу відносно невеликий і більшість виробників знають, як боротися з пов'язаними ризиками та небезпеками. Shell Oil Company (Schermmer and Steernberg, 1998) використовувала дисульфідиди (R-S-S-R), які не виділяють сірку за високих температур змішування. Показано, що дисульфідиди, як заміна S, покращують сумісність між полімером (SBS) і бітумом. Проте всі ці добавки дорогі і, як правило, не використовуються в комерційних цілях. Всі ці недоліки обмежують застосування S-вулканізації у виробництві БПС.

1.6.2 Хімічне модифікування бітумів поліфосфорною кислотою

З хімічної точки зору РРА є олігомером ортофосфорної кислоти (H_3PO_4). Модифікування РРА бітумів є складним фізико-хімічним процесом, яке залежить від природи бітуму. На даний час немає єдиного хімізму взаємодії РРА із бітумом, що пов'язано в першу чергу із великою кількістю різних молекул у бітумі. **Miknis and Thomas (2008)** із використанням ЯМР-спектроскопії показали, що РРА має тенденцію перетворюватися назад у ортофосфорну кислоту після змішування з бітумом. Дані ЯМР-спектроскопії не показали утворення органічних естерів фосфорної кислоти в результаті модифікування бітумів РРА. **Kabir et al. (2022)** вказують, що бітум з високим вмістом S демонструє вищу міжмолекулярну взаємодію з РРА. Також стверджують, що РРА нейтралізує полярні взаємодії між молекулами асфальтенів внаслідок їх протонування (**Baumgardner et al., 2005**). Кополімеризація, алкільна ароматизація насичених кислот і інші реакції більш детально описані у (**Lesueur, 2009; Masson and Gagné, 2008**).

Baldino et al., 2013 показали вплив РРА на зразки бітумів 50/70 та 70/100 (рис. 1.5).

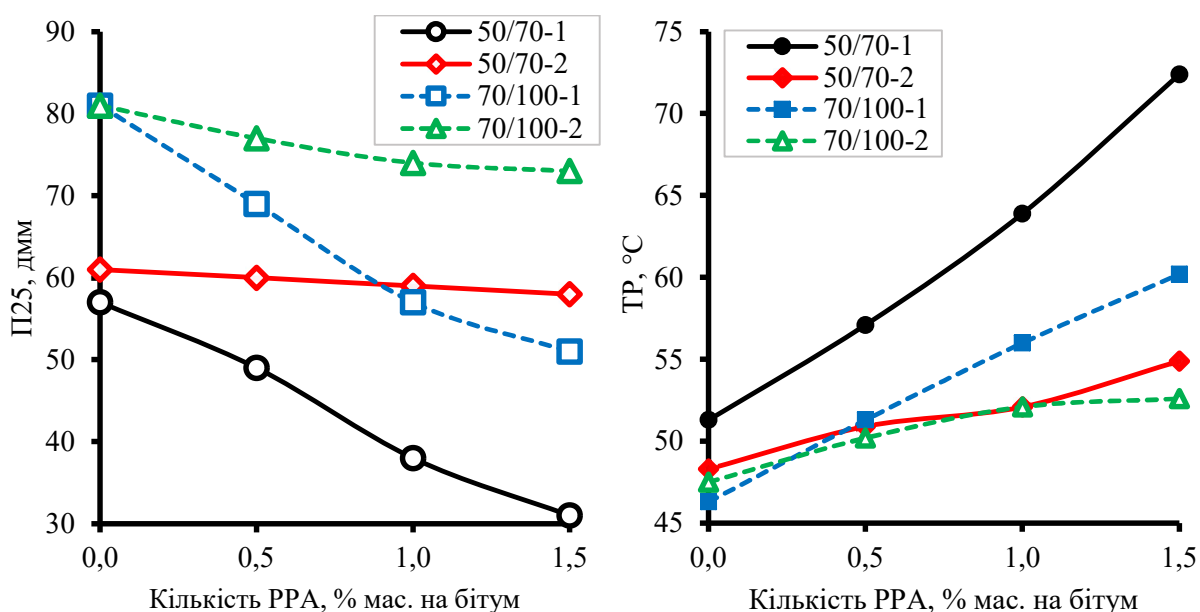


Рисунок 1.5 – Вплив кількості РРА на пенетрацію за 25 °C (P25) та температуру розм'якшення (TR) бітумів (**Baldino et al., 2013**)

З результатів поданих на рис. 1.5 видно, що бітуми по різному взаємодіють з РРА. Пояснюється це різним складом бітумів, що є суттєвим недоліком для цієї технології. РРА також може покращити однорідність при зберіганні бітумів модифікованих полімерами (Han et al., 2022; Singh et al., 2022). Однак слід зазначити, що це покращення може залежати від багатьох факторів, таких як тип полімеру та кількість РРА.

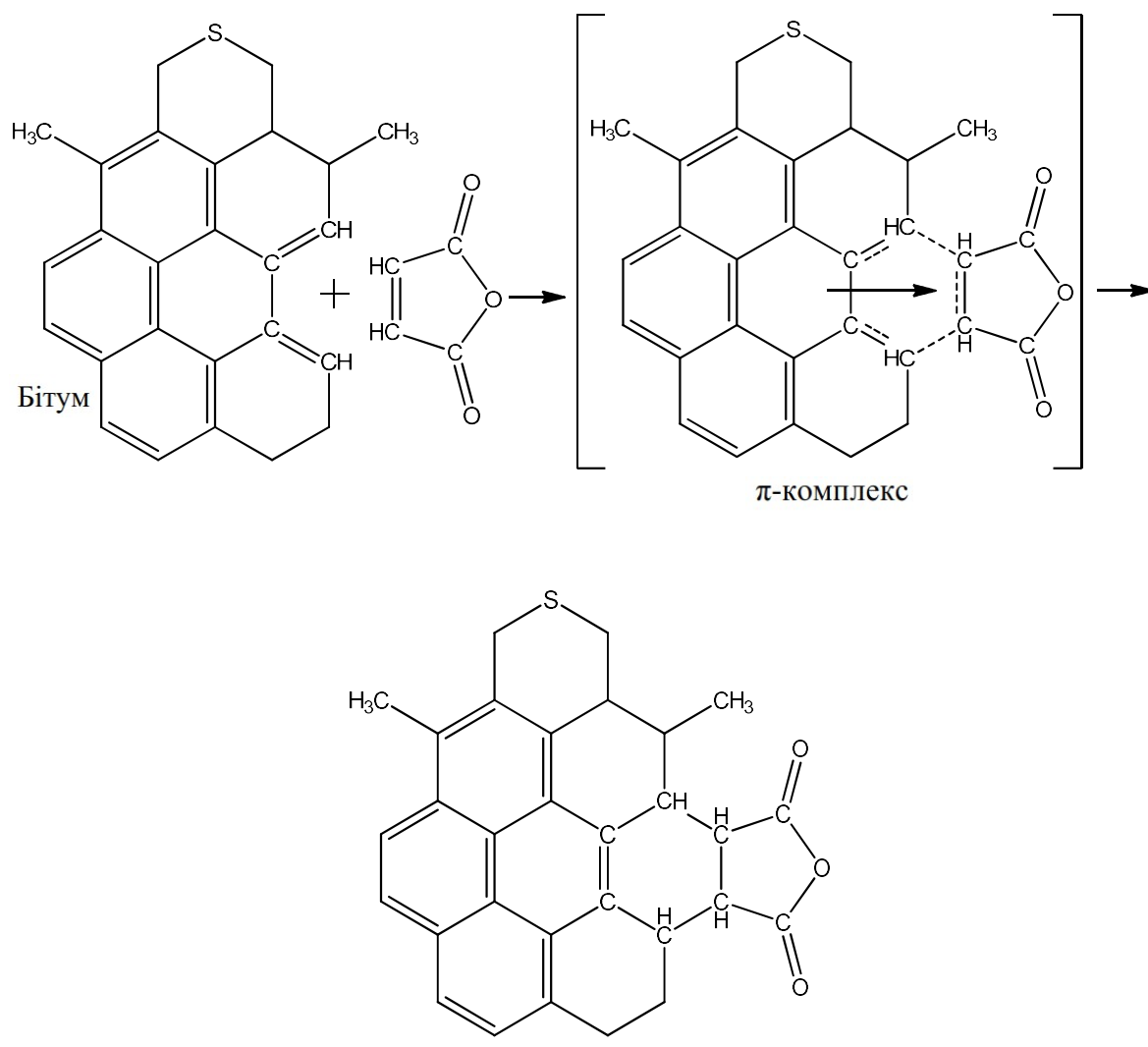
1.6.3 Хімічне модифікування бітумів малеїновим ангідридом

Хімізм взаємодії МА і з бітумом є складним, що в першу чергу залежить від різного складу бітумних матеріалів і дотепер немає єдиної думки вчених до цього питання. Хімічні реакції між МА і бітумами також досліджувалися шляхом порівняння модифікування у атмосфері азоту МА, бурштиновим ангідридом (подібний до МА, але не містить подвійного зв'язку) і відповідних дикислот. Результати FTIR аналізу, газової хроматографії та мас-спектроскопії показали наявність двох кислотних груп ($-\text{COOH}$) як для МА, так і для бурштинового ангідриду. Це призводить до висновку, що два ангідриди розкривають кільця, утворюючи відповідні дикислоти. Крім того, у випадку МАН було помічено зникнення смуги поглинання у FTIR-спектрах бітумів модифікованих МА подвійного зв'язку (Herrington et al., 1999).

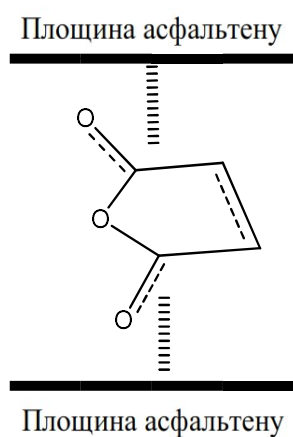
Декілька досліджень показали, що реологічні властивості бітумних сумішей, отриманих шляхом додавання до бітуму МА, бурштинового ангідриду та різних органічних дикислот, дотримуються такого порядку:

МА > бурштиновий ангідрид \approx дикарбонові кислоти > монокарбонова кислота

Ці результати свідчать про те, що дві карбоксильні групи здатні зв'язувати дві молекули бітуму. Кращий результат, отриманий при додаванні МА до бітуму, пояснюється наявністю у ньому подвійного зв'язку, який взаємодіє з молекулами бітуму. Однак нещодавнє дослідження показало суперечливі результати реакції МА-бітум. FTIR аналіз показав, що кільця МА, зберігалися під час реакції МА-бітум (Kang et al., 2010). Це спостереження призводить до гіпотези про те, що замість процесу відкриття кільця задіяні реакції Дільса-Альдера

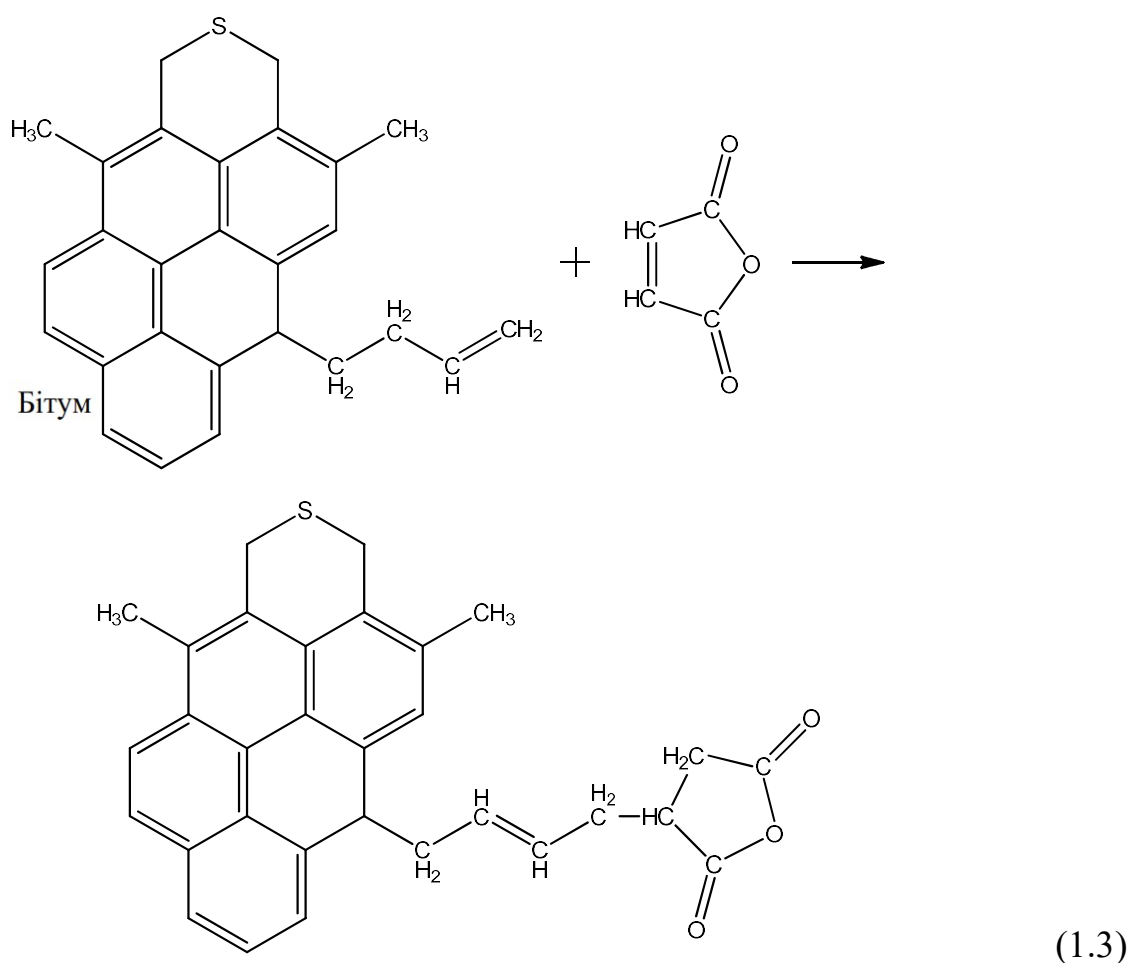


та утворення π - π комплексів МА із асфальтенами



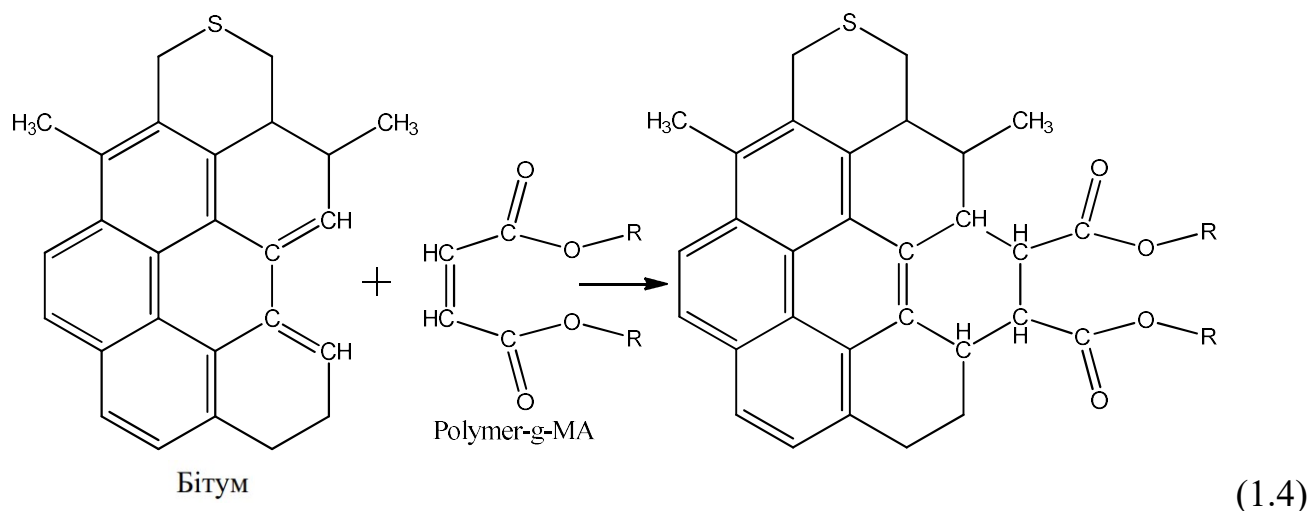
Процес π - π переносу заряду став можливим завдяки поліядерній ароматичній природі асфальтенів, які виступають донорами в процесах переносу заряду.

Можливою є також взаємодія МА не тільки із дієновими фрагментами бітуму (дієновий синтез) але із алкеновими:



Ці реакції проходять за більшої температури ніж дієновий синтез.

Відомі дослідження (**Becker et al., 2003**) попереднього синтезу полімер-МА (створення реакційноздатного полімеру) і подальшого модифікування ним бітуму. Хімічна взаємодія такого полімеру з компонентами бітуму надає кращої гомогенності та стабільності при зберіганні таким БПС. Також такий тип хімічного модифікування бітумів дозволяє вводити в бітум різні полімери і відходи їх виробництва і надавати чітко необхідні властивості БПС. Однак необхідний додатковий етап очищення для усунення непрореагованих мономерів МА, що збільшує витрати.



Becker et al. (2003) порівняли стабільність при зберіганні БПС, виготовлених з використанням SBS та SEBS і двох комерційних SEBS з різним вмістом МА (170 °С, 6000 об/хв. та 4 год.). МА хімічно зв'язаний із SEBS (SEBS-g-MA), показав кращу стабільність при зберіганні, хоча не покращив суттєво реологічну поведінку в'язучого.

1.6.4 Хімічне модифікування бітумів реактопластами

До реактопластів відносяться реакційноздатні терполімери етилену (RET) (**Bulatović et al., 2014; Geckil and Seloglu, 2018; Kumandaş et al., 2022**). Це сполуки на основі термopolімерів, що містять реакційноздатні групи, наприклад гліцидилметакрилату, акрилової кислоти та інших. Одержуються БПС із кращою однорідністю у порівнянні з використанням не реакційноздатних термopolімерів (наприклад, PE, PP та інші). Утворюється міцний ковалентний зв'язок RET-бітум. Однак можливим недоліком є неконтрольоване та небажане зшивання ненасичених полімерів через радикальний механізм. Тому для цього процесу більше підходять насичені полімери, такі як SEBS, PE, PP та інші.

Завдяки використанню RET із акриловою функційною групою спостерігається підвищена полярність і реактивність одержаних БПС. Однак вищі витрати порівняно з іншими типами полімерів і проблеми з гелеутворенням через досить високу кількість реакційноздатних груп в одній макромолекулі є основними недоліками. Щоб усунути ці недоліки, кількість RET, яка може бути використана, становить

приблизно від 2-2,5, а в багатьох випадках навіть нижче 1,0 % мас. (Polacco et al., 2004). Таким чином, їх використання може бути в основному для підвищення сумісності між бітумом та іншими поліолефінами, як показано Yeh et al. (2005).

Полі(етиленбутилакрилат/гліцидилметакрилат), відомі як Elvaloy® AM і Elvaloy® 4170 (виробництва DuPont, Wilmington, DE, USA), були змішані з бітумом, щоб вивчити стабільність суміші при зберіганні (Bulatović et al., 2014). Після зберігання при високій температурі спостерігалася повна однорідність усіх зразків. Це вказує на те, що використання RET в основному гарантує стабільність при зберіганні.

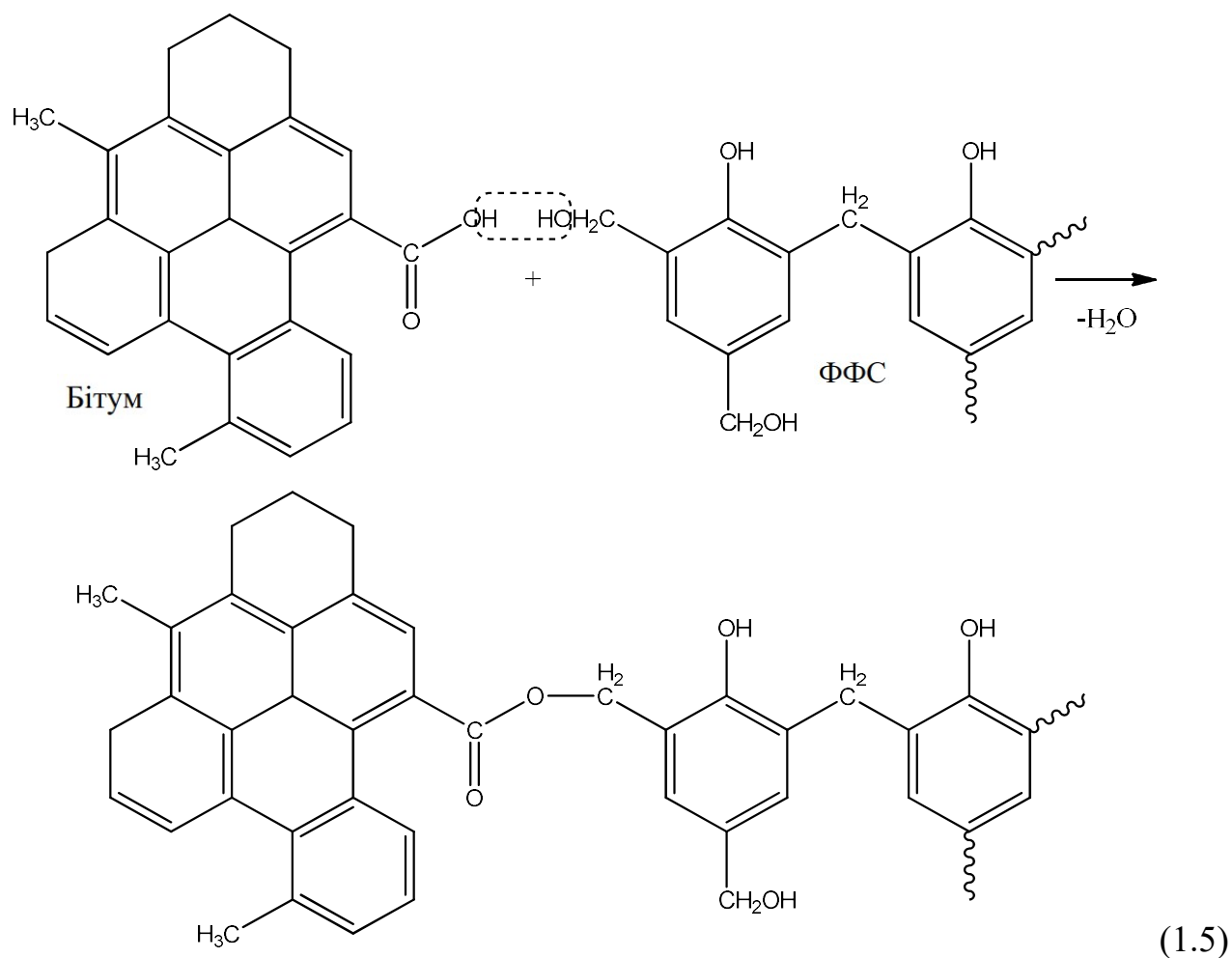
Cubuk et al. (2009) досліджено вплив епоксидної смоли на основі бісфенолу-А на властивості бітуму 50/70. Додавання 2-3 % мас. епоксиду спричиняє збільшення в'язкості, зниження П25 з 62 до 54 дмм, збільшення ТР з 49,2 до 52,2 °С. Таку БПС рекомендовано для використання на територіях із жарким кліматом, оскільки такі БПС володіють задовільними низькотемпературними властивостями.

Motamedi et al. (2017) за допомогою FTIR-спектроскопії встановлено можливість взаємодії епоксидної смоли на основі бісфенолу-А (2, 5, 10 та 15 % мас.) із окисненим бітумом за 200 °С (30 хв., 1000 об/хв.). За кількості 5 % мас. епоксидної смоли привело до найбільшого збільшення ТР (11 °С).

Ivaskiv et al. (2015) теж підтвердили, що використання епоксидних смол дозволяє збільшити ТР одержаних БПС, окрім цього суттєво зростають адгезійні властивості таких сумішей.

Основним недоліком використання епоксидних смол, як модифікаторів бітумів є їх погана пружно-деформаційна поведінка, особливо за низьких температур та висока вартість у порівнянні із іншими модифікаторами.

У деяких роботах ФФС (бакеліт) (Ahmad et al., 2019; Gupta and Chopra, 2019; Saha and Suman, 2017) розглядаються, як фізичні модифікатори бітумів, в інших роботах (Xia et al., 2022) із використанням FTIR-спектроскопії доведено хімічну взаємодію ФФС із бітумом:



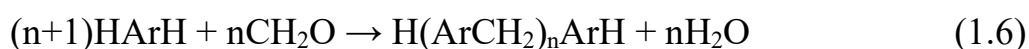
При модифікуванні бітуму ФФС збільшилась кількість асфальтенів. Це доводить, що при взаємодії бітуму і ФФС отриманий продукт переходить у асфальтенову фракцію і це сприяє переходу бітуму у гелеподібну структуру, що суттєво впливає на реологічні властивості БПС.

Cubuk et al. (2014) досліджено процес модифікування ФФС (бакеліт; із $TR > 130\text{ }^{\circ}\text{C}$) бітуму 50/70. Модифікування ФФС призводить до зміцнення бітуму внаслідок кристалізації та зшиваючого ефекту добавки (хімічної взаємодії), що є бажаним для гнучких дорожніх покриттів. Крім того, підвищується стійкість бітумної суміші до деформацій та зчеплюваності (адгезії) на межі бітум / заповнювач. Модифіковані покриття будуть більш стійкими до інтенсивного дорожнього руху особливо в регіонах з жарким кліматом.

ФФС, як модифікатор бітумів, на даний час маловивчений, що пов'язано, на нашу думку, із високою вартістю таких смол.

1.7 Поліконденсація аренів із формальдегідом

Окремо слід зупинитися на реакції конденсації аренів із формальдегідом з утворенням АФС, яка може бути корисною як новий спосіб для одержання нових бітумних матеріалів. У роботі **Мощинської (1970)** показано, що утворення АФС внаслідок взаємодії аренів (від найпростіших – бензолу, до найскладніших – асфальтенів) з формальдегідом можливе за двома типовими реакціями поліконденсації:



Первинними продуктами конденсації є арилметаноли (**Imoto et al., 1961; Higashihara and Okoshi, 2017; Мощинська, 1970**):



Однак синтез арилметанолів є складним, оскільки вони в кислому середовищі є реакційноздатними і вступають з високою швидкістю у наступні перетворення (**Мощинська, 1970; Imoto et al., 1961**).

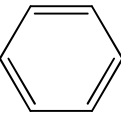
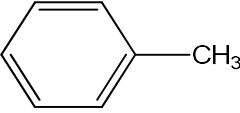
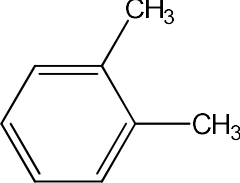
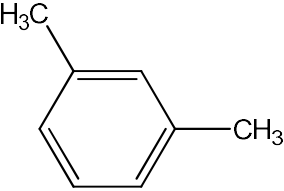
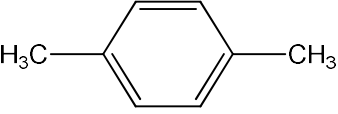
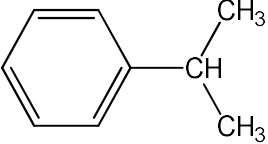
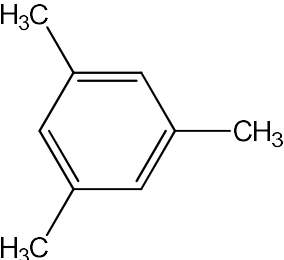
За присутності в системі HCl та CH₃COOH можливі реакції хлорметилування та ацетоксиметилування, відповідно (**Imoto et al., 1961; Мощинська, 1970**).



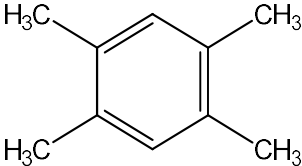
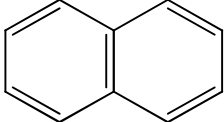
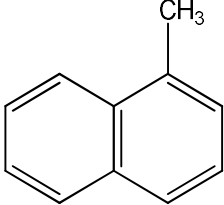
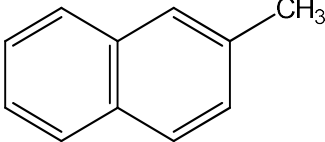
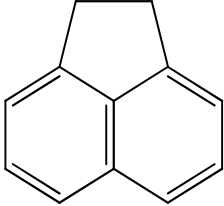
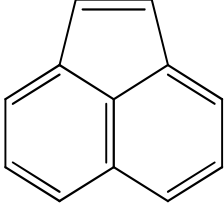
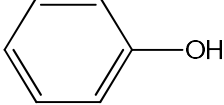
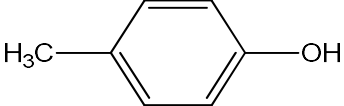
Для виключення проходження реакцій хлорметилування та ацетоксиметилування необхідно використовувати інші кислоти, наприклад сульфатну (**Мощинська, 1970; Imoto et al., 1961**).

Активність арену по відношенню до конденсації із формальдегідом залежить від будови самого арену. У табл. 1.9 наведені відносні швидкості реакції конденсації різних аренів із формальдегідом із утворенням АФС.

Таблиця 1.9 – Відносні швидкості реакції конденсації аренів з формальдегідом (**Imoto et al., 1961; Мощинська, 1970**)

Арен	Структурна формула	Відносна швидкість реакції
1	2	3
Бензол		1
Толуол		10-15
о-Крезол		21,2
м-Крезол		430
п-Крезол		72
Ізопропілбензол		8,9
Мезителен		400-500

Продовження таблиці 1.9

1	2	3
Дурол		322
Нафталін		50
α-Метилнафталін		660
β-Метилнафталін		512
Ацетонафтен		13300
Аценафтален		23000
Фенол		56400
п-Крезол		55100

Умовно за 1 прийнято відносну швидкість конденсації бензолу із формальдегідом, тобто найнижча швидкість взаємодії. З табл. 1.8 можна зробити висновки, що швидкість конденсації арену із формальдегідом сильно залежить від складу сировини і збільшується при:

- збільшенні молекулярної маси сировини (арену);
- збільшенні кількості ароматичних кілець;
- збільшенні кількості метильних замісників та місця їх розташування;
- наявності гетероатомів (функційних груп), наприклад феноли взаємодіють із формальдегідом з набагато вищою швидкістю ніж арени.

Усім цим критеріям підходять нафтові залишки після вакуумної перегонки нафти (гудрони) та бітуми. Тобто цікавим є проведення процесу конденсації гудронів із формальдегідом із метою одержання продуктів із більшою в'язкістю у порівнянні із сировиною (гудроном), що за своїми характеристиками відповідали би вимогам до різних марок дорожніх в'язких нафтових бітумів (в залежності від умов проведення процесу). Новизною такого методу є те, що необхідний олігомер для модифікування (покращення властивостей) утворюється безпосередньо у процесі із компонентів сировини (гудрону). Також перевагою даного процесу є те, що утворений олігомер не потрібно вилучати із суміші (бітуму).

1.8 Висновки до розділу 1

Аналіз сучасного стану виробництва якісних в'язучих матеріалів для дорожнього будівництва показав, що основними процесами їх одержання є глибока вакуумна дистиляція чи окиснення нафтових залишків (гудронів) на нафтопереробних заводах, із подальшим їх модифікуванням полімерами. Модифікування бітумів полімерами може проводитися як на нафтопереробному заводі, так і на підприємствах дорожньої галузі.

Основними недоліками застосування дистиляційних та окиснених бітумів є низька теплостійкість та погана зчеплюваність (адгезія) їх із традиційними кислими мінеральними наповнювачами, що, відповідно, спричиняє утворення колій та розтріскування асфальтобетонних покриттів із використанням таких в'язучих матеріалів, що у свою чергу зменшує термін експлуатації таких покриттів. Для вирішення цих проблем проводять модифікування дистиляційних та окиснених бітумів полімерами, як правило, це відходи переробки пластмас (PE, PP, PET та інші)

та спеціально синтезовані для цього блок-кополімери типу стирол-бутадієн-стиролу (SBS). Дорожні покриття, із використанням бітумів модифікованих полімерами, є набагато стійкіші до деформацій і розтріскувань, спричинених рухом автомобільного транспорту, у порівнянні із немодифікованими бітумами. Але більшість полімерів, які використовуються для модифікування бітумів є погано сумісними з ними, що спричиняє розшарування БПС при їх довготривалому зберіганні за високих температур. Також слід відзначити, що більшість добавок є імпортованими, Україна практично їх не виробляє, що спричиняє їх високу вартість на нашому ринку.

Відомо, що хімічне модифікування нафтових залишків (гудронів) і бітумів, з метою одержання якісних в'язучих матеріалів, для дорожнього будівництва є мало вивченим, у порівнянні із фізичним модифікуванням полімерами. Але перевагою цього процесу є те, що хімічна взаємодія у системі гудрон (бітум) – модифікатор дозволила би отримати в'язучі матеріали з необхідними властивостями (теплостійкістю, адгезією із мінеральними наповнювачами асфальтобетонів, стійкістю до розшарування при зберіганні).

Вибір модифікаторів проводили із врахуванням матеріальної бази нашої країни, щоб створити власні технології одержання дорожніх бітумів. Запропоновано використовувати наступні модифікатори, які здатні хімічно реагувати із нафтовими залишками і бітумами: терморективний олігомер – фенолформальдегідні смоли, поліетиленгліколі і низькомолекулярні органічні сполуки – формальдегід і МА.

Фенолформальдегідні смоли одержані із «чистого» фенолу є дороговартісними для застосування у великотоннажних процесах одержання в'язучих для асфальтобетонів. На коксохімічних підприємствах України, у значних кількостях, ректифікацією КВС отримують фенольну фракцію (фракція 170-220 °С), що містить феноли (в основному фенол та крезолі). Цю фракцію, як правило, використовують нерационально – як компонент котельного палива безпосередньо на коксохімічному заводі або експортують закордон. На нашу думку, раціональніше її використовувати для одержання вітчизняного терморективного модифікатора (фенол-крезоло-формальдегідних смол) дорожніх бітумів методом поліконденсації фенолів з формальдегідом.

Також дешевим і доступним на ринку України є 37 %-вий водний розчин формальдегіду (формалін), який здатний за певних умов вступати у реакції кополіконденсації із ароматичними сполуками (особливо гетероатомними). Велика кількість таких гетероатомних висококонденсованих аренів (смоли та асфальтени) міститься у нафтових залишках (гудронах) і дистиляційних та окиснених бітумах. Модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом дозволило би отримати більш зшиті і конденсовані структури, що дозволило би одержати продукти – бітумні матеріали із необхідними пенетрацією та температурою розм'якшення.

Також доступним і недорогим (у порівнянні із промисловими добавками до бітумів) на нашому ринку є МА, який, як відомо, може хімічно реагувати із нафтовими залишками і бітумами з одержанням в'язучих із покращеними властивостями. Така взаємодія між бітумами і МА уже вивчалася іншими дослідниками, але хімічне модифікування бітумів і нафтових залишків (гудронів) українського виробництва не вивчали. Також запропоновано використання малеїнізованих гудронів і бітумів, як основи для отримання бітумних матеріалів з необхідними властивостями (наприклад еластичності і стійкості до розшарування при зберіганні), внаслідок хімічної взаємодії ангідридної групи малеїнізованого бітуму із функційними олігомерами – ПЕГ. Структурний висококонденсований ароматичний гетероатомний фрагмент бітум–МА надає більшої теплостійкості, ланцюг ПЕГ $(-(\text{CH}_2)_n-\text{OH})$ – еластичності одержаній БПС, а в комплексі композиція бітум–МА–ПЕГ є стійкою до розшарування при довготривалому зберіганні за високих температур.

Таким чином, метою досліджень є розроблення наукових та технологічних основ процесів хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів із використанням доступних речовин для одержання в'язучих з необхідними властивостями.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні основні завдання:

- встановити основні закономірності впливу технологічних параметрів (вибору сировини, природи і кількості каталізатора, співвідношення фенолів до формальдегіду, температури і тривалості синтезу) на процес поліконденсації

фенолу та крезолів, вилучених із кам'яновугільної смоли, з формальдегідом для одержання ефективного термореактивного модифікатора дорожніх бітумів;

- розробити наукові засади і запропонувати принципову технологічну схему синтезу термореактивного модифікатора дорожніх нафтових бітумів із фенольної фракції одержаної в процесі ректифікації кам'яновугільної смоли на коксохімічних заводах;
- вивчити вплив основних технологічних параметрів (кількості модифікатора, температури і тривалості) та розробити наукові основи технологій хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів термореактивною фенол-крезол-формальдегідною смолою, формальдегідом, малеїновим ангідридом і поліетиленгліколями;
- вивчити фізико-механічні властивості (теплостійкість, в'язкість, крихкість, еластичність, адгезію по відношенню до кислих наповнювачів асфальтобетонів, стійкість до технологічного старіння, стабільність до розшарування при зберіганні тощо) отриманих модифікованих в'язучих і дорожніх покриттів із їх використанням та запропонувати методи й напрямки їх ефективного використання;
- встановити переваги та недоліки продуктів одержаних методами хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів у порівнянні із традиційними дорожніми в'язучими матеріалами, які використовуються у дорожньому будівництві;
- запропонувати принципові технологічні схеми процесів хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів для їх дослідно-промислового впровадження та довести економічну доцільність їх використання у промисловості;
- провести апробацію запропонованих процесів і випробування отриманих модифікованих нафтових залишків і бітумів у промисловості з метою підтвердження їх відповідності сучасним вимогам до в'язучих матеріалів для будівництва автомобільних доріг.

2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Характеристика вихідних речовин

2.1.1 Характеристика відібраних зразків нафтових залишків і бітумів

Відбирання зразків нафтових залишків і бітумів проводили згідно ДСТУ EN 58:2018. Фізико-механічні властивості відібраних зразків дистиляційних та окиснених бітумів подано у табл. 2.1 та 2.2, відповідно.

Таблиця 2.1 – Фізико-механічні властивості відібраного зразка дистиляційного бітуму (БД1)

№ з/п	Показник	Значення	Вимоги до бітуму БД 60/90 згідно СОУ 45.2-00018112-069:2011	Методика
1	2	4	5	6
1	Місце відбору	ЛКП ШРП Франківського району м. Львів	–	–
2	Марка бітуму	БД 60/90	–	СОУ 45.2-00018112-069:2011
3	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	80	61-90	ДСТУ EN 1426:2018
4	Температура розм'якшення (ТР), °С	43,0	44-52	ДСТУ EN 1427:2018
5	Дуктильність за 25 °С (Д25), см	> 100	не менше 100	ДСТУ 8825:2019
6	Температура крижкості за Фраасом (ТК), °С	мінус 11	не вище мінус 10	ДСТУ EN 12593:2018
7	Інтервал пластичності (ІП), °С	54,0	не нормовано	ІП = ТР – ТК
8	Індекс пенетрації	мінус 2,1	від мінус 1,9 до 0,8	ДСТУ EN 12607-2:2019
9	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	60	не менше ніж 20	ДСТУ Б В.2.7-81-98
10	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	3,0	не нормовано	ДСТУ 8787:2018

Продовження таблиці 2.1

1	2	3	4	5
11	Зміна властивостей після прогрівання за методом TFOT:			ДСТУ EN 12607-2:2019
11.1	зміна маси після прогрівання, % мас.	0,40	не більше ніж 0,5	
11.2	зміна температури розм'якшення, °С	2,0	не більше ніж 5	
11.3	залишкова пенетрація, %	64	не менше ніж 60	
12	Зміна властивостей після прогрівання за методом RTFOT:			ДСТУ Б EN 12607-1:2015
12.1	зміна маси після прогрівання, % мас.	0,34	не нормовано	
12.2	зміна температури розм'якшення,	6,8		
12.3	залишкова пенетрація, %	52,5		
13	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	236	не нижче ніж 230	ДСТУ ГОСТ 4333:2018
14	Розчинність в органічному розчиннику, % мас.	99,2	не менше ніж 99,0	ДСТУ EN 12592:2018

Таблиця 2.2 – Фізико-механічні властивості відібраних зразків окиснених бітумів

№ з/п	Показник	Значення					Вимоги до бітуму БНД 70/100 згідно ДСТУ 4044:2019	Методика
		БО1	БО2	БО3	БО4	БО5		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Місце відбору	ПАТ «УКРТАТНАФТА» (м. Кременчук)					–	–
2	Марка бітуму	*БНД 60/90	БНД 70/100	*БНД 60/90	БНД 70/100	БНД 70/100	–	ДСТУ ГОСТ 4333:2018
3	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	70	82	71	89	75	від 71 до 100 включно	ДСТУ EN 1426:2018
4	Температура розм'якшення (TR), °С	46,0	47,2	46,0	46,0	48,8	від 45 до 51 включно	ДСТУ EN 1427:2018

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	Динамічна в'язкість за 60 °С, Па·с	195,6	–	–	226,0	204,8	не нормовано	ДСТУ EN 13302:2019
6	Дуктильність за 25 °С (Д25), см	63	>150	>100	>150	>150	не менше ніж 60	ДСТУ 8825:2019
7	Еластичність за 25 °С (Е25), %	7,8	10,5	8,3	11,4	8,5	не нормовано	ДСТУ EN 13398:2018
8	Температура крихкості за Фраасом (ТК), °С	мінус 18	мінус 12	мінус 10	мінус 13	мінус 24	не вище ніж мінус 13	ДСТУ EN 12593:2018
9	Інтервал пластичності (ІП), °С	64,0	59,2	56,0	59,5	72,8	не нормовано	ІП = ТР – ТК
10	Індекс пенетрації	мінус 1,48	мінус 0,71	мінус 1,45	мінус 0,84	мінус 0,51	від мінус 2,0 до 1,0	ДСТУ EN 12607-2:2019
11	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	33	29	25	77	31	не менше ніж 18	ДСТУ Б В.2.7-81–98 або ДСТУ 9169:2021
12	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	3,0	3,0	2,5	4,5	2,5	не нормовано	ДСТУ 8787:2018
13	Зміна властивостей після прогрівання за методом TFOT:							ДСТУ EN 12607-2:2019
13.1	зміна маси після прогрівання, % мас.	0,03	0,09	0,04	0,05	0,07	не більше ніж 0,9	
13.2	зміна температури розм'якшення, °С	5,6	4,2	5,2	5,4	7,4	не більше ніж 6	
13.3	залишкова пенетрація, %	81,4	63,9	93,0	70,5	66,3	не менше ніж 59	
14	Зміна властивостей після прогрівання за методом RTFOT:							ДСТУ Б EN 12607-1:2015
14.1	зміна маси після прогрівання, % мас.	0,05	0,13	0,03	0,08	0,09	не нормовано	
14.2	зміна температури розм'якшення, °С	6,4	5,8	6,2	6,6	8,2		
14.3	залишкова пенетрація, %	73,4	58,5	77,5	65,6	58,0		

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
15	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	239	276	273	285	298	не нижче ніж 230	ДСТУ ГОСТ 4333:2018
16	Розчинність в органічному розчиннику, % мас.	99,40	99,95	99,75	99,97	99,95	не менше ніж 99,0	ДСТУ EN 12592:2018

* Згідно ДСТУ 4044-2001

Фізико-механічні властивості відібраних зразків гудронів подані у табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Фізико-механічні властивості відібраних зразків гудронів

№ з/п	Показник	Значення		Методика
		Г1	Г2	
1	2	3	4	5
1	Місце відбору	ПАТ «УКРТАТНАФТА» (м. Кременчук)		–
2	Густина за 20 °С, кг/м ³	982,9	1,0087	ДСТУ EN 15326:2019
3	Температура початку кипіння, °С	386	426	EN ISO 3405:2019
4	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	282	295	ДСТУ ГОСТ 4333:2018
5	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	247	208	ДСТУ EN 1426:2018
6	Температура розм'якшення (ТР), °С	39,0	41,2	ДСТУ EN 1427:2018
7	Динамічна в'язкість за 60 °С, Па·с	33,5	38,8	ДСТУ EN 13302:2019
8	Дуктильність за 25 °С (Д25), см	58,1	>100	ДСТУ 8825:2019
9	Температура крихкості за Фраасом (ТК), °С	мінус 18	мінус 29	ДСТУ EN 12593:2018
10	Інтервал пластичності (ІП), °С	57,0	70,2	ІП = ТР – ТК
11	Індекс пенетрації	0,62	0,69	ДСТУ EN 12607-2:2019
12	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	42	36	ДСТУ Б В.2.7-81-98 або ДСТУ 9169:2021
13	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	2,5	2,5	ДСТУ 8787:2018

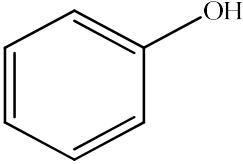
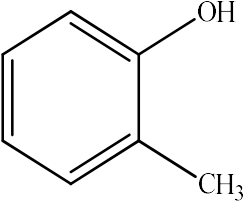
Продовження таблиці 2.3

14	Зміна властивостей після прогрівання за методом RTFOT:			ДСТУ Б EN 12607-1:2015
14.1	зміна маси після прогрівання, % мас.	0,35	0,37	
14.2	зміна температури розм'якшення, °C	6,6	7,0	
14.3	залишкова пенетрація, %	36,8	42,3	
15	Розчинність в органічному розчиннику, % мас.	99,99	99,98	ДСТУ EN 12592:2018

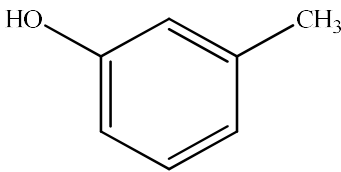
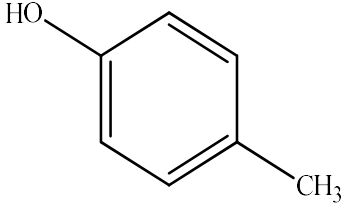
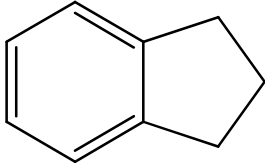
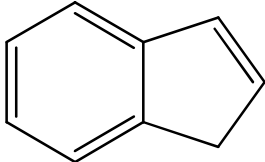
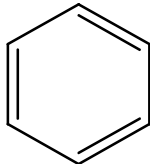
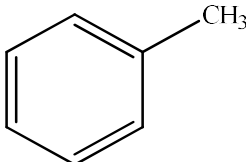
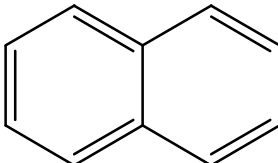
2.1.2 Характеристика сировини одержання термореактивного модифікатора – фенол-крезоло-формальдегідних смол

Для одержання ФФС-КВ використовували ШФФ, відібрану на ПрАТ «Запоріжжкокс» (м. Запоріжжя, Україна). Визначення компонентного складу ШФФ проведено за допомогою хроматографічного аналізу, який поданий у табл. 2.4. Фракційний аналіз ШФФ, ФФ та КФ подано на рис. 2.1.

Таблиця 2.4 – Компонентний склад ШФФ та СФ-ШФФ

№ з/п	Компонент	Структурна формула	Температура кипіння, °C	Вміст, % мас.	
				ШФФ	СФ-ШФФ
1	2	3	4	5	6
1	Фенол		181,87	23,954	33,551
2	орто-Крезол		191,0	4,840	14,913

Продовження таблиці 2.4

1	2	3	4	5	6
3	мета-Крезол		202,0	12,935	37,914
	пара-Крезол		201,9		
4	Індан		176,0	2,423	0,120
5	Інден		181,6	13,343	0,353
6	Бензол		80,1	3,212	6,719
7	Толуол		110,6	1,894	0,701
8	Нафталін		218,0	24,866	2,323
9	Неідентифіковані компоненти	–	–	12,533	3,406
	Разом	–	–	100,000	100,000

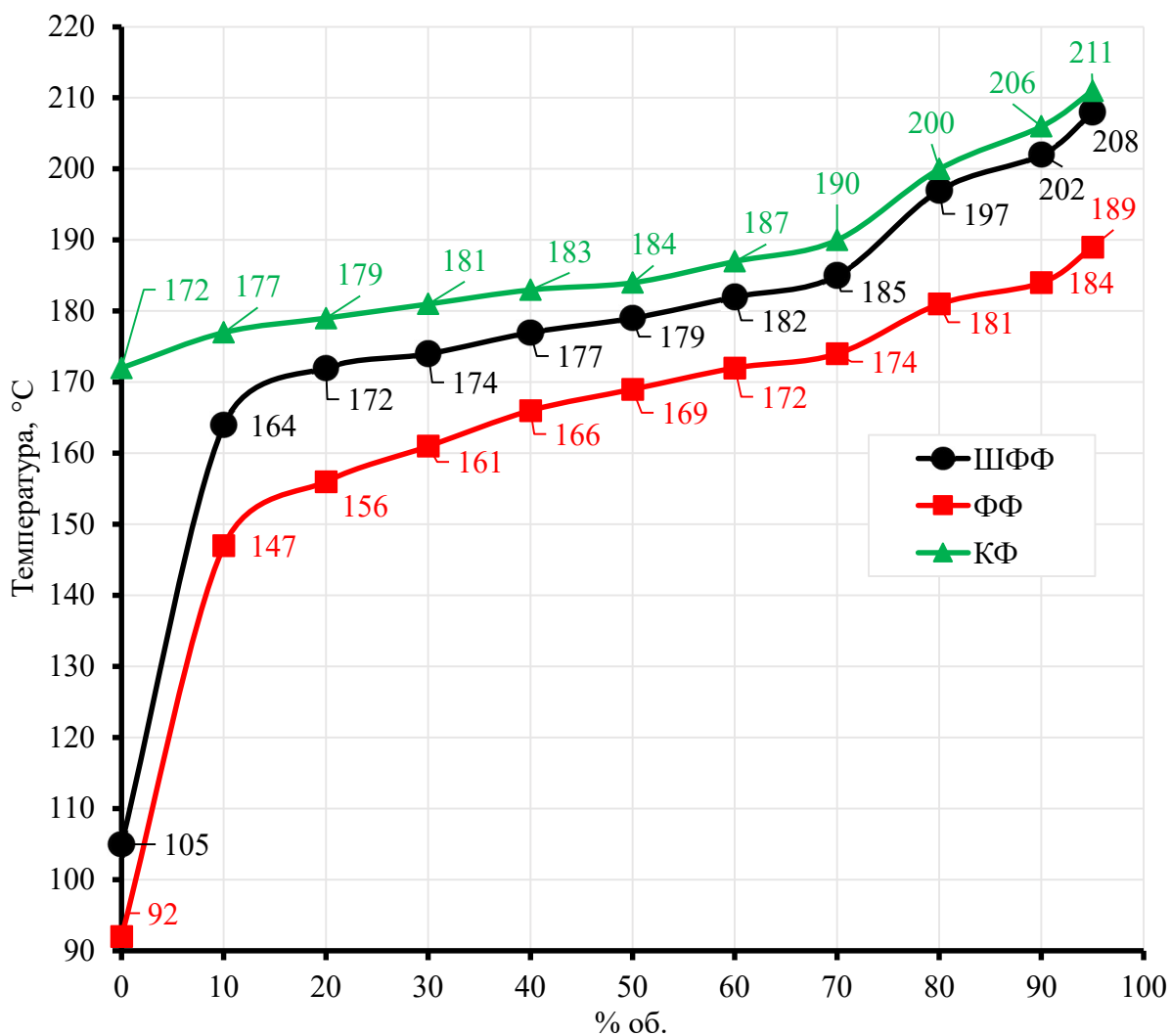


Рисунок 2.1 – Фракційний склад ШФФ, ФФ та КФ згідно EN ISO 3405:2019

Феноли у ШФФ в основному представлені фенолом, о-, м- і п-крезолами (табл. 2.4). Температура кипіння фенолу становить 182 °С, крезолів – 191-202 °С (табл. 2.4). З метою одержання концентрованих фракцій, що містять фенол або крезоли, проводять розділення ШФФ на дві фракції:

- 1) ФФ – пк (~ 92 °С) - 185 °С;
- 2) КФ – 185 °С - кк (~ 211 °С).

Матеріальний баланс процесу перегонки ШФФ подано у табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Матеріальний баланс перегонки ШФФ


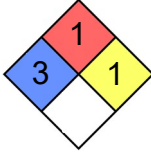
Компонент	Вихід, % мас.
ФФ	50,60
КФ	46,77
Залишок	2,63
Всього	100,00

Склад ФФ та КФ подано у табл. 2.4, фракційний склад – рис. 2.1.

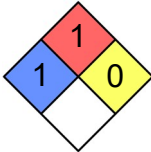
2.1.3 Характеристика модифікаторів

Перелік та коротка характеристика низько- і високомолекулярних органічних модифікаторів дорожніх бітумів, які використовувались для досліджень подані у табл. 2.6.

Таблиця 2.6 – Перелік та коротка характеристика низько- і високомолекулярних органічних модифікаторів дорожніх бітумів

Модифікатор	Характеристика	Небезпека згідно NFPA 704	Використання
1	2	3	4
Формалін технічний згідно ГОСТ 1625-89	37 %-вий водний розчин формальдегіду; безбарвна прозора рідина		одержання модифікатора (фенол-крезоло-формальдегідних смол) та модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом
Малеїновий ангідрид (МА)	номер CAS – 108-31-6; порошок білого кольору, температура кипіння – 202,0 °С; температура плавлення – 52,8 °С; густина за 20 °С – 1,48 г/см ³		модифікування нафтових залишків і бітумів


Продовження таблиці 2.6

1	2	3	4
Поліетиленгліколі	номер CAS – 25322-68-3; ПЕГ-200 – молекулярна маса близько 200; ПЕГ-400 – молекулярна маса близько 400; ПЕГ-2000 – молекулярна маса близько 2000		модифікування нафтових залишків і бітумів
Ідітол (фенолформальдегідна смола новолачного типу)	порошок жовтого кольору, масова частка вільного фенолу – не більше 3,0 % мас., температура розм'якшення – 92 °С	–	модифікування нафтових залишків і бітумів
CALPRENE 501 M (Dynasol Elastomeros S.A.U., Іспанія)	порошок білого кольору; термопластичний кополімер лінійної структури із співвідношенням бутадієну до стиролу – 69/31;	–	модифікування нафтових залишків і бітумів
WETFIX BE (Nouryon Surface Chemistry AB, Швеція)	рідина зі слабким запахом аміаку; амінне число – 160-185 мг НСІ/г; кислотне число – < 10 мг КОН/г	–	модифікування нафтових залишків і бітумів





2.1.4 Характеристика каталізаторів

Перелік та коротка характеристика каталізаторів, які використовувалися для синтезу термореактивної смоли та хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів, подані у табл. 2.7.

Таблиця 2.7 – Перелік та коротка характеристика каталізаторів

Каталізатор	Характеристика	Небезпека згідно NFPA 704	Використання
1	2	3	4
Концентрована хлоридна кислота технічна згідно ДСТУ 2904-94	37 %-вий водний розчин НСІ; прозора або світло-жовта, димляча рідина з гострим запахом; густина за 20 °С – 1,19 г/см ³		каталізатор процесів одержання фенол-крезоло-формальдегідних смол та модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом

Продовження таблиці 2.7

1	2	3	4
Концентрована сульфатна кислота технічна згідно ДСТУ ГОСТ 2184:2018	безбарвна масляниста, дуже в'язка, гігроскопічна, димляча рідина; температура кипіння – 296,2 °С; густина за 20 °С – 1,8356 г/см ³		каталізатор процесу модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом
Ортофосфорна кислота концентрована технічна	73 %-вий водний розчин Н ₃ РО ₄ ; слабо-жовта або жовта рідина; температура кипіння – 130-140 °С; густина за 20 °С – 1,572 г/см ³		каталізатор процесу модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом
Оцтова кислота концентрована (льодяна)	прозора рідина з характерним запахом; вміст основної речовини – не менше 99,85 % мас.; температура кипіння – 117,9 °С		каталізатор процесу модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом
Гідроксид натрію (каустична сода)	білі, непрозорі, гігроскопічні кристали; густина за 20 °С – 2,13 г/см ³ ; розчинність у воді – 108,7 г/100 мл		каталізатор процесів одержання фенол-крезоло-формальдегідних смол та модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом

Також як каталізатор процесу модифікування нафтових залишків формальдегідом вивчався кислий гудрон, який відібраний із ставків-накопичувачів Грибовицького сміттєзвалища м. Львова. Попередньо проводили його підготовку: сушіння за 105 °С до постійної маси, після чого фільтрування за 105 °С для відділення механічних домішок. Характеристика аналітичної проби кислого гудрону після сушіння і видалення механічних домішок подана у табл. 2.8.

Таблиця 2.8 – Фізико-хімічні характеристики «кислого» гудрону

Показник	Розмірність	Значення	Методика
1	2	3	4
*рН	–	1,9	–
Густина при 20 °С	кг/м ³	982	ДСТУ EN 15326:2019

Продовження таблиці 2.8


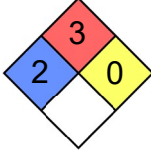
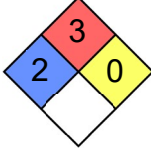
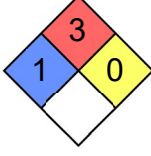
1	2	3	4
Зольність	% мас.	0,21	ASTM D482-19
Вологість (аналітична)	% мас.	0,78	ASTM D95-13(2018)
Вміст сірки	% мас.	3,82	ASTM D4294-21
Температура застигання	°C	36	ASTM D97-17b(2022)
Кінематична в'язкість за 100 °C	сСт	99,1	ASTM D445-21e2

* Визначали у робочій пробі (вологість робочої проби – 47,4 % мас.).

2.1.5 Характеристика розчинників

Перелік та коротка характеристика розчинників, які використовувались для прихімічного модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом, подані у табл. 2.9.

Таблиця 2.9 – Перелік та коротка характеристика розчинників

Розчинник	Характеристика	Небезпека згідно NFPA 704	Використання
Толуол	прозора рідина; номер CAS – 108-88-3; густина за 20 °C – 0,8669 г/см ³ ; температура кипіння – 110,6 °C; розчинність у воді – 0,014 г/100 мл		модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом
п-Ксилол	прозора рідина; номер CAS – 106-42-3; густина за 20 °C – 0,861 г/см ³ ; температура кипіння – 138,3 °C		
Сольвент нафтовий (нефрас-А-130/150)	прозора рідина; суміш аренів (в основному ксилолів); густина за 20 °C – не нижче 0,860 г/см ³ ; температура початку кипіння – не нижче 134 °C; 90 % об. відганяється – не вище 150 °C; вміст сірки – не більше 0,05 % мас.		
н-Октан	прозора рідина; номер CAS – 111-65-9; густина за 20 °C – 0,703 г/см ³ ; температура кипіння – 125,5 °C		

2.2 Методики проведення досліджень

2.2.1 Вилучення «сирого» фенолу із ШФФ, ФФ та КФ

Концентрування фенолів з ШФФ, ФФ та КФ здійснювали 20 %-им водним розчином гідроксиду натрію. У ділильну лійку поміщали необхідну кількість ШФФ, ФФ чи КФ, до якої додавали потрібну кількість 20 %-ого водного розчину NaOH (100 г 20 %-ого водного розчину NaOH на 100 г ШФФ, ФФ чи КФ). Одержану емульсію перемішували, в процесі чого феноли взаємодіяли з лугом з утворенням водорозчинних фенолятів натрію. Після відстоювання суміш розділяли на дві фази: верхню – вуглеводневу, без фенолів; нижню – водну, з розчиненими фенолятами натрію. Нижню (водну) фазу зливали у стакан і поступово із перемішуванням додавали концентровану хлоридну кислоту до переходу рН водної фази у кисле середовище ($< 7,0$) (перетворення фенолятів натрію у феноли). Суміш із стакану переливали у ділильну лійку і відстоювали до сталого об'єму фаз (верхня – СФ; нижня – водна без фенолів). Нижню (водну) фазу зливали, а верхню (СФ) декілька раз промивали гарячою дистильованою водою до нейтрального рН водної фази. Вихід «сирого» фенолу становив у випадку ШФФ – 32,3 (СФ-ШФФ), ФФ – 32,0 (СФ-ФФ) і КФ – 35,1 (СФ-КФ) % мас.

Склад СФ-ШФФ, який визначений за допомогою хроматографічного аналізу, подано у табл. 2.4. Загальний вміст фенолів у ШФФ становить 41,729 % мас., вихід при концентруванні з даної фракції фенолів – 32,3 % мас. (з сумарним вмістом фенолів – 86,378 % мас.).

2.2.2 Одержання модифікатора із широкої фенольної фракції кам'яновугільної смоли

Методом поліконденсації вихідних фракцій (ШФФ, ФФ та КФ) та одержаних з них «сирого» фенолу (СФ-ШФФ, СФ-ФФ та СФ-КФ) з формальдегідом одержували модифікатор бітумів (фенол-крезол-формальдегідні смоли). Процес поліконденсації проводили за методикою, поданою у (Gardziella et al., 2013; Pizzi and Ibeh, 2022; Словіковська та ін., 1999). У круглодонну колбу з трьома горловинами (на 250 або

500 мл) поміщали сировину (ШФФ, ФФ, КФ, СФ-ШФФ, СФ-ФФ і СФ-КФ) та за перемішування нагрівали у термостаті до температури процесу, після чого додавали необхідну кількість формаліну (37 %-вого водного розчину формальдегіду) і каталізатора (концентровану хлоридну кислоту або кристалічний гідроксид натрію). Після чого за перемішування проводили процес поліконденсації впродовж необхідного часу. Після закінчення синтезу відганяли воду та непрореаговані компоненти під вакуумом. Одержану смолу сушили впродовж 3 год. за 120 °С у вакуумній шафі за < 10 мм. рт. ст. Вихід одержаних смол-модифікаторів визначали за результатами зважування сировини та одержаної смоли-модифікатора.

2.2.3 Модифікування нафтових залишків і бітумів

2.2.3.1 Модифікування нафтових залишків і бітумів полімерами та адгезійними добавками

Зразки БПС готували за допомогою змішувача Daihan Scientific HT-50 DX (Daihan Scientific Co., Ltd, Корея), оснащеного робочим колесом у вигляді шестилопатевої турбіни. Зразок вихідного бітуму (650 г) поміщали в металеву ємність і нагрівали за перемішування на електроплиті до необхідної температури. Після досягнення температури при постійному перемішуванні зразка, поступово додавали модифікатор або адгезійну добавку у необхідній кількості. Перемішування підтримували при фіксованій швидкості обертання 1000 хв⁻¹ (16,67 с⁻¹) впродовж необхідного часу для забезпечення рівномірного диспергування добавок в бітумі.

Для встановлення гідродинамічного режиму змішування бітуму з модифікатором за 190 °С (найбільше використовувалися при модифікуванні ФФС та SBS) розраховували число Рейнольдса (Re) для змішувальної ємності за рівнянням (Doran, 2013):

$$Re = \frac{N \cdot D^2 \cdot \rho}{\mu} = \frac{16,67 \cdot 0,05^2 \cdot 906,51}{0,365} = 103,5 \quad (2.1)$$

де N – частота обертання мішалки, с^{-1} ; D – діаметр турбіни, м; ρ – густина бітумного в'язучого за $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (розраховується за геометрією ємності), $\text{кг}/\text{м}^3$; μ – динамічна в'язкість рідини за $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Па}\cdot\text{с}$.

Як правило, в посудинах з перемішуванням течія є ламінарною при $Re < 10$ і повністю турбулентною при $Re > 10000$. Таким чином, існує широкий діапазон перехідних течій від $10 < Re < 10000$, де потік є турбулентним навколо робочого колеса і реламінаризується в об'ємі (Cullen, 2009).

2.2.3.2 Модифікування нафтових залишків і бітумів формаліном

У ході проведення хімічного модифікування гудронів та бітумів формаліном (37 %-вим водним розчином формальдегіду) одержували продукти, якісні характеристики яких дозволяли класифікувати їх, як товарні бітумні дорожні матеріали, що відповідають вимогам відповідних нормативних документів.

Хімічне модифікування формаліном без перемішування здійснювали у герметичних стаціонарних реакторах, які здатні працювати під надлишковим тиском (рис. 2.2). Це обумовлено токсичністю (згідно **NFPA 704**) та здатністю випаровуватись формальдегіду при робочій температурі процесу ($60\text{-}160\text{ }^{\circ}\text{C}$). Спочатку окремо готували формілюючу суміш – суміш формаліну і каталізатора у необхідному співвідношенні. Завантажували у реактор гудрон (нафтовий залишок) або окиснений бітум та розчинник (за необхідності) і перемішували до досягнення однорідної маси. Після охолодження суміші додавали формілюючий агент (суміш формаліну та каталізатора). Реактор герметично закривали і поміщали у силіконову баню нагріту до необхідної температури та фіксували час початку процесу хімічного модифікування. Після закінчення процесу модифікування, розгерметизовану ємність поміщали у вакуумну шафу для вилучення води та непрореагованих компонентів. Вакуумне сушіння проводили 4 год. за $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ та тиску менше 10 мм. рт. ст.



Рисунок 2.2 – Вигляд реакторів модифікування гудрону або бітуму формальдегідом без перемішування

Після вакуумного сушіння одержаних продуктів, проводили їх аналіз за показниками, які нормуються для бітумних матеріалів. Для одержання модифікованих бітумів для випробування їх у асфальтобетонах використовували реактор більшого об'єму. Експлуатаційні характеристики продуктів одержаних за однакових умов модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом при використанні реакторів малого та великого об'ємів практично не відрізнялися. Що свідчить також про ефективність використання реакторів без перемішування.

Процес хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом із перемішуванням проводили у тригорловій круглдонній колбі (500 мл) із перемішуванням і зворотнім холодильником. Для нагрівання суміші до заданої температури використовували електричний колбонагрівач з термопарою. Формілюючу суміш до гудрону або бітуму додавали після досягнення необхідної температури процесу із використанням ділильної лійки.

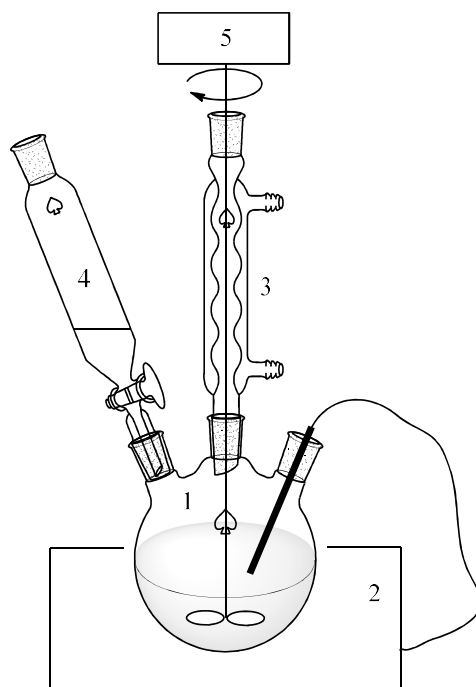


Рисунок 2.3 – Схема лабораторної установки хімічного модифікування гудрону або бітуму формальдегідом із перемішуванням: 1 – тригорлова круглодонна колба; 2 – електричний колбонагрівач із термопарою; 3 – зворотній водяний холодильник; 4 – лійка ділительна; 5 – верхньопривідна мішалка

2.2.3.3 Модифікування нафтових залишків і бітумів малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями

Модифікування гудронів або бітумів МА та поліетиленгліколями здійснювали з використанням лабораторної установки, схема якої наведена на рис. 2.4.

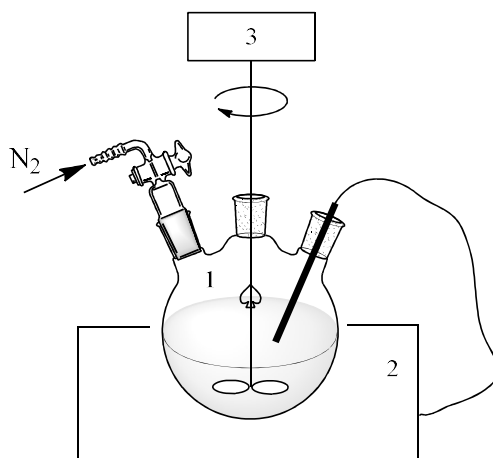


Рисунок 2.4 – Схема лабораторної установки хімічного модифікування гудрону або бітуму малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями: 1 – тригорлова круглодонна колба; 2 – електричний колбонагрівач із термопарою; 3 – верхньопривідна мішалка

У тригорлову круглодонну колбу завантажували розплавлений гудрон чи бітум, після чого нагрівали його до температури процесу із використанням електричного колбонагрівача із термопарою.

На першій стадії (модифікування МА) після встановлення постійної температури процесу додавали сухий МА і фіксували час початку процесу. Модифікування МА проводили в атмосфері інертного газу (азоту) для виключення проходження побічних реакцій окиснення подвійних зв'язків, які містяться в нафтових залишках і бітумах. Хімічне модифікування проводили при постійному перемішуванні.

На другій стадії (модифікування ПЕГ) додавали до малеїнізованих гудрону чи бітуму поліетиленгліколі (ПЕГ-200, ПЕГ-400 або ПЕГ-2000).

Одержані модифіковані продукти на першій та другій стадіях випробовувалися.

2.3 Методики випробувань

2.3.1 Визначення фізико-механічних властивостей

Нафтові залишки і бітуми аналізували із використанням наступних стандартизованих методів:

- пенетрація за 25 °С (П25) – ДСТУ EN 1426:2018;
- температура розм'якшення (ТР) – ДСТУ EN 1427:2018;
- дуктильність за 25 °С (Д25) – ДСТУ 8825:2019;
- температура крижкості за Фраасом (ТК) – ДСТУ EN 12593:2018;
- еластичності за 25 °С (Е25) – ДСТУ EN 13398:2018;
- динамічна в'язкість із використанням ротаційного віскозиметра (LAMY RHEOLOGY FIRST PLUS, Франція) – ДСТУ EN 13302:2019;
- інтервал пластичності (ІП) – $ІП = ТР - ТК$;
- індекс пенетрації – ДСТУ EN 12607-2:2019;
- зчеплюваність з поверхнею скла – ДСТУ 9169:2021 або ДСТУ Б В.2.7-81-98;
- зчеплюваність з поверхнею кислого щебеню (Щ1) – ДСТУ 8787:2018;
- зчеплюваність між в'язучим та заповнювачем (Щ1) за методом RBT – ДСТУ EN 12697-11:2018;

- прогрівання за 163 °С методом TFOT – ДСТУ EN 12607-2:2019;
- прогрівання за 163 °С методом RTFOT – ДСТУ Б EN 12607-1:2015;
- стабільність при зберіганні (стійкість до розшарування) модифікованих бітумів – ДСТУ EN 13399:2018;
- температура спалаху у відкритому тиглі – ДСТУ ГОСТ 4333:2018;
- розчинність в органічному розчиннику – ДСТУ EN 12592:2018;
- густина за 20 °С – ДСТУ EN 15326:2019;
- температура початку кипіння – EN ISO 3405:2019;
- зольність – ASTM D482-19;
- вологість (аналітична) – ASTM D95-13(2018);
- вміст сірки – ASTM D4294-21;
- температура застигання – ASTM D97-17b(2022);
- кінематична в'язкість за 100 °С – ASTM D445-21e2.

Для визначення зчеплюваності (згідно ДСТУ 8787:2018 та ДСТУ EN 12697-11:2018) нафтових залишків і бітумів з поверхнею кам'яного мінерального матеріалу використовували гранітний щебінь (Щ1) із природного каменю необхідних фракцій відібраний на ТОВ «Новоград-Волинський каменедробильний завод».

Елементний склад щебеню Щ1 визначений за допомогою XRF аналізу подано у табл. 2.10. Дослідження проводили у центрі колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія перспективних технологій створення та фізико-хімічного аналізу нових речовин і функціональних матеріалів» (Національного університету «Львівська політехніка») на рентгенофлуоресцентному аналізаторі ElvaX Light SDD (Elvatech Company).

Таблиця 2.10 – Елементний склад щебеню Щ1

Елемент	Серія	Інтенсивність	Вміст, % мас.
Mg	К	2103	0,57 ± 0,10
Al	К	120078	7,69 ± 0,06
Si	К	1268152	36,18 ± 0,08

K	K	8415	$4,00 \pm 0,15$
Ca	K	1343	$0,38 \pm 0,08$
Ti	K	1473	$0,14 \pm 0,02$
Mn	K	588	$0,01 \pm 0,00$
Fe	K	78666	$1,06 \pm 0,01$

Мінералогічний склад щебеню Щ1 визначений за допомогою XRD аналізу поданий на рис. 2.4. Дослідження проводили у центрі колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія перспективних технологій створення та фізико-хімічного аналізу нових речовин і функціональних матеріалів» (Національний університет «Львівська політехніка») на рентгенівському дифрактометрі AERIS Research (Malvern PANalytical).

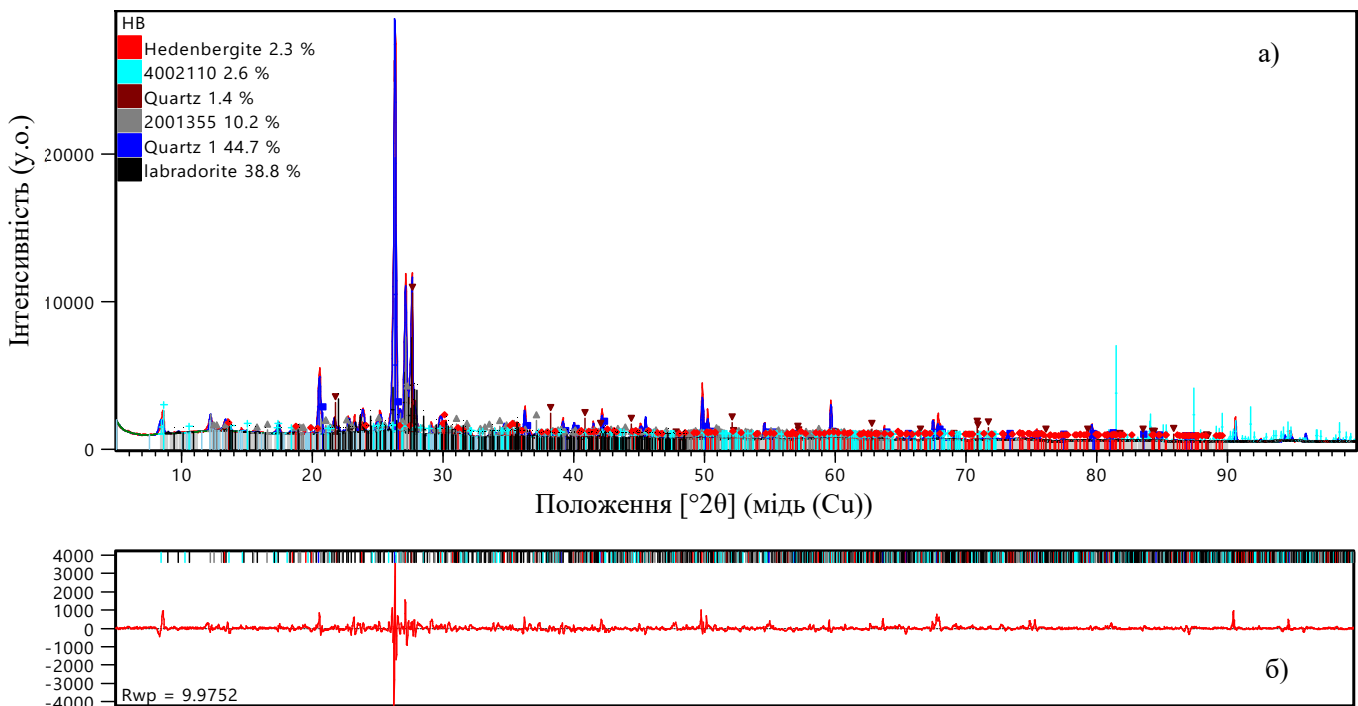


Рисунок 2.5 – XRD щебеню (Щ1): а) дифрактограма; б) графік різниць після уточнення

Згідно з даних представлених у табл. 2.10 та на рис. 2.5, видно, що щебінь (Щ1) в основному складається з Si ($36,18 \pm 0,08$ % мас.) і його оксидів (46,4 % мас.), що

підтверджує слабокислотні властивості щебеню Щ1.

Визначення температури розм'якшення ФФС-КВС проводили із використанням гліцерину згідно **ДСТУ EN 1427:2018**, тобто аналогічно, як для бітумів з високою температурою розм'якшення.

Проектування АБС проводили згідно **ДСТУ Б В.2.7-119:2011** або **ДСТУ Б В.2.7-127:2015**. Формування та випробування АБ (визначення середньої густини, водонасичення, границя міцності при стиску за 20 і 50 °С та інші) проводили згідно **ДСТУ Б В.2.7-319:2016**.

БЕ одержували із використанням промислового катіонного емульгатора Redicote E-11 (Nouryon Surface Chemistry AB, Швеція) на лабораторному колоїдному млині – SEP-0,3R, виробництва компанії «DenimoTECH A/S» (Данія). Одержували емульсії марки ЕКП-60 і ЕКПМ-60 згідно **ДСТУ Б В.2.7-129:2013**. БЕ аналізували за вітчизняними показниками, методики визначення яких подано у **ДСТУ Б В.2.7-129:2013**.

Одержання випробування ЛЕМС проводили згідно з вимогами технічних бюлетенів ISSA (**ISSA Technical Bulletin No 100, 2018; ISSA Technical Bulletin A105, 2010; ISSA Technical Bulletin No 139, 1990**) та європейського стандарту (**EN 12274-4:2018**) за 25 °С та відносної вологості повітря 75 %. Склад ЛЕМС підбирали таким, щоби досягти необхідного часу її розпаду (не раніше 120 с). Впродовж цього часу суміш повинна бути виготовлена та укладена. Послідовність визначення розпаду ЛЕМС є наступною: змішування мінеральних компонентів, води, регулюючої добавки та БЕ; перемішування утвореної суміші шпателем для можливості оцінювання рухливості суміші впродовж усього часу випробування; фіксація часу розпаду суміші.

2.3.2 Методика FTIR-спектроскопічних досліджень

FTIR-спектроскопічні дослідження проводили методом повного порушеного внутрішнього відбиття (ППВВ; англ. attenuated total reflectance). Метод ППВВ – це оптичний метод вивчення приповерхневих шарів речовини в умовах повного внутрішнього відбиття завдяки еванесцентній хвилі, яка проникає в речовину на

певну глибину. Метод широко використовується в інфрачервоній спектроскопії для вивчення рідин та твердих тіл (**Milosevic 2004**).

Для отримання спектрів смоли ФФС-КВС-Н1, так і БПС за її участю (з різним вмістом модифікатора; розділ 3) в діапазоні $4000-400\text{ см}^{-1}$ використовували ІЧ-спектрофотометр з швидким Фур'є перетворенням інтерферограми в спектр моделі Thermo Scientific™ NICOLET™ 6700 FT-IR (США) з комп'ютерним програмним забезпеченням OMNIC™ Professional 7. ІЧ-спектрофотометр був обладнаний блоком Smart Orbit для однопроменевого відбивання за методом ППВВ, до складу якого входить робочий кристал, виготовлений з алмазу та поворотна башта для розтискання проби до стану тонкої плівки. Дискретність спектрів за хвильовим числом складала $0,48\text{ см}^{-1}$.

FTIR-спектри, для зразків матеріалів описаних у розділах 4 та 5, були записані на спектрометрі Spectrum Two (PerkinElmer, США) з використанням алмазного кристалу U-ATR з одинарним відбиттям. Для побудови спектрів використовували програмне забезпечення PerkinElmer Spectrum. Спектри зразків були зібрані в середньому інфрачервоному діапазоні довжин хвиль від 4000 до 400 см^{-1} , зі спектральною роздільною здатністю $4,0\text{ см}^{-1}$.

2.3.3 Методика проведення хроматографічного аналізу ШФФ та СФ-ШФФ

Проводили за допомогою газо-рідинного хроматографа «Crystal 2000M» (довжина колонки – 3 м; наповнювач – хроматон + 20% поліфеніловий етер). Принцип роботи: витримка при 145 °C – 27 хв., нагрів зі швидкістю 10 °C/хв. до 210 °C . Температура випарника – 250 °C . Температура детектора – 250 °C . Витрата газу (гелію) – 30 мл/хв. , водню – 30 мл/хв. , повітря – 300 мл/хв.

2.3.4 Методики проведення диференціально-термічного та термогравіметричного аналізу

Диференціально-термічний аналіз бітумів модифікованих ФФС-КВС-Н (розділ 3) проводили на дериватографі Q-1500 D в інтервалі температур $20-1000\text{ °C}$ в

атмосфері повітря. Швидкість нагрівання – температури 5 °C/хв. Маса зразків – 100 мг. Еталонна речовина – оксид алюмінію.

Термогравіметричний аналіз зразків бітумів модифікованих МА та ПЕГ (розділ 5) проводили на термоаналізаторі Linseis STA 1600 (Linseis Messgeräte GmbH, Selb, Німеччина) у атмосфері повітря в інтервалі температур 20-220 °C. Попередньо зважені зразки масою 50-70 мг поміщали в корундові тиглі і нагрівали разом з порожнім таким же еталонним корундовим тиглем зі швидкістю 2 °C/хв.

2.3.5 Методика проведення мікроскопії

Для дослідження мікроструктури бітумних в'язучих застосовували скануючу електронну мікроскопію (SEM). Зображення були отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа з високою роздільною здатністю Hitachi S-4700 FE-SEM (Hitachi, Ltd., Японія) з емісійним холодним полем. Зображення бітумів були одержані при наступних налаштуваннях SEM: прискорююча напруга пучка – 25 кВ, струм емісії – 11500 нА (11,5 мкА), робоча відстань – 16,3 мм (16300 мкм) та 50-кратному збільшенні.

2.3.6 Методика визначення групового складу нафтових залишків і бітумів

Груповий вуглеводневий склад нафтових залишків і бітумів визначали за методом Маркуссона (Marccuson, 1918). Детально методику описано Gunka et al. (2023).

2.3.7 Методика визначення кута змочування та вільної енергії поверхні

Метод «сидячої» краплі застосовували для вимірювання кута змочування (θ) з метою розрахунку вільної енергії поверхні (ВЕП) бітумних матеріалів. Зразки бітумів наносили на скляні пластини (76×26×1 мм). На поверхню плівки бітуму наносили краплю рідини об'ємом приблизно 0,005 мл (5 мкл), яку формували за допомогою шприца Varipipette 3000 (Corning HTL S.A., Польща) за кімнатних умов. Для кожної рідини (дистильована вода та етиленгліколь, $n_D^{20} = 1,4318$) використовували різні

голки. Для отримання статистично значущого значення контактного кута вимірювали по 6 крапель (для обох рідин) на кожену поверхню.

Зразки освітлювали сильним джерелом світла і реєстрували за допомогою цифрової камери Canon EOS 1100D, оснащеної макрооб'єктивом (Canon Inc., Японія). Визначення кута змочування робили відразу після осадження краплі на досліджувану поверхню, щоб мінімізувати вплив проникнення рідини і будь-якої хімічної взаємодії на кут контакту.

Для вимірювання кута змочування, зображення краплі аналізували за допомогою програмного забезпечення з відкритим доступом ImageJ з плагінами, такими як методика Low Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis (LB-ADSA) (Stalder et al., 2010) та Half-Angle методика (Brugnara, 2007; Williams et al., 2010).

Для розрахунку ВЕП зразків бітумів, використовуючи компоненти дисперсійної сили та полярності (водневий зв'язок та диполь-дипольна взаємодія, відповідно), використовували рівняння запропоноване Owens та Wendt (Guo et al., 2020; Owens and Wendt, 1969):

$$1 + \cos(\theta) = 2 \cdot \sqrt{\gamma_S^d} \cdot \left(\frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_{LV}} \right) + 2 \cdot \sqrt{\gamma_S^h} \cdot \left(\frac{\sqrt{\gamma_L^h}}{\gamma_{LV}} \right) \quad (2.2)$$

де θ – кут між поверхнями розділу фаз; γ_S^d і γ_L^d – компоненти ВЕП дисперсійної сили для твердого тіла і рідини, відповідно; γ_{LV} – ВЕП для рідини-пари; γ_S^h і γ_L^h – позначає компоненти ВЕП, зумовлені водневим зв'язком і диполь-дипольною взаємодією (компоненти полярності) для твердого тіла і рідини, відповідно.

У спрощеному вигляді відносно відомих компонентів і доданків, що містять значення компонент (дисперсійної і полярної) ВЕП твердого тіла для обох досліджуваних рідин, рівняння матиме вигляд ($i = 1$ або 2 ; для дистильованої води – індекс 1, а етиленгліколю – 2):

$$0,5 \cdot \gamma_{LV-i} \cdot (1 + \cos(\theta)) = \sqrt{\gamma_S^d} \cdot \sqrt{\gamma_{LV-i}^d} + \sqrt{\gamma_S^h} \cdot \sqrt{\gamma_{LV-i}^h} \quad (2.3)$$

Для формування системи двох рівнянь з двома невідомими вводяться відповідні позначення X, A, B, C (внески дисперсійної та полярної частин у ВЕП твердого тіла невідомі):

$$X_1 = \sqrt{\gamma_S^d} \quad (2.4)$$

$$X_2 = \sqrt{\gamma_S^h} \quad (2.5)$$

$$A_i = \sqrt{\gamma_{LV-i}^d} \quad (2.6)$$

$$B_i = \sqrt{\gamma_{LV-i}^h} \quad (2.7)$$

$$C_i = 0,5 \cdot \gamma_{LV-i} \cdot (1 + \cos(\theta)) \quad (2.8)$$

Тоді компоненти ВЕП твердого тіла визначаються рівняннями:

$$\gamma_S^d = (X_1)^2 = \left(\frac{B_1 \cdot C_2 - B_2 \cdot C_1}{A_2 \cdot B_1 - A_1 \cdot B_2} \right) \quad (2.9)$$

$$\gamma_S^h = (X_2)^2 = \left(\frac{C_1 - A_2 \cdot X_1}{B_1} \right) \quad (2.10)$$

Значення компонентів (дисперсійної та полярної) ВЕП обох досліджуваних рідин взяті із роботи (**Molina et al., 2010**) і наведені в табл. 2.11.

Таблиця 2.11 – Значення складових (дисперсійної та полярної) для поверхневого натягу (ВЕП) обох досліджуваних рідин

Рідина	γ_{LV-i}^d , мДж/м ²	γ_{LV-i}^h , мДж/м ²	γ_{LV-i}^{total} , мДж/м ²
Дистильована вода	21,80	51,00	72,80
Етиленгліколь	29,00	19,00	48,00

2.4 Методики проведення розрахунків

2.4.1 Розрахунок матеріальних балансів синтезу фенол-крезоло-формальдегідних смол із широкої фенольної фракції

Методика розрахунку кількості завантажених компонентів та виходів, при синтезі термореактивного модифікатора дорожніх бітумів, подана у табл. 2.12.

Таблиця 2.12 – Розрахунок матеріальних балансів синтезу ФФС-КВС-Н із різної за природою сировини

Компонент	Формула розрахунку					
	2	3	4	5	6	7
Завантажено						
1. Вихідна сировина	ШФФ	СФ-ШФФ	ФФ	СФ-ФФ	КФ	СФ-КФ
Г	$m_{\text{ШФФ}}$	$m_{\text{СФ-ШФФ}} = m_{\text{ШФФ}} \cdot X_{\text{СФ-ШФФ}}$	$m_{\text{ФФ}} = m_{\text{ШФФ}} \cdot X_{\text{ФФ}}$	$m_{\text{СФ-ФФ}} = m_{\text{ШФФ}} \cdot X_{\text{ФФ}} \cdot X_{\text{СФ-ФФ}}$	$m_{\text{КФ}} = m_{\text{ШФФ}} \cdot X_{\text{КФ}}$	$m_{\text{СФ-КФ}} = m_{\text{ШФФ}} \cdot X_{\text{КФ}} \cdot X_{\text{СФ-КФ}}$
% мас. на завантаження	$\frac{m_{\text{ШФФ}} \cdot 100}{m}$	$\frac{m_{\text{СФ-ШФФ}} \cdot 100}{m}$	$\frac{m_{\text{ФФ}} \cdot 100}{m}$	$\frac{m_{\text{СФ-ФФ}} \cdot 100}{m}$	$\frac{m_{\text{КФ}} \cdot 100}{m}$	$\frac{m_{\text{СФ-КФ}} \cdot 100}{m}$
% мас. на фракцію	100,00	$\frac{m_{\text{СФ-ШФФ}} \cdot 100}{m_{\text{ШФФ}}}$	100,00	$\frac{m_{\text{СФ-ФФ}} \cdot 100}{m_{\text{ФФ}}}$	100,00	$\frac{m_{\text{СФ-КФ}} \cdot 100}{m_{\text{КФ}}}$
% мас. на СФ	$\frac{m_{\text{ШФФ}} \cdot 100}{m_{\text{СФ-ШФФ}}}$	100,00	$\frac{m_{\text{ФФ}} \cdot 100}{m_{\text{СФ-ФФ}}}$	100,00	$\frac{m_{\text{КФ}} \cdot 100}{m_{\text{СФ-КФ}}}$	100,00
% мас. на ШФФ	100,00	$\frac{m_{\text{СФ-ШФФ}} \cdot 100}{m_{\text{ШФФ}}}$	$\frac{m_{\text{ФФ}} \cdot 100}{m_{\text{ШФФ}}}$	$\frac{m_{\text{СФ-ФФ}} \cdot 100}{m_{\text{ШФФ}}}$	$\frac{m_{\text{КФ}} \cdot 100}{m_{\text{ШФФ}}}$	$\frac{m_{\text{СФ-КФ}} \cdot 100}{m_{\text{ШФФ}}}$
2. Формалін						
Г	$m_{\text{Ф}} = \frac{m_{\text{СФ-ШФФ}}}{r}$		$m_{\text{Ф}} = \frac{m_{\text{СФ-ФФ}}}{r}$		$m_{\text{Ф}} = \frac{m_{\text{СФ-КФ}}}{r}$	
% мас. на завантаження	$\frac{m_{\text{Ф}} \cdot 100}{m}$					
% мас. на фракцію	$\frac{m_{\text{Ф}} \cdot 100}{m_{\text{ШФФ}}}$		$\frac{m_{\text{Ф}} \cdot 100}{m_{\text{ФФ}}}$		$\frac{m_{\text{Ф}} \cdot 100}{m_{\text{КФ}}}$	
% мас. на СФ	$\frac{m_{\text{Ф}} \cdot 100}{m_{\text{СФ-ШФФ}}}$		$\frac{m_{\text{Ф}} \cdot 100}{m_{\text{СФ-ФФ}}}$		$\frac{m_{\text{Ф}} \cdot 100}{m_{\text{СФ-КФ}}}$	
% мас. на ШФФ	$\frac{m_{\text{Ф}} \cdot 100}{m_{\text{ШФФ}}}$					
3. Каталізатор						
Г	$m_{\text{К}} = m_{\text{СФ-ШФФ}} \cdot X_{\text{К}}$	$m_{\text{К}} = m_{\text{СФ-ШФФ}} \cdot X_{\text{К}}$	$m_{\text{К}} = m_{\text{СФ-ФФ}} \cdot X_{\text{К}}$	$m_{\text{К}} = m_{\text{СФ-ФФ}} \cdot X_{\text{К}}$	$m_{\text{К}} = m_{\text{СФ-КФ}} \cdot X_{\text{К}}$	$m_{\text{К}} = m_{\text{СФ-КФ}} \cdot X_{\text{К}}$
% мас. на завантаження	$\frac{m_{\text{К}} \cdot 100}{m}$					

Продовження таблиці 2.12

1	2	3	4	5	6	7
% мас. на фракцію	$\frac{m_K \cdot 100}{m_{ШФФ}}$		$\frac{m_K \cdot 100}{m_{ФФ}}$		$\frac{m_K \cdot 100}{m_{КФ}}$	
% мас. на СФ	$\frac{m_K \cdot 100}{m_{СФ-ШФФ}}$		$\frac{m_K \cdot 100}{m_{СФ-ФФ}}$		$\frac{m_K \cdot 100}{m_{СФ-КФ}}$	
% мас. на ШФФ	$\frac{m_K \cdot 100}{m_{ШФФ}}$					
Всього, г	m					
Одержано						
1. Смола						
г	$m_{ФФС}$					
% мас. на завантаження	$\frac{m_{ФФС} \cdot 100}{m}$					
% мас. на фракцію	$\frac{m_{ФФС} \cdot 100}{m_{ШФФ}}$		$\frac{m_{ФФС} \cdot 100}{m_{ФФ}}$		$\frac{m_{ФФС} \cdot 100}{m_{КФ}}$	
% мас. на СФ	$\frac{m_{ФФС} \cdot 100}{m_{СФ-ШФФ}}$		$\frac{m_{ФФС} \cdot 100}{m_{СФ-ФФ}}$		$\frac{m_{ФФС} \cdot 100}{m_{СФ-КФ}}$	
% мас. на ШФФ	$\frac{m_{ФФС} \cdot 100}{m_{ШФФ}}$					
2						
Вода та непрореаговані компоненти						
г	$m_{НК} = m - m_{ФФС}$					
% мас. на завантаження	$\frac{m_{НК} \cdot 100}{m}$					
% мас. на фракцію	$\frac{m_{НК} \cdot 100}{m_{ШФФ}}$		$\frac{m_{НК} \cdot 100}{m_{ФФ}}$		$\frac{m_{НК} \cdot 100}{m_{КФ}}$	
% мас. на СФ	$\frac{m_{НК} \cdot 100}{m_{СФ-ШФФ}}$		$\frac{m_{НК} \cdot 100}{m_{СФ-ФФ}}$		$\frac{m_{НК} \cdot 100}{m_{СФ-КФ}}$	
% мас. на ШФФ	$\frac{m_{НК} \cdot 100}{m_{ШФФ}}$					
Всього, г	m					

Примітки: m – загальна маса реакційної суміші, г; m_i – маса компоненту реакційної суміші, г; $X_{ФФ,КФ}$ – масова частка у ШФФ, відповідно ФФ і КФ; $X_{СФ-ШФФ,СФ-ФФ,СФ-КФ}$ – частка «сирого» фенолу, відповідно у ШФФ, ФФ і КФ; MC – масове співвідношення СФ / формалін

Для вивчення кінетичних закономірностей процесу одержання ФФС-КВС-Н розраховували вихід на реагуючі компоненти за формулою, % мас.:

$$y = \frac{m_{ФФС} \cdot 100}{m_{СФ-ШФФ} + 0,37 \cdot m_{Ф}} \quad (2.11)$$

де 0,37 – масова частка формальдегіду у формаліні.

2.4.2 Розрахунок кінетичних закономірностей поліконденсації «сирого» фенолу із формальдегідом

Ефективну енергію активації розраховували за методикою запропонованою у (Bratychak et al., 2014). За міру швидкості реакції приймалася безрозмірна величина, що дорівнювала частці неперетворених сполук вихідної сировини і яку розраховували за формулою:

$$C = 1 - \frac{y}{100} \quad (2.12)$$

де y – вихід ФФС-КВС-Н на реагуючі компоненти, % мас. (пірозд. 2.5.1).

Для реакцій другого порядку ефективні константи швидкості реакцій розраховували за наступною формулою:

$$k_{\text{еф}} = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{\tau - \tau_0} \quad (2.13)$$

де C_0 – початкове значення частки неперетворених речовин у вихідній сировині при початковій тривалості реакцій (τ_0), τ – тривалість реакції, с.

Параметри рівняння Арреніуса (k_0 , $E_{\text{еф}}$) визначали відповідно розрахунковим і графічним методами.

$$k_0 = e^{\frac{\ln(k_{\text{еф}i} \cdot T_i) - T_{i+1} \cdot \ln(k_{\text{еф}i+1})}{T_i - T_{i+1}}} \quad (2.14)$$

де $k_{\text{еф}i}$, $k_{\text{еф}i+1}$ – ефективні константи швидкості реакцій, при відповідних температурах T_i та T_{i+1} .

У випадку виконання рівняння Арреніуса залежність ефективної константи швидкості від температури у координатах $\ln k_{\text{еф}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ повинна бути прямою

лінією. Енергія активації у такому випадку може бути визначена із тангенсу кута нахилу прямої за формулою:

$$E_{\text{ef}} = -R \cdot tg\alpha \quad (2.15)$$

де α – кут нахилу; $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – універсальна газова стала.

На основі рівняння Арреніуса і визначених $k_{0\text{ef}}$, E_{ef} , виходячи з формули (2.1), можна запропонувати загальний вигляд залежності виходу ФФС-КВС-Н від температури та тривалості процесу.

$$y = 100 - \frac{100}{\frac{1}{C_0} + k_0 \cdot (\tau - \tau_0) \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}}} \quad (2.16)$$

2.4.3 Розрахунок відтворюваності експериментів та показників адекватності експериментально-статистичної моделі

Для оцінювання адекватності отриманих рівнянь регресії, підставляли у них вибрані значення технологічних параметрів експерименту (X_1, X_2, \dots, X_i), знаходили очікувані значення функцій відклику (Y_{ij}^{reg}), згідно яких розраховували залишки:

$$\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{reg} - Y_{ij} \quad (2.17)$$

де Y_{ij} – спостережувані значення показників, отримані в експерименті;

Y_{ij}^{reg} – значення функцій відклику, розраховані за рівняннями регресії;

i – номер функції відклику (критерію, чинника; $i = \overline{1,2,3}$);

j – номер досліджу.

Оцінку адекватності моделей проводили за наступними параметрами:

- середніми відносними похибками апроксимації ($\bar{\epsilon}_i$);
- коефіцієнтом детермінації (R_i^2);
- критеріями Фішера ($F_i; F_{i\ cr}$);
- критеріями статистики ($S_i; S_{i\ cr}$).

Показник середньої відносної похибки апроксимації розраховували за формулою:

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left| \frac{Y_{ij} - Y_{ij}^{reg}}{Y_{ij}} \right| \quad (2.18)$$

де n – обсяг вибірки (кількість експериментів).

Для перевірки адекватності багатофакторної регресійної моделі використовували критерій Фішера (F_i), який розраховували за формулою:

$$F_i = \frac{D_{reg\ i}^2}{D_{res\ i}^2} \quad (2.19)$$

де $D_{reg\ i}^2$ – дисперсія експериментальних функцій відклику відносно їх середнього значення;

$D_{res\ i}^2$ – залишкова дисперсія функцій відклику.

$$D_{reg\ i}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2 \quad (2.20)$$

де \bar{Y}_i – середнє експериментальне значення функції відклику.

$$D_{res\ i}^2 = \frac{1}{n-m_i} \sum_{j=1}^n (Y_{ij}^{reg} - Y_{ij})^2 \quad (2.21)$$

де m_i – число коефіцієнтів у рівнянні регресії.

За такою схемою розрахунку критерій Фішера має бути більшим табличного значення при рівні значимості α та числах ступенів свободи $(n-1)i$ і $(n-m_i)$. В такому випадку він показує у скільки разів змінюється розсіювання результатів відносно лінії отриманого рівняння регресії у порівнянні з розсіюванням відносно середнього значення.

Коефіцієнт детермінації (R_i^2), який характеризує значимість залежності функцій відклику від технологічних параметрів процесу і набуває значень від 0 до 1, визначали згідно (**Draper та Smith, 1998**).

Критерій статистики (S_i), який є мірою статистичної значимості R_i^2 , розраховували за формулою:

$$S_i = \frac{n - k_i - 1}{k_i} \cdot \frac{R_i^2}{1 - R_i^2} \quad (2.22)$$

де k_i – кількість коефіцієнтів рівняння регресії без вільного члена.

Критерій статистики S_i порівнювали з критичним значенням $S_{i\ cr}$, визначеним за таблицями при рівні значимості α та числах ступенів свободи (k_i і $n - k_i - 1$). При $S_i \leq S_{i\ cr}$ – приймається нульова гіпотеза, тобто статистично незначуще рівняння регресії. При $S_i > S_{i\ cr}$ – відхиляється нульова гіпотеза, тобто приймається альтернативна гіпотеза про статистичну значущість рівняння регресії.

На основі рівнянь регресії методом рівномірного пошуку (мінімальних чи максимальних) значень функції відклику (див. програму, подану в додатку А) знаходили основні оптимальні технологічні параметри процесів.

2.4.4 Методика визначення структурного типу бітумів

Згідно (**Сідун, 2017**) визначали тип структури бітумів (табл. 2.13).

Таблиця 2.13 – Визначення типу структури бітумів

Структурний тип	Груповий склад, % мас.			Відношення	
	Асфальтени (А)	Смоли (С)	Оливи (О)	$\frac{A}{A + C}$	$\frac{A}{O + C}$
I тип – «гель»	> 25	< 24	> 50	> 0,50	> 0,35
II тип – «золь»	< 18	> 35	≤ 47	< 0,34	< 0,22
III тип – «золь-гель»	21–23	30–34	45–49	0,39–0,49	0,25–0,30

Також для кожного з бітумів був визначений структурний тип за допомогою розрахункових критеріїв, а саме:

- інтервалу пластичності (ІП) (Сідун, 2017)

$$ІП = ТР - ТК \quad (2.23)$$

- індексу пенетрації (ІР) згідно (ДСТУ EN 12591:2017; Pfeiffer and Van Doormal, 1936; Пиріг, 2018):

$$ІР = \frac{20 \cdot ТР + 500 \cdot lgП25 - 1952}{ТР - 50 \cdot lgП25 + 120} \quad (2.24)$$

- показник В.А. Золотарьова (Золотарев, 2012; Пыриг та Золотарев, 2013)

$$ПЗ = \frac{(ТР - ТК) \cdot 3}{25 \cdot Д25} \quad (2.25)$$

Усі критерії по яких визначали структурний тип бітуму розраховували із використанням традиційних емпіричних показників, а саме: пенетрація за 25 °С (П25), температура розм'якшення (ТР), дуктильність за 25 °С (Д25) та температура крижкості за Фраасом (ТК). Розрахункові показники визначення структурного типу бітуму зведені в табл. 2.14.

Таблиця 2.14 – Розрахункові показники визначення структурного типу бітуму (Сідун, 2017)

Структурний тип бітуму	Значення розрахункових критеріїв визначення структурного типу бітуму		
	інтервал пластичності (ІП), °С	індекс пенетрації (ІР)	показник В.А. Золотарьова (ПЗ)
І тип – «гель»	≥ 75 °С	більший +1,0	> 0,13
ІІ тип – «золь»	≤ 55 °С	менший -1,0	< 0,08
ІІІ тип – «золь-гель»	55–75 °С	від -1,0 до +1,0	0,08-0,13

3 ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ БІТУМІВ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИМИ СМОЛАМИ

У даному розділі розглянуто спосіб одержання модифікованих дорожніх бітумів (рис. 3.1). Технологічний процес модифікування складається з двох етапів, а саме одержання модифікатора та модифікування ним бітумних матеріалів. Для синтезу модифікатора (фенол-крезоло-формальдегідної смоли) дорожніх бітумів була вибрана вітчизняна та дешева сировина, у порівнянні з чистим фенолом, а саме ШФФ, одержана ректифікацією КВС на одному із коксохімічних підприємств України.

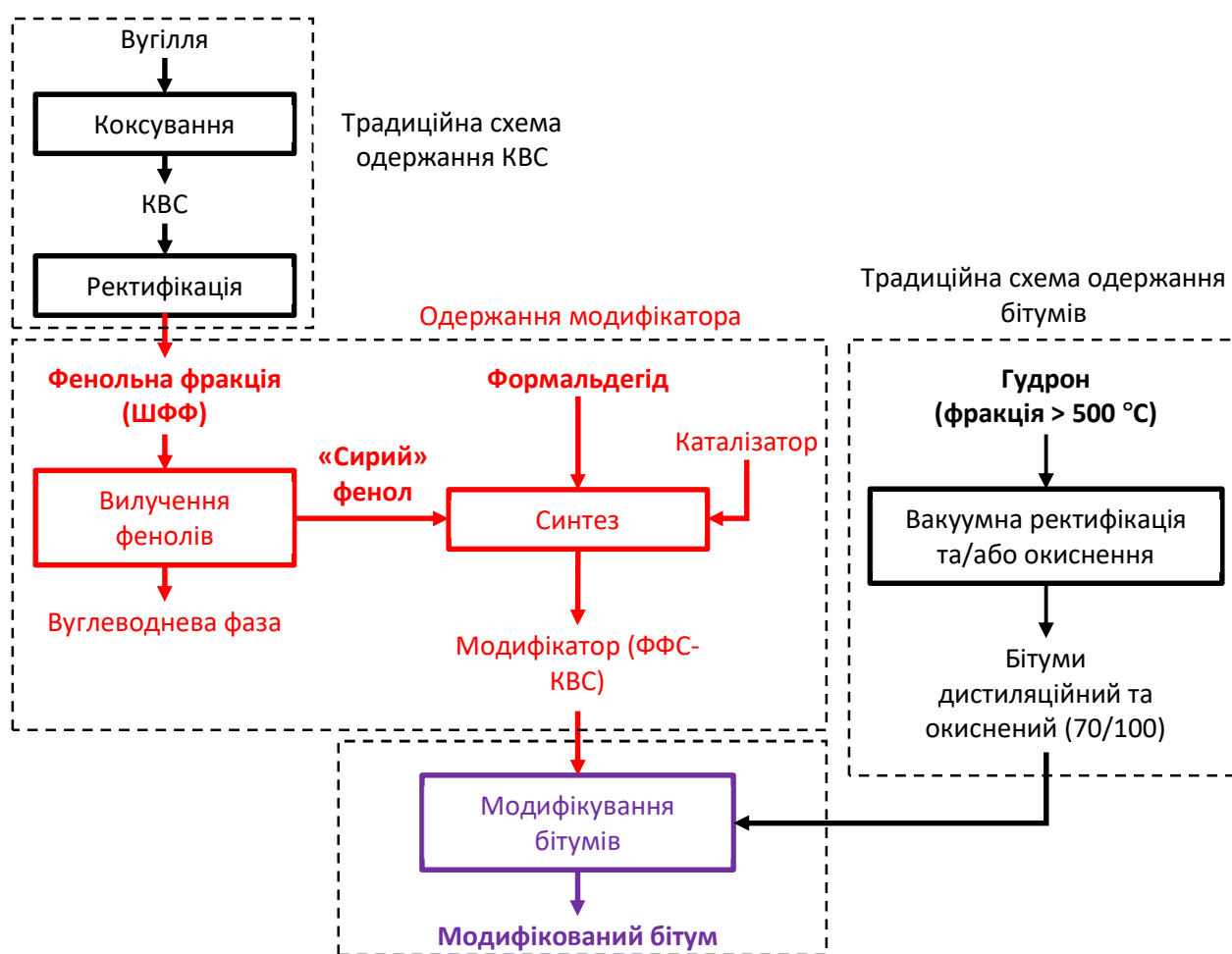


Рисунок 3.1 – Схема одержання бітумів модифікованих ФФС-КВС

3.1 Обґрунтування вибору типу термореактивного модифікатора дорожніх бітумів та сировини його синтезу

Схема досліджень вибору типу термореактивного модифікатора бітумів та сировини його одержання подана на рис. 3.2.

3.1.1 Вибір типу термореактивного модифікатора дорожніх бітумів

Із літературних джерел (Gardziella et al., 2013; Pizzi and Ibeh, 2022; Словіковська та ін., 1999) відомо, що для синтезу фенолформальдегідних смол як катализатор реакції поліконденсації використовують як кислотні (отримують смоли новолачного типу), так і лужні (отримують смоли резольного типу) катализатори, позначення ФФС-КВС-Н і ФФС-КВС-Р, відповідно (рис. 3.2). Як кислотний катализатор використовували – концентровану хлоридну кислоту, лужний – кристалічний гідроксид натрію.

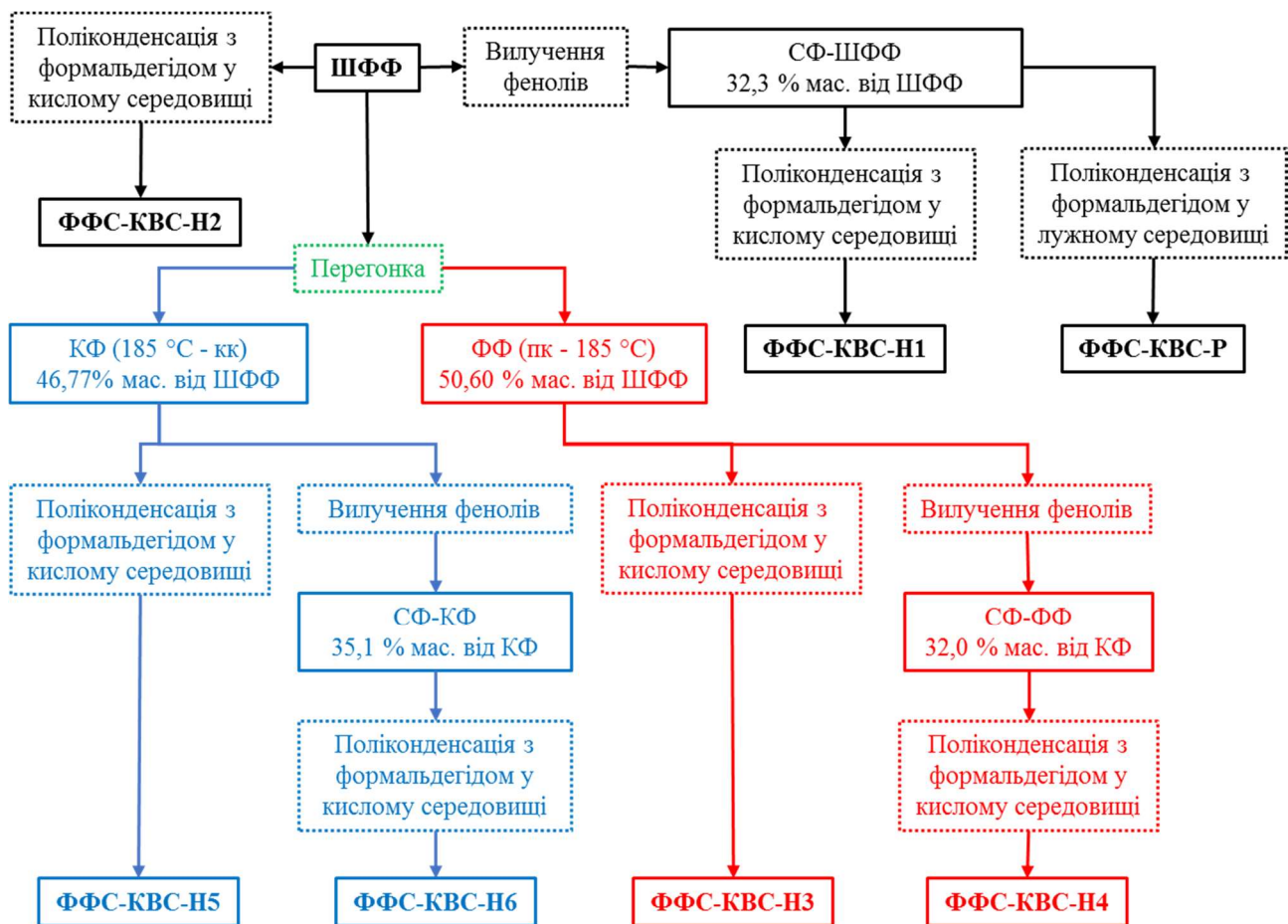


Рисунок 3.2 – Схема досліджень по виборі типу термореактивного модифікатора бітумів та сировини його одержання

Початкові значення технологічних параметрів синтезу ФФС-КВС, як модифікатора бітумів, вибрано виходячи із відомих літературних даних (Gardziella et al., 2013; Pizzi and Ibeh, 2022; Словіковська та ін., 1999) та подано у табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Технологічні параметри процесу синтезу смоли новолачного та резольного типів

№ з/п	Технологічний параметр процесу	Смола новолачного типу (ФФС-КВС-Н1)	Смола резольного типу (ФФС-КВС-Р)
1	Мольне співвідношення СФ-ШФФ / формальдегід	1,42	1,20
2	Масове співвідношення СФ-ШФФ / формалін (вміст формальдегіду в формаліні 37 % мас.)	1,78	0,90
3	Кількість каталізатора, % мас. на СФ-ШФФ	1,0 (концентрована НСІ)	1,0 (кристалічний NaOH)
4	Температура, °С	100	100
5	Тривалість, хв.	60	60

Згідно рекомендацій (**Gardziella et al., 2013; Pizzi and Ibeh, 2022; Словіковська та ін., 1999**), для отримання:

- новолачних фенолформальдегідних смол необхідно підтримувати мольне співвідношення фенол/формальдегід – 1,12-1,42 (каталізатор – концентрована хлоридна кислота);
- резольних фенолформальдегідних смол необхідно підтримувати мольне співвідношення фенол/формальдегід – 1,16–1,25 (каталізатор – луг).

Для розрахунку завантаження реактора приймали, що молекулярна маса одержаних СФ становить 94,1, що дорівнює молекулярній масі чистого фенолу. Матеріальні баланси одержання ФФС-КВС наведено у табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Матеріальні баланси одержання смоли новолачного та резольного типів

№ з/п	Компонент	Смола новолачного типу (ФФС-КВС-Н1)	Смола резольного типу (ФФС-КВС-Р)
1	2	3	4
Завантажено			
1	Сировина (СФ-ШФФ)		
	г	32,3	32,3
	% мас. на завантаження	63,6	47,1

Продовження таблиці 3.2

1	2	3	4
	% мас. на СФ-ШФФ	100,0	100,0
	% мас. на ШФФ	32,3	32,3
2	Формалін		
	г	18,1	35,9
	% мас. на завантаження	35,7	52,4
	% мас. на СФ-ШФФ	56,2	111,1
	% мас. на ШФФ	18,1	35,9
2.1	в тому числі формальдегід		
	г	6,7	13,3
	% мас. на завантаження	13,2	19,4
	% мас. на СФ-ШФФ	20,8	41,1
	% мас. на ШФФ	6,7	13,3
3	Каталізатор	концентрована НСІ	кристалічний NaOH
	г	0,3	0,3
	% мас. на завантаження	0,6	0,5
	% мас. на СФ-ШФФ	1,0	1,0
	% мас. на ШФФ	0,3	0,3
	Всього, г	50,8	68,5
	Всього, % на завантаження	100,0	100,0
Одержано			
1	Смола (ФФС-КВС)	ФФС-КВС-Н1	ФФС-КВС-Р
	г	29,7	26,6
	% мас. на завантаження	58,4	38,9
	% мас. на СФ-ШФФ	91,8	82,4
	% мас. на ШФФ	29,7	26,6
2	Вода і непрореаговані компоненти		
	г	21,1	41,9
	% мас. на завантаження	41,6	61,1
	% мас. на СФ-ШФФ	65,4	129,7
	% мас. на ШФФ	21,1	41,9
	Всього, г	50,8	68,5
	Всього, % на завантаження	100,0	100,0

Примітка. Позначення смол згідно рис. 3.2. Методика розрахунку згідно підрозд. 2.4.1.

Оскільки вихід смоли новолачного типу (ФФС-КВС-Н1) є більшим (табл. 3.2), тому більш доцільним є використання саме такої смоли для синтезу

терморективного модифікатора. Для перевірки цього, надалі досліджували одержані новолачну та резольну смоли у процесах модифікування залишкового (БД1) та окисненого (БО1) бітумів (табл. 3.3). Поряд із цим для порівняння, було проведено модифікування бітуму промисловою ФФС новолачного типу (Ідітол), яку одержано із синтетичного чистого фенолу.

Аналіз табл. 3.3 вказує на те, що введення у залишковий бітум (БД1) новолачної (ФФС-КВС-Н1) та резольної (ФФС-КВС-Р) смол у кількості 2,5 % мас. на бітум за 110 та 190 °С призводить до незначного збільшення температури розм'якшення одержаних БПС. При цьому спостерігається суттєве збільшення зчеплюваності з поверхнею скла та щебеню. Оскільки дані смоли відносяться до реактопластів, тобто здатні взаємодіяти між собою та компонентами бітуму, модифікування проводили за низької (110 °С) та високої температур (190 °С). Модифікування новолачною смолою (ФФС-КВС-Н1) можна проводити як за 110 °С, так і за 190 °С; резольною (ФФС-КВС-Р) – лише за 190 °С, оскільки за 110 °С одержується модифікований бітум, який є неоднорідним. Варто відзначити, що додавання новолачної смоли призводить до кращого ефекту у порівнянні із резольною. Тому можна зробити висновок, що як полімерний додаток до дистиляційних бітумів доцільно використовувати новолачну смолу одержану із КВС процесу високотемпературного коксування кам'яного вугілля. Одержані результати відрізняються від наведених у літературі, які рекомендують використовувати ФФС резольного типу, а не новолачного для модифікування бітумів (**Çubuk та інші, 2014; Gupta та Chopra, 2019; Saha та Suman, 2017**).

Для підтвердження доцільності використання ФФС-КВС-Н1, як модифікатора дорожніх бітумів, проведено модифікування окисненого бітуму (БО1). Дані з табл. 3.3 показують, що введення у склад бітуму ФФС-КВС-Н1, одержаної з фенольної фракції КВС, у кількості 1,0 % мас. на бітум призводить до збільшення ТР з 46 до 48 °С, у кількості 2,5 – з 46 до 49 °С, П25 зменшується з 70 до 68 дмм при вмісті модифікатора 1,0 % мас., та з 70 до 60 дмм – при вмісті модифікатора 2,5 % мас. Слід також відзначити, що в процесі модифікування окисненого бітуму (БО1)

суттєво зростають адгезійні властивості (зчеплюваність з поверхнею скла із 33 до 87-94 %, зчеплюваність з поверхнею щебеню – із 3,0 до 5,0 балів).

Таблиця 3.3 – Фізико-механічні властивості бітумів (дистиляційного та окисненого), модифікованих смолами новолачного та резольного типів

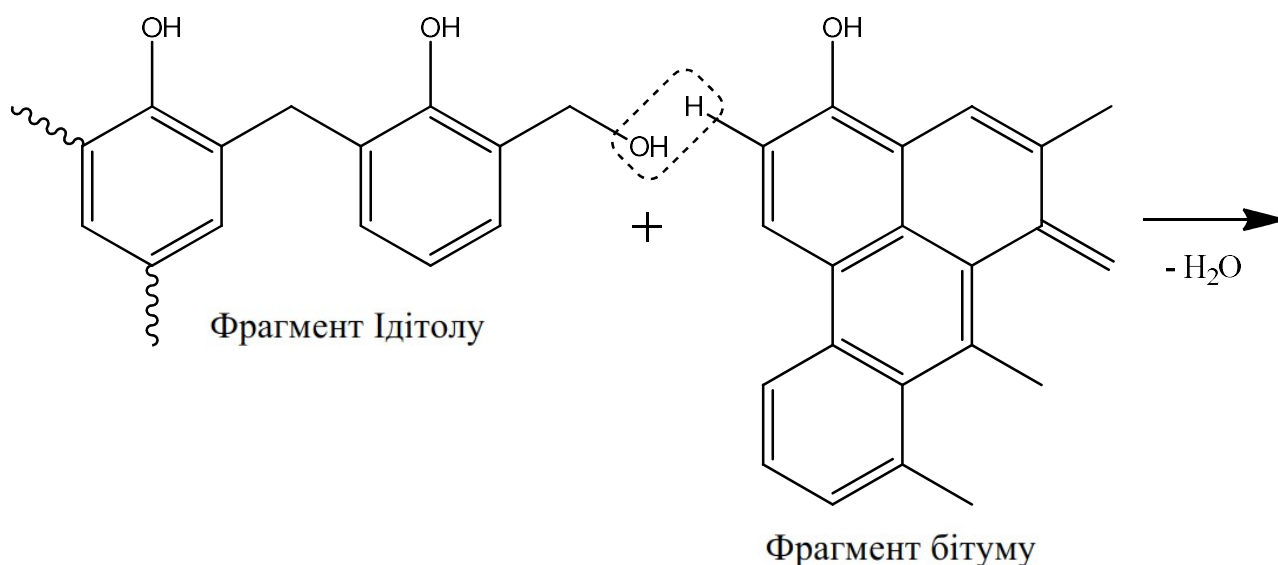
Показник	БД1	БО1	БПС							
Умови модифікування										
Бітум	–	–	БД1				БО1			
Модифікатор	–	–	ФФС-КВС-Н1	ФФС-КВС-Р	ФФС-КВС-Н1	Ідітол				
Витрата модифікатора, % мас. на бітум	–		2,5				1,0	2,5	1,0	2,5
Температура модифікування, °С	–	–	110	190	110	190	190			
Тривалість модифікування, хв.	–	–	60							
Фізико-механічні властивості бітумів										
Пенетрація за температури 25 °С (П25), дмм	80	70	78	75	–	79	68	60	50	54
Температура розм'якшення (ТР), °С	43,0	46,0	44,4	46,0	–	44,6	48,2	49,0	55,0	54,6
Дуктильність за 25 °С (Д25), см	> 100	63	> 100	> 100	–	> 100	58	25	52	45
Зчеплюваність з поверхнею скла, %	60	33	83	82	–	70	87	94	90	87
Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	3,0	3,0	5,0	5,0	–	4,5	5,0	5,0	5,0	5,0
*Однорідність (візуально)	(+)	(+)	(+)	(+)	(–)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)

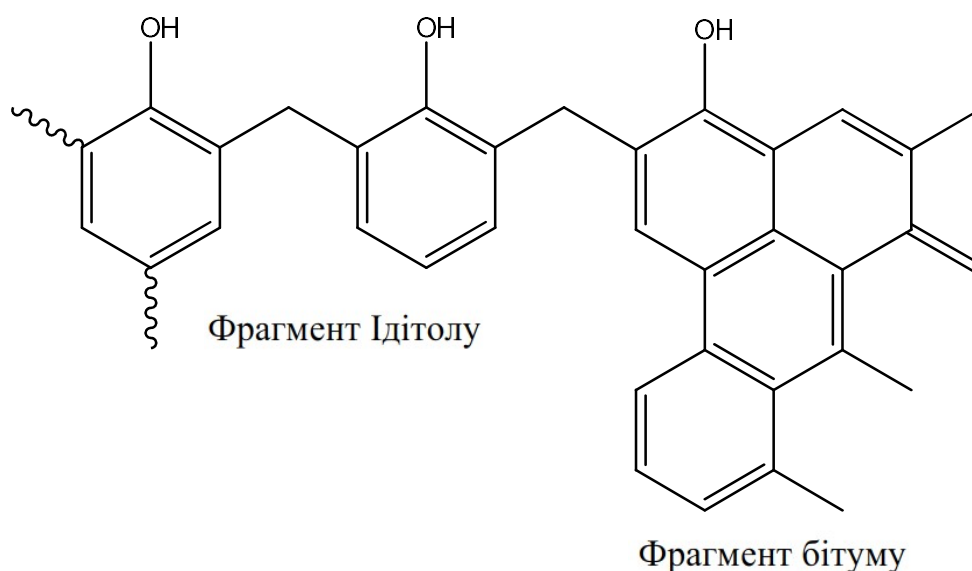
*БПС через неоднорідність (встановлено візуально) не аналізували за іншим показниками.

Модифікування бітуму промисловою ФФС новолачного типу (Ідітол), яка одержана з чистого фенолу, у кількості 1,0 % мас. на бітум призводить до збільшення ТР з 46,0 до 55,0 °С, у кількості 2,5 % мас. – з 46,0 до 54,6 °С, П25 зменшується з 70 до 50 дмм при вмісті Ідітолу 1,0 % мас., та з 70 до 54 дмм – у кількості 2,5 % мас.

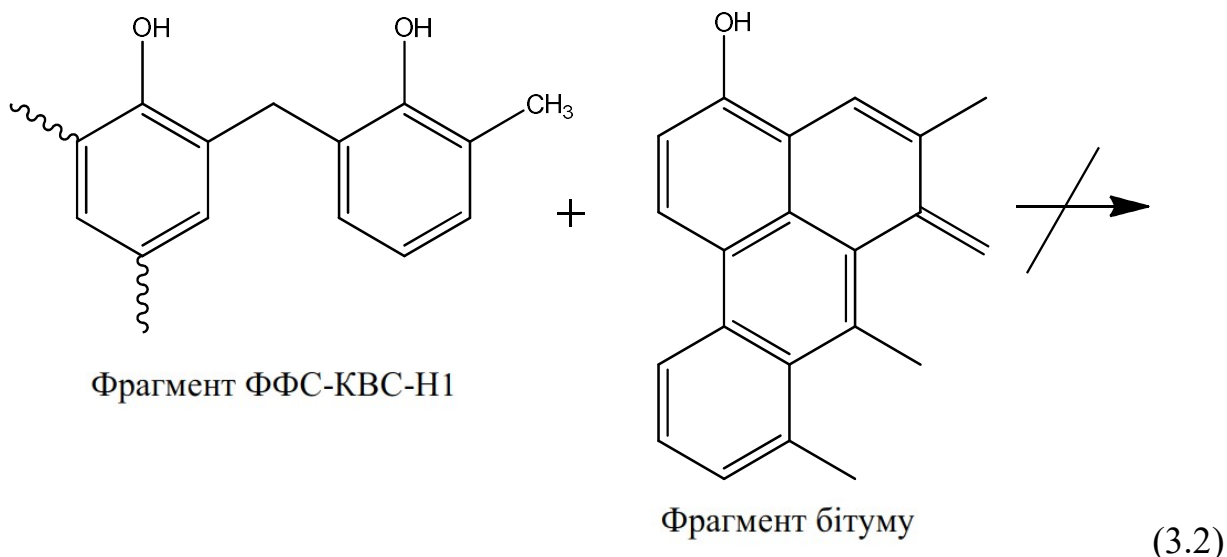
Отже, при використанні Ідітолу, у порівнянні з ФФС-КВС-Н1, спостерігається більш інтенсивніше збільшення теплостійкості та зменшення пластичності одержаної БПС (зміна ТР для ФФС-КВС-Н1 – 3-4 °С, Ідітол – 8-9 °С).

Ідітол негомогенний з бітумом за 110 °С та різко збільшує ТР при змішуванні за 190 °С. Варто зазначити, що ТР суміші БО1/Ідітол суттєво відрізняється від цього показника, розрахованого за правилом адитивності. Усе це вказує на те, що при додаванні Ідітолу, проходить хімічне модифікування окисненого бітуму, а при ФФС-КВС-Н1, очевидно, – цей фактор менше впливає, тобто проходить більше процес фізичного перемішування. Оскільки, як правило, бітуми проявляють слабокислотні властивості, це означає, що взаємодія бітуму із ФФС проходить в основному по орто- та пара- положенню по відношенню до гідроксильної групи де міститься реакційноздатна метилольна група ($-\text{CH}_2-\text{OH}$). Тобто у процесі модифікування бітумів ФФС продовжується поліконденсація з утворенням смол новолачного типу (рівняння 3.1).

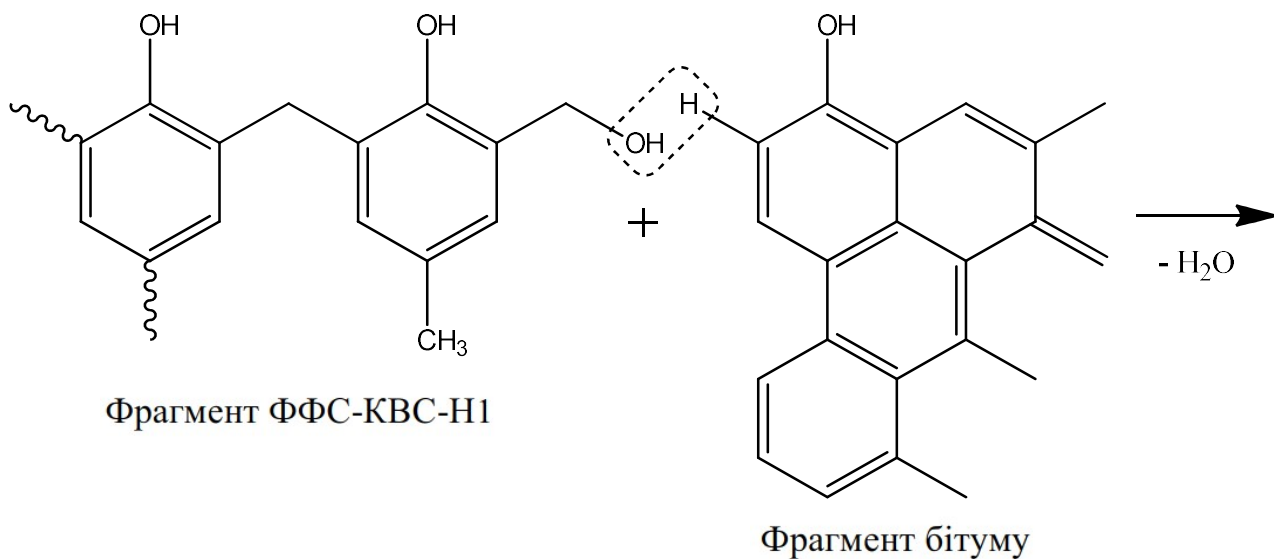


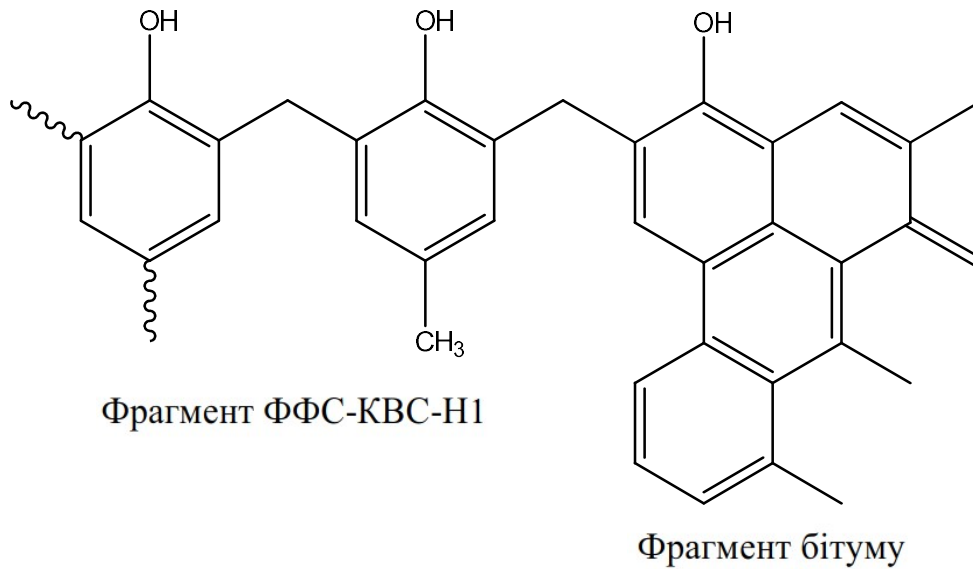


Наявність крезолів (особливо орто- та мета-ізомерів) та інших компонентів фенольної фракції у ФФС-КВС-Н, зменшує реакційну здатність цієї смоли. Вміст орто-крезолу у СФ-ШФФ, що є сировиною процесу одержання модифікатора – поліконденсації, становить 14,913 % мас., мета- та пара-крезолу разом – 37,914 % мас. Тобто практично наполовину сировина для одержання даного типу модифікатора складається із крезолів. Менша реакційна здатність новолачних ФФС, одержаних з такої сировини, зумовлена тим, що потенційно активні положення у структурі таких смол заблоковані метильними замісниками ($-\text{CH}_3$). Наявність такого замісника у структурі ФФС-КВС-Н зменшує кількість активних центрів метилільних ($-\text{CH}_2-\text{OH}$), які здатні реагувати із бітумом (рівняння 3.2). Також наявність метильних замісників у структурі ФФС-КВС-Н створює стеричні перешкоди, які теж зменшують імовірність взаємодії даної смоли із бітумом.



Однак, на нашу думку, ФФС-КВС-Н взаємодіє із бітумом, оскільки у СФ-ШФФ, які є сировиною одержання модифікатора, міститься велика кількість фенолу (33,551 % мас.; табл. 2.4), фрагменти якого у смолі є більш реакційноздатні по відношенню до бітуму. Окрім того, фрагменти крезолів також можуть взаємодіяти з бітумом (рівняння 3.3).





(3.3)

Модифікування бітуму ФФС-КВС-Н1 та Ідітолу приводить до збільшення зчеплюваності одержаних БПС з поверхнею скла та щебеню (табл. 3.3). Збільшується зчеплюваність з поверхнею скла (для ФФС-КВС-Н1 – з 33 до 87 %; для Ідітолу – з 33 до 90 %; табл. 3.3) та зчеплюваність з поверхнею щебеню (для ФФС-КВС-Н1 – з 3 до 5 балів; для Ідітолу – з 3 до 5 балів; табл. 3.3). Це свідчить про те, що ФФС-КВС-Н1 та Ідітол можна використовувати також як адгезійні добавки для дорожніх нафтових бітумів.

Отже, враховуючи вищесказане можна зробити висновок, що для покращення теплостійкості в'язучих матеріалів (для збільшення температури розм'якшення і в'язкості) варто використовувати ФФС новолачного типу, які синтезовані з чистого фенолу (наприклад Ідітол). При цьому додатково необхідно використовувати пластифікуючі добавки. Якщо використовувати ФФС-КВС-Н, як адгезійні добавки до бітумів, то наявність крезолу у структурі смоли не впливає негативно на зчеплюваність бітуму з мінеральними матеріалами.

Отже, ФФС-КВС-Н доцільно використовувати як адгезив до дорожніх в'язучих матеріалів. Не можна виключати можливості використання у більших кількостях як модифікатора для отримання БПС.

Для встановлення хімічної структури як самої смоли ФФС-КВС-Н1, так і БПС за її участю (з різним вмістом модифікатора), були проведені їх FTIR-дослідження. Одержані результати наведені на рис. 3.3-3.4 та у табл. 3.4-3.5.

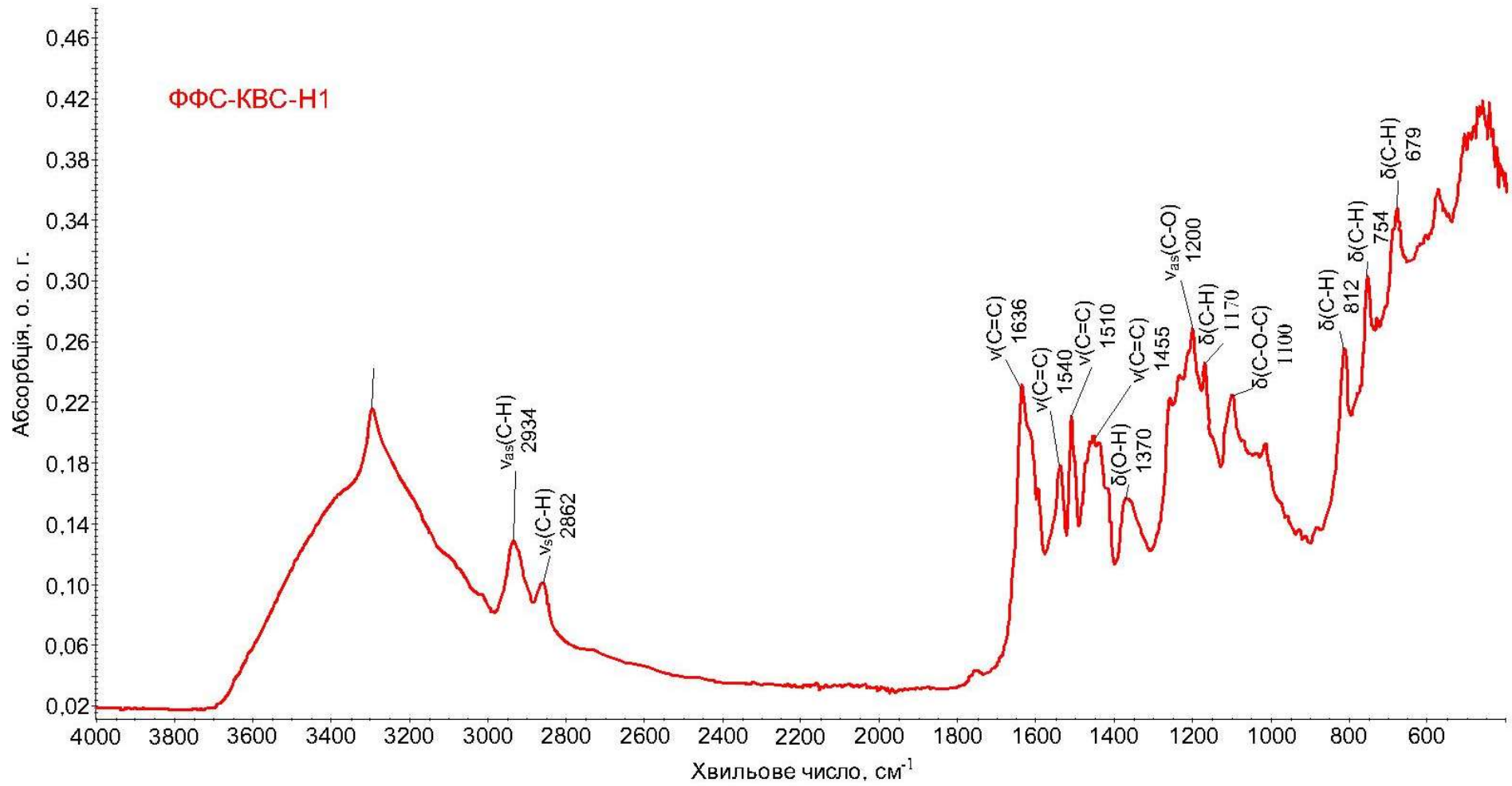


Рисунок 3.3 – FTIR-спектр ФФС-КВС-Н1

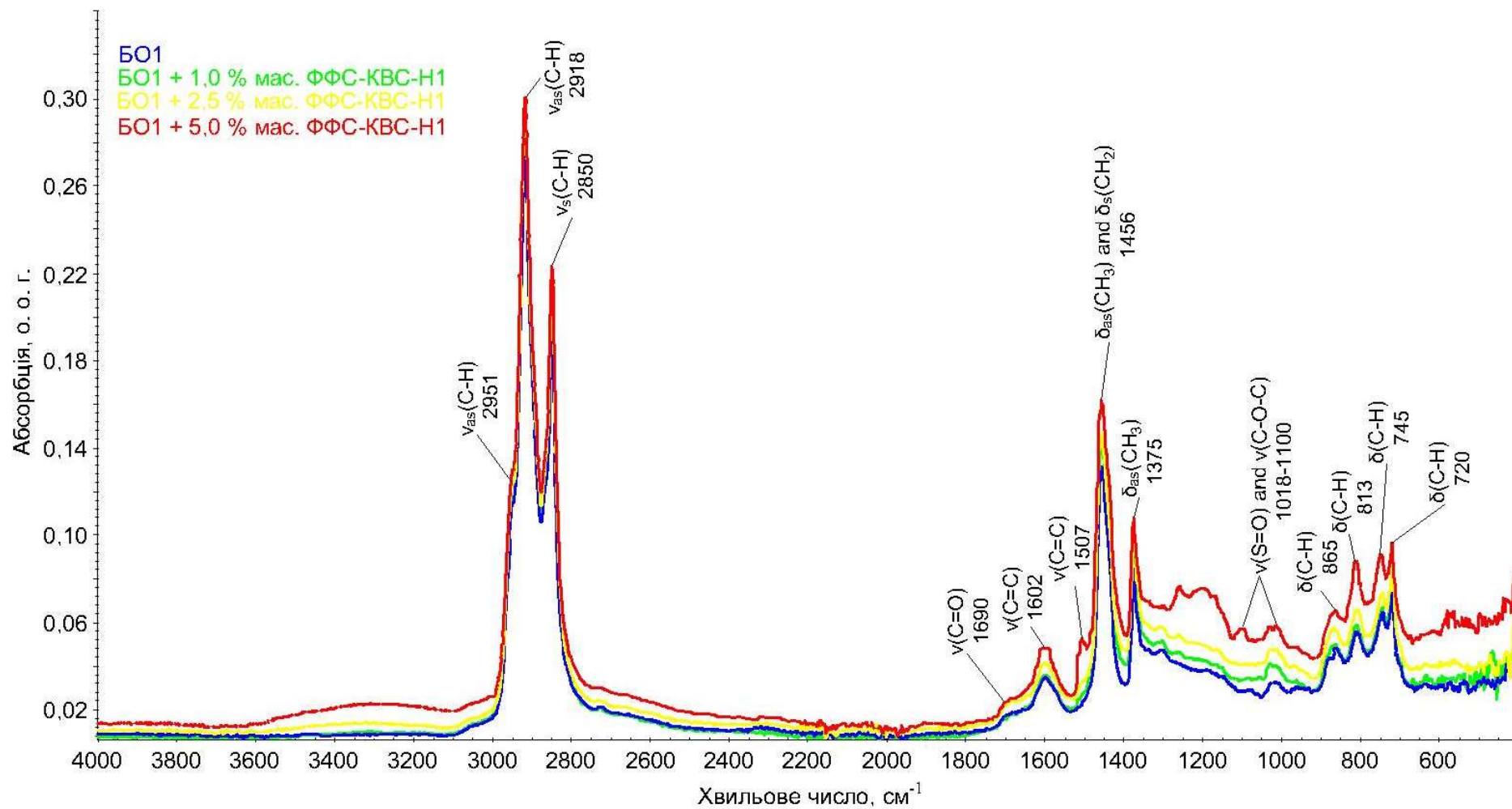


Рисунок 3.4 – FTIR-спектри БО1, модифікованого різною кількістю ФФС-КВС-Н1

Таблиця 3.4 – Характеристика смуг поглинання FTIR-спектру ФФС-КВС-Н1

к, см ⁻¹	А, о.о.г.	Структурний фрагмент молекули	Група атомів та тип коливань
1	2	3	4
3296	0,197	Ar-OH	ν (O-H)
2934	0,110	-CH ₂ -	ν (C-H) асиметричні
2862	0,082	-CH ₂ -	ν (C-H) симетричні
1636	0,213	Ar	ν (C=C) в бензольному кільці
1540	0,160	Ar	ν (C=C) в бензольному кільці
1510	0,193	Ar	ν (C=C) в бензольному кільці
1455	0,179	Ar	ν (C=C) в бензольному кільці
1370	0,138	Ar-OH	δ (O-H) фенольні в площині ароматичного кільця
1200	0,250	Ar-O-	ν (C-O) фенольні асиметричні в площині ароматичного кільця
1170	0,228	Ar (-CH=CH-)	δ (C-H) в площині ароматичного кільця
1100	0,206	-CH ₂ -O-CH ₂ -	ν (C-O-C) в диметилен-етерних групах
812	0,237	Ar (-CH=CH-)	δ (C-H) поза площиною ароматичного кільця (найбільш характерні за присутності алкільних замісників)
754	0,284	Ar (-CH=CH-)	δ (C-H) поза площиною ароматичного кільця (найбільш характерні за присутності алкільних замісників)
679	0,330	Ar (-CH=CH-)	δ (C-H) поза площиною ароматичного кільця (найбільш характерні за присутності алкільних замісників)

Таблиця 3.5 – Характеристика смуг поглинання FTIR-спектрів БО1 та БО1, модифікованого різною кількістю ФФС-КВС-Н1

Зразок								Структурний фрагмент молекули	Група атомів та тип їх коливань
БО1		БО1 + 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н1		БО1 + 2,5 % мас. ФФС-КВС-Н1		БО1 + 5,0 % мас. ФФС-КВС-Н1			
к, см ⁻¹	А, о.о.г.	к, см ⁻¹	А, о.о.г.	к, см ⁻¹	А, о.о.г.	к, см ⁻¹	А, о.о.г.		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2951	0,106	2951	0,116	2951	0,113	2951	0,116	CH ₃	ν (C–H) асиметричні
2918	0,273	2919	0,293	2919	0,287	2918	0,287	–CH ₂ –	ν (C–H) асиметричні
2850	0,199	2850	0,211	2850	0,209	2850	0,210	CH ₃ та CH ₂	ν (C–H) симетричні
1690	0,010	1690	0,010	1690	0,013	1690	0,012	C=O	ν (C=O)
1602	0,027	1601	0,028	1602	0,031	1602	0,035	Ar	ν (C=C) ароматичного циклу
1507	0,014	1508	0,019	1508	0,022	1508	0,041	Ar	ν (C=C) ароматичного циклу
1456	0,123	1456	0,134	1456	0,136	1456	0,149	CH ₃ та CH ₂	δ (CH ₃) (асиметричні) δ (CH ₂) (симетричні)
1375	0,076	1376	0,086	1376	0,089	1376	0,094	CH ₃	δ (CH ₃) (симетричні)
1018–1100	0,024	1018–1100	0,033	1018–1100	0,037	1018–1100	0,044	S=O та –CH ₂ – O–CH ₂ –	ν (сульфоксидна група S=O); ν (C–O–C) в диметилен-етерних групах

Продовження таблиці 3.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
880	0,035	880	0,039	880	0,042	880	0,049	Ar	δ (C–H) в ароматичному циклі
865	0,040	865	0,042	865	0,046	865	0,051	Ar (–CH=CH–)	δ (C–H) поза площиною ароматичного кільця (найбільш характерні за присутності алкільних замісників)
813	0,048	812	0,051	813	0,056	814	0,075	Ar (–CH=CH–)	δ (C–H) поза площиною ароматичного кільця (найбільш характерні за присутності алкільних замісників)
745	0,056	745	0,059	745	0,063	749	0,076	Ar (–CH=CH–)	δ (C–H) поза площиною ароматичного кільця (найбільш характерні за присутності алкільних замісників)
720	0,066	720	0,070	720	0,074	720	0,084	Ar (–CH=CH–)	δ (C–H) поза площиною ароматичного кільця (найбільш характерні за присутності алкільних замісників)

Із табл. 3.4, у ФФС-КВС-Н1 присутні всі групи, характерні для ФФС: Ar–ОН, –СН₂–, Ar–О–, С–Н і С=C у аренах. Присутність груп С–О–С вказує на те, що частина смол «зшивається», утворюючи етери. При додаванні ФФС-КВС-Н1 у бітуми збільшується смуга при 1018 см⁻¹, яка була віднесена нами до сульфоксидів, що, зазвичай, присутні у бітумах. Очевидно, що це відбувається внаслідок збільшення вмісту С–О–С (смуга поглинання С–О–С перекривається з смугою сульфоксидів).

Також у ФФС-КВС-Н1 присутні ароматичні структури, характерні для моно- та дизаміщених аренів.

Із табл. 3.4 та 3.5 видно, що смуга поглинання з максимумом близько 1510 см⁻¹, яка присутня у смолі та БПС (особливо за вмісту ФФС-КВС-Н1 – 5 % мас.) і була віднесена до валентних коливань зв'язків С=C аренів, практично відсутня в FTIR-спектрі ОБ1, що пояснюється зсувом поглинання С=C зв'язків у різних ароматичних системах – бензолне кільце для ФФС-КВС-Н1 і поліароматичні системи для бітуму.

На рис. 3.5 зображено порівняння абсорбції в максимумах смуг поглинання, та з даних табл. 3.5 видно, що ці величини поглинання є достатньо близькими для вихідного (ОБ) та модифікованих бітумів.

За вмісту ФФС-КВС-Н1 1,0 % мас. на бітум збільшується вміст структур, характерних для алканів (смуги поглинання 2951-2850 см⁻¹). Це може відбуватися внаслідок внесення частини алканових структур із ФФС (смуги поглинання у чистій ФФС-КВС-Н1 за 2934-2862 см⁻¹, рис. 3.3), так і внаслідок незначної зміни колоїдної структури бітуму при додаванні до нього перших порцій ФФС-КВС-Н1.

При подальшому збільшенні кількості ФФС-КВС-Н1 у бітумі відбувається майже непомітне зменшення інтенсивності смуг поглинання при 2951-2850 см⁻¹. Можна припустити, що за вмісту понад 1 % мас., ФФС-КВС-Н1 частково починають утворювати власну колоїдну структуру, зв'язуючи при цьому оливи.

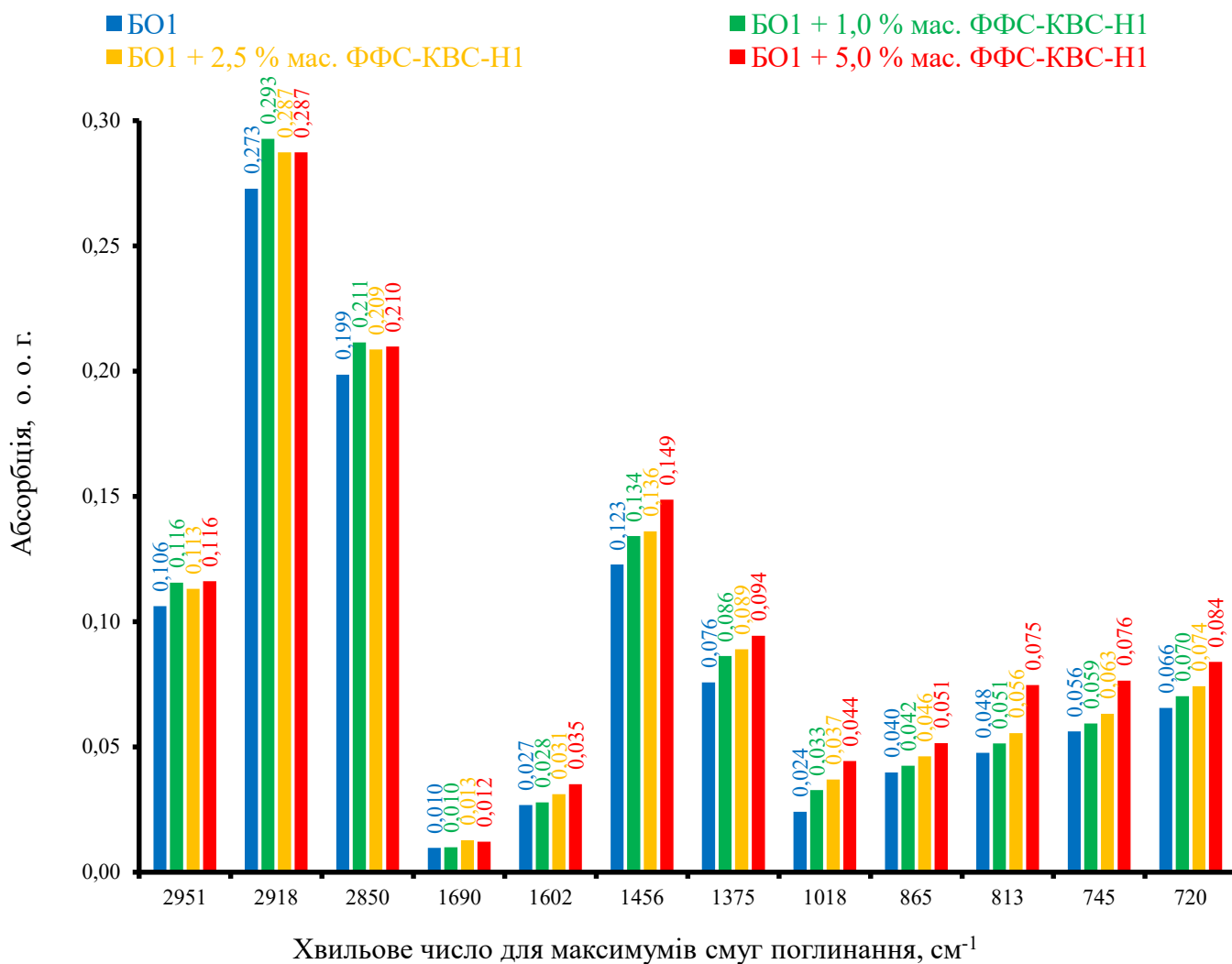


Рисунок 3.5 – Абсорбція в максимумах смуг поглинання, які присутні в FTIR-спектрах БО1 та БО1, модифікованого різною кількістю ФФС-КВС-Н

Разом з тим, спостерігається певне систематичне зростання інтенсивності для смуг з максимумами при 1690, 1602, 1456, 1375, 1018, 865, 745 та 720 см⁻¹ збільшення вмісту ФФС-КВС-Н1 в бітумі, що можна пояснити суттєвим зростанням фонового поглинання в ділянці 400-1800 см⁻¹, особливо для бітуму, з вмістом 5 % мас. ФФС-КВС-Н1. Іншими словами, відбувається чітке збільшення кількості груп, характерних для ФФС-КВС-Н1, яке може спостерігатися тільки у випадку, коли одна речовина (ФФС-КВС-Н1) розчиняється/змішується з іншими (ОБ1).

Для кількісної оцінки вмісту ФФС-КВС-Н1 розраховували площі смуг поглинання, характерних для функційних груп ФФС-КВС-Н1 (там, де

спостерігається суттєва різниця в FTIR-спектрах між вихідним та модифікованим бітумом).

Для кількісної оцінки вмісту ФФС-КВС-Н1 досліджено дві ділянки FTIR-спектрів, які відносяться до валентних коливань:

- 1) С–О зв'язків – $1350\text{-}1230\text{ см}^{-1}$ (рис. 3.6);
- 2) О–Н зв'язків – $4000\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ (рис. 3.7).

Окрім того, на рис. 3.6 та 3.7 зображено проведення базових ліній і меж інтегрування для смуг поглинання в межах $1280\text{-}1245\text{ см}^{-1}$ та $3600\text{-}3100\text{ см}^{-1}$. Площі під смугами поглинання ІЧ-випромінювання, які обмежені відповідною базовою лінією та контуром смуги поглинання, визначали інтегруванням за методом трапецій.

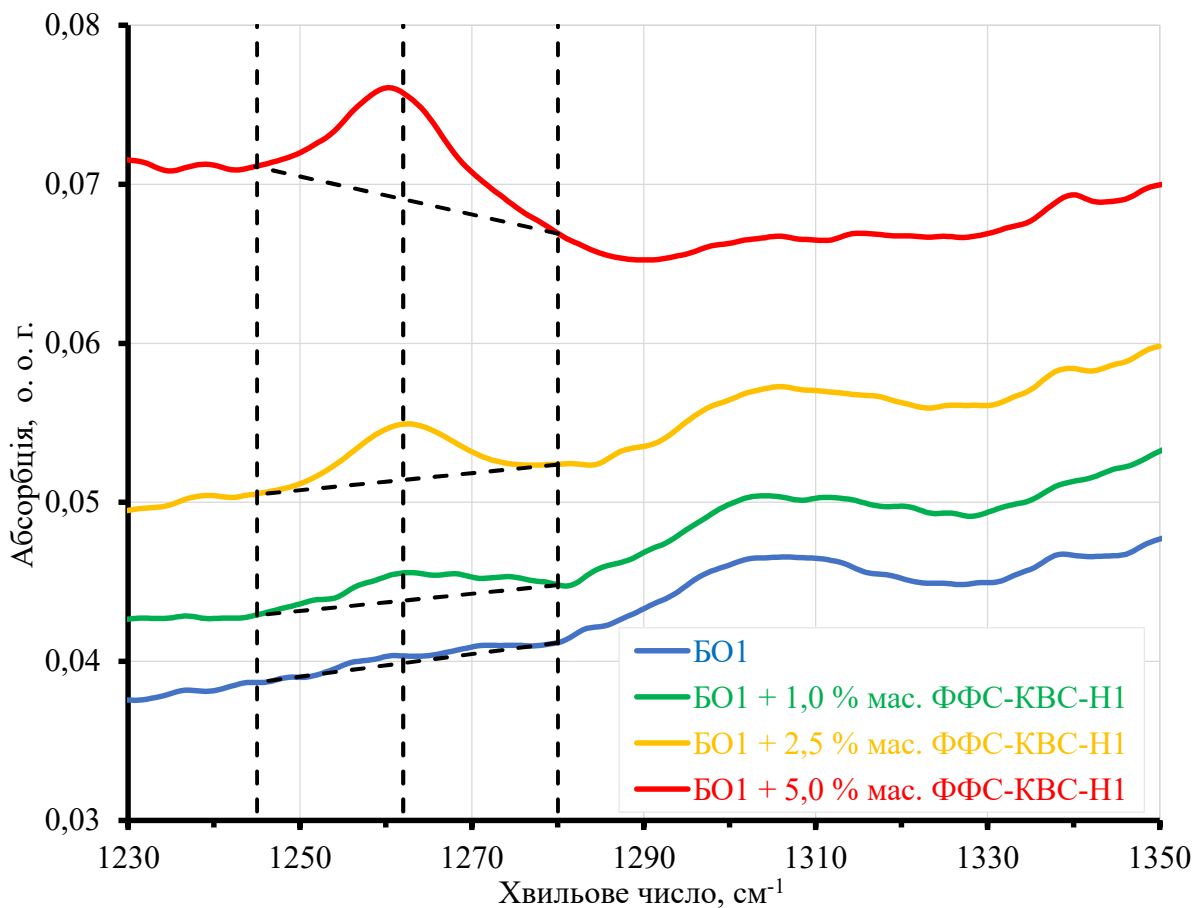


Рисунок 3.6 – Смуги поглинання за $1280\text{-}1245\text{ см}^{-1}$

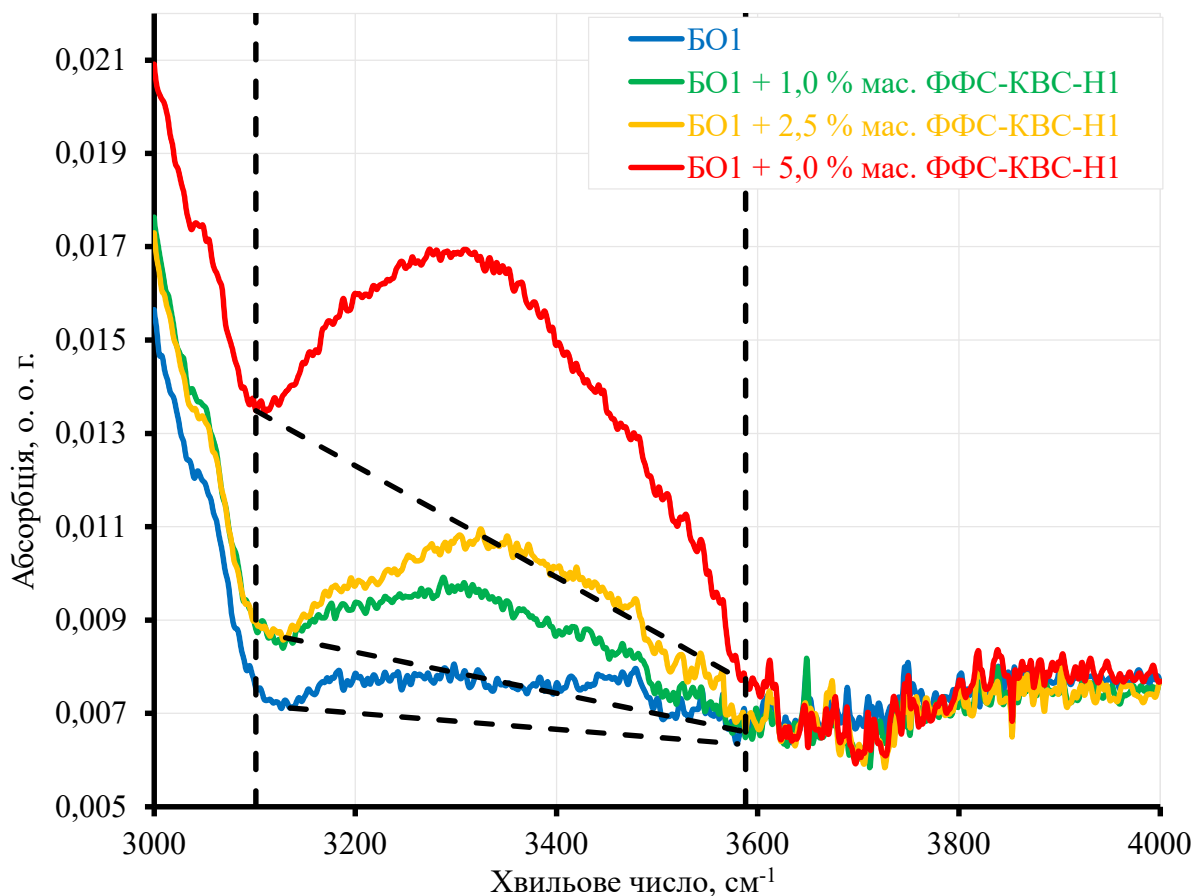


Рисунок 3.7 – Смуги поглинання за 4000-3000 cm^{-1}

Розрахунки площ вказаних вище смуг поглинання FTIR-спектрів подано у табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Площі під смугами поглинання ІЧ-випромінювання в залежності від кількості ФФС-КВС-Н1 у бітумі

Межа смуги поглинання, cm^{-1}	Площа смуги за кількості ФФС-КВС-Н1 у бітумі, % мас. на бітум			
	0	1,0	2,5	5,0
3600-3100	0,102	0,498	0,866	1,804
1280-1245	0,008	0,032	0,049	0,109

Згідно отриманих даних можна стверджувати, що спостерігається збільшення величини цих площ пропорційно збільшенню вмісту ФФС-КВС-Н1 у складі бітуму

(ОБ1). Тобто, FTIR-спектри можна використовувати для кількісної оцінки кількості ФФС у модифікованих бітумах.

3.1.2 Вибір сировини одержання модифікатора бітумів

Вище було розглянуто вплив природи каталізатора на процес поліконденсації СФ-КВС з формальдегідом та встановлено, що найбільш ефективним каталізатором є концентрована хлоридна кислота. Застосування кислоти (HCl), як каталізатора, у порівнянні із лугом (NaOH), дає можливість збільшити вихід ФФС-КВС.

Наступним було проведено вибір оптимальної сировини для синтезу термореактивного модифікатора (ФФС-КВС-Н) бітумів. Із метою, розділення фенолу та крезолів було здійснено розділення методом перегонки ШФФ на дві фракції (рис. 3.2):

- 1) ФФ (пк - 185 °С);
- 2) КФ (185 °С - кк).

У зв'язку з цим, у даному підрозділі наведені результати одержання ФФС-КВС-Н із різної сировини, а саме ШФФ, ФФ і КФ та виділених із них СФ (СФ-ШФФ, СФ-ФФ і СФ-КФ).

Фіксовані значення технологічних параметрів синтезу ФФС-КВС-Н із різної сировини подано у табл. 3.7.

Таблиця 3.7 – Технологічні параметри синтезу ФФС-КВС-Н із різної сировини

№ з/п	Чинники керування процесом	Значення
1	Мольне співвідношення СФ / формальдегід	1,42
2	Масове співвідношення СФ / формалін	1,78
3	Кількість каталізатора (концентрована HCl), % мас. на СФ	1,0 (конц. HCl)
4	Температура процесу, °С	100
5	Тривалість процесу, хв.	60

Матеріальні баланси одержання ФФС-КВС-Н із різної сировини наведені у табл. 3.8 та рис. 3.8.

Таблиця 3.8 – Матеріальні баланси одержання ФФС-КВС-Н із різної сировини

№ з/п	Компонент	ФФС-КВС-Н2	ФФС-КВС-Н1	ФФС-КВС-Н3	ФФС-КВС-Н4	ФФС-КВС-Н5	ФФС-КВС-Н6
1	2	3	4	5	6	7	8
Завантажено							
1	Вихідна сировина	ШФФ	СФ-ШФФ	ФФ	СФ-ФФ	КФ	СФ-КФ
	г	100,0	32,3	50,6	16,2	46,8	16,4
	% мас. на завантаження	84,4	63,6	84,5	63,6	83,3	63,6
	% мас. на прямогонну фракцію	100,0	32,3	100,0	32,0	100,0	35,1
	% мас. на СФ	309,6	100,0	312,5	100,0	284,9	100,0
	% мас. на ШФФ	100,0	32,3	50,6	16,2	46,8	16,4
2	Формалін						
	г	18,1	18,1	9,1	9,1	9,2	9,2
	% мас. на завантаження	15,3	35,7	15,2	35,7	16,4	35,7
	% мас. на прямогонну фракцію	18,1	18,1	18,0	18,0	19,7	19,7
	% мас. на СФ	56,2	56,2	56,2	56,2	56,2	56,2
	% мас. на ШФФ	18,1	18,1	9,1	9,1	9,2	9,2
2.1	в тому числі формальдегід						
	г	6,7	6,7	3,4	3,4	3,4	3,4
	% мас. на завантаження	5,7	13,2	5,6	13,2	6,1	13,2
	% мас. на прямогонну фракцію	6,7	6,7	6,7	6,7	7,3	7,3
	% мас. на СФ	20,8	20,8	20,8	20,8	20,8	20,8
	% мас. на ШФФ	6,7	6,7	3,4	3,4	3,4	3,4
3	НСІ конц.						
	г	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
	% мас. на завантаження	0,3	0,6	0,3	0,6	0,3	0,6

Продовження таблиці 3.8

1	2	3	4	5	6	7	8
	% мас. на прямогонну фракцію	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4
	% мас. на СФ	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	% мас. на ШФФ	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
	Всього, г	118,5	50,8	59,9	25,5	56,2	25,8
Одержано							
1	Смола	ФФС-КВС-Н2	ФФС-КВС-Н1	ФФС-КВС-Н3	ФФС-КВС-Н4	ФФС-КВС-Н5	ФФС-КВС-Н6
	г	18,20	29,65	8,20	13,20	9,03	14,39
	% мас. на завантаження	18,2	29,7	8,2	13,2	9,0	14,4
	% мас. на прямогонну фракцію	15,4	58,4	13,7	51,9	16,1	55,7
	% мас. на СФ	18,2	29,7	16,2	26,1	19,3	30,7
	% мас. на ШФФ	56,3	91,8	50,6	81,5	55,0	87,6
2	Вода та непрореаговані компоненти						
	г	100,3	21,1	51,7	12,3	47,2	11,4
	% мас. на завантаження	84,6	41,6	86,3	48,1	83,9	44,2
	% мас. на прямогонну фракцію	100,3	21,1	102,1	24,2	100,7	24,4
	% мас. на СФ	310,4	65,3	319,0	75,7	287,0	69,5
	% мас. на ШФФ	100,3	21,1	51,7	12,3	47,2	11,4
	Всього, г	118,5	50,8	59,9	25,5	56,2	25,8

Примітка. Позначення смол згідно рис. 3.1. Методика розрахунку згідно підрозд. 2.4.1.

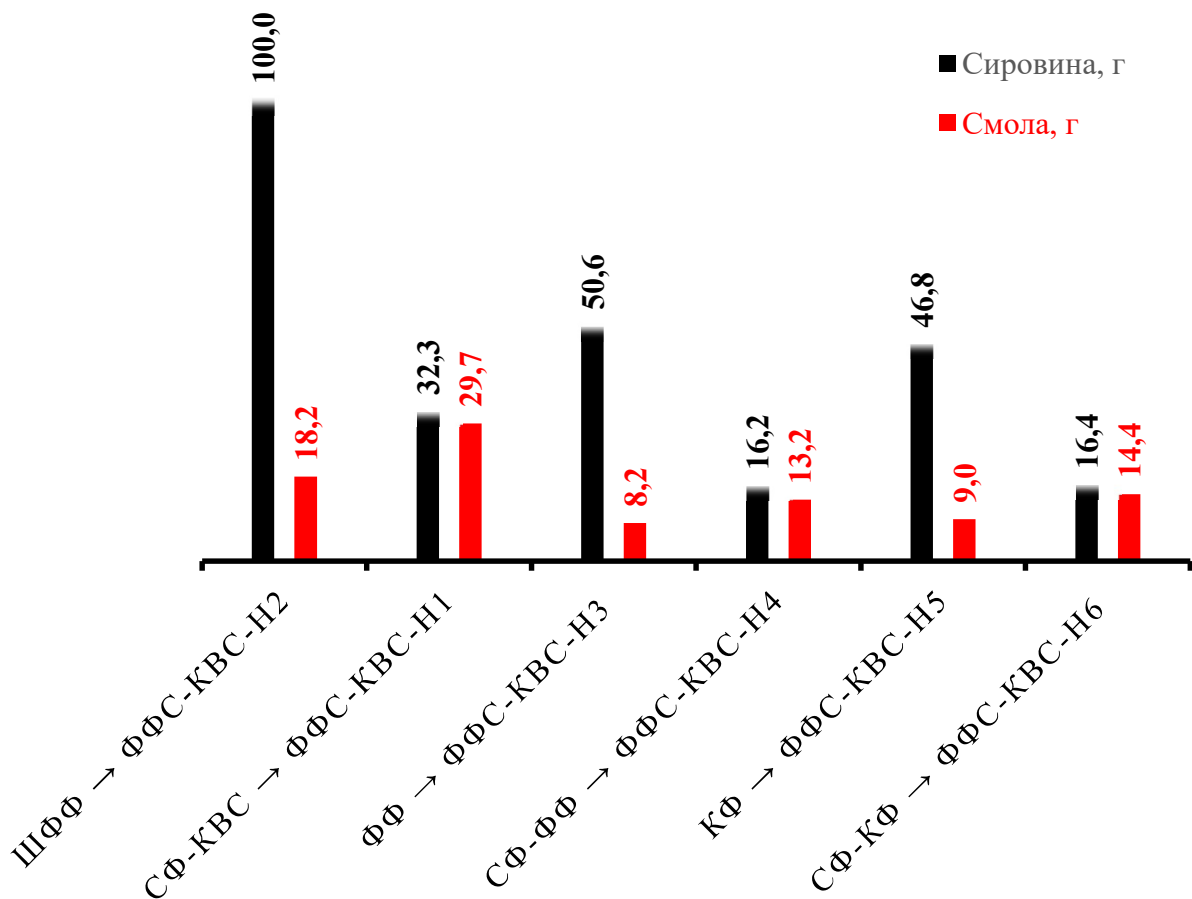


Рисунок 3.8 – Матеріальний баланс (у г) одержання ФФС-КВС-Н із різної сировини

Маса завантаження реактора при синтезі ФФС-КВС-Н вибиралася згідно схеми розділення ШФФ на вузькі фракції та наступного виділення із них СФ (рис. 3.9).

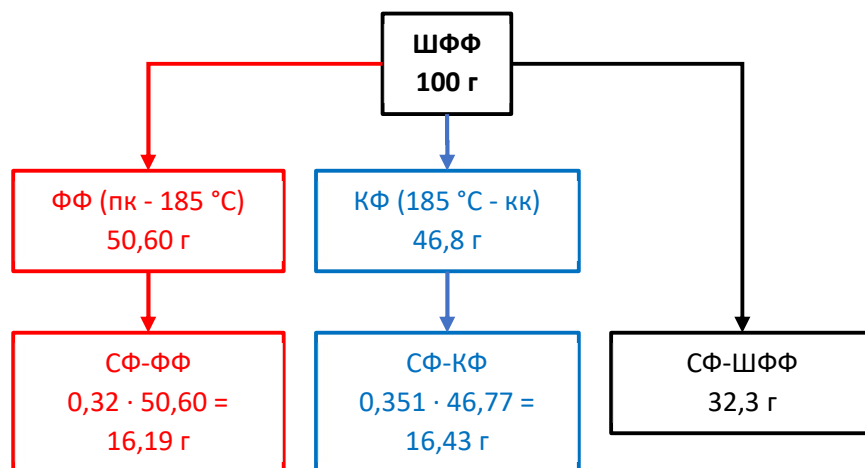


Рисунок 3.9 – Розрахунок завантаження реактора при синтезі ФФС-КВС-Н

Результати, наведені у табл. 3.8, показують, що використання в процесі синтезу концентрованих фенолів (СФ), дозволяє збільшити вихід як на завантаження реактора (майже у 4 рази: 51,9-58,4 проти 13,7-16,1 % мас.), так і на вихідну фракцію

(майже удвічі: 26,1-30,8 проти 16,2-18,2 % мас.). Тому найдоцільніше для одержання ефективного модифікатора дорожніх бітумів використовувати, як сировину синтезу «сирий» фенол (СФ), а не дистилятні фракції (ШФФ, ФФ і КФ). Аналіз складів ШФФ і СФ-ШФФ (табл. 2.4), визначених хроматографічним методом показав, що у ШФФ містяться 41,729 % мас. фенолу та крезолів (орто-, мета- та пара-ізомерів), а у СФ-ШФФ – 86,378 % мас. Тобто в процесі вилучення СФ із ШФФ за допомогою водного розчину гідроксиду натрію вдалося збільшити концентрацію фенолів більш ніж у двічі. Якщо порівнювати вміст фенолів між собою, як у ШФФ так і СФ-ШФФ, то він складається приблизно з 1/3 фенолу та 2/3 крезолів, відповідно і смоли складаються із такого співвідношення фенол/крезоли.

Також, якщо керуючись даними матеріального балансу слід відзначити, що недоцільно розділяти ШФФ на дві вузькі фракції (ФФ і КФ). Оскільки сумарний вихід смоли (рис. 3.8) ФФС-КВС-Н4 і ФФС-КВС-Н6 ($13,20 + 14,39 = 27,59$ % мас.) є меншим ніж ФФС-КВС-Н1 (29,65 % мас.).

Одержаними вище смолами новолачного типу (ФФС-КВС-Н) із різної сировини проведено модифікування нафтових бітумів. Технологічні параметри модифікування та фізико-механічні властивості одержаних БПС подані у табл. 3.9.

Таблиця 3.9 – Вплив сировини синтезу термореактивної смоли на фізико-механічні властивості одержаних БПС

Показник	БД1	БПС					
1	2	3					
Технологічні параметри модифікування							
Бітум	–	БД1					
Модифікатор	–	ФФС- КВС-Н2	ФФС- КВС-Н1	ФФС- КВС-Н3	ФФС- КВС-Н4	ФФС- КВС-Н5	ФФС- КВС-Н6
Сировина одержання модифікатора		ШФФ	СФ- ШФФ	ФФ	СФ-ФФ	КФ	СФ-КФ

Продовження таблиці 3.9

1	2		3				
Витрата модифікатора, % мас. на бітуму	–		2,5				
Температура, °С	–		190				
Тривалість, хв.	–		60				
Фізико-механічні властивості бітумів							
Пенетрація за температури 25 °С (П25), дмм	80	75	65	75	62	74	70
Температура розм'якшення (ТР), °С	43,0	44,4	46,0	46,2	47,4	45,2	46,0
Дуктильність за 25 °С (Д25), см	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100
Зчеплюваність з поверхнею скла, %	60	87	94	82	88	95	96
Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	3,0	5,0	5,0	4,5	5,0	5,0	5,0
Однорідність (візуально)	(+)						

Результати подані у табл. 3.9 показують, що тип сировини практично не впливає на основні експлуатаційні властивості бітумів, окрім зчеплюваності з поверхнею скла та щебеню. Враховуючи, що найбільший вихід смоли спостерігається у випадку використання СФ-ШФФ, тому в подальших дослідженнях використовували саме цей тип сировини для одержання модифікатора бітумів.

3.2 Вплив технологічних параметрів на процес синтезу модифікатора бітумів

Отже, з отриманих результатів описаних вище встановлено, що:

- 1) найкращим модифікатором бітумів є ФФС новолачного типу (ФФЧ-КВС-Н);
- 2) як сировину синтезу модифікатора доцільно використовувати вилучений із ШФФ «сирий» фенол (СФ-ШФФ).

Надалі проведено вивчення впливу основних технологічних параметрів на процес одержання ФФС-КВС-Н, а саме: співвідношення сировини (СФ-ШФФ) до формаліну, кількості кислотного каталізатора, температури та тривалості.

3.2.1 Вплив масового співвідношення «сирого» фенолу до формаліну на процес одержання модифікатора бітумів

Вплив масового співвідношення сировини (СФ-ШФФ) до формаліну вивчався за технологічних параметрів синтезу ФФС-КВС-Н, наведених у табл. 3.10.

Таблиця 3.10 – Технологічні параметри синтезу ФФС-КВС-Н при вивченні впливу співвідношення СФ-ШФФ / формалін

Чинник	Значення
Кількість каталізатора (концентрована НСІ), % мас. на СФ-ШФФ	3,0
Температура, °С	100
Тривалість, хв.	60

За основний якісний показник одержаного модифікатора (ФФС-КВС-Н) було прийнято його ТР. Отримані результати із впливу масового співвідношення СФ-ШФФ / формалін на вихід та ТР смоли, подані на рис. 3.10-3.11.

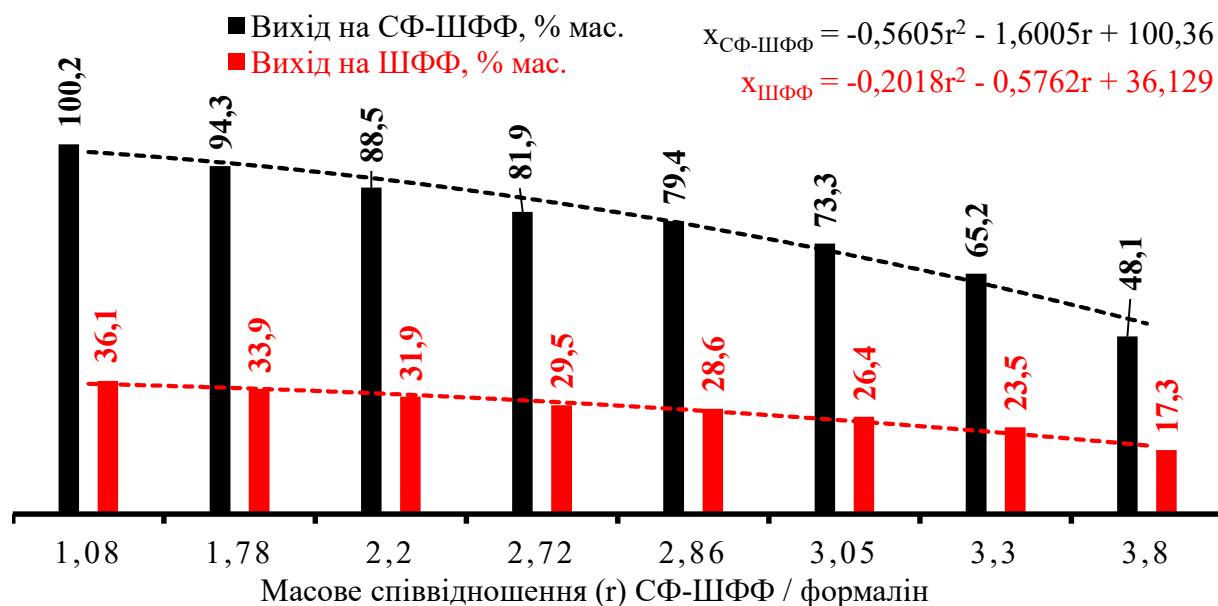


Рисунок 3.10 – Вплив масового співвідношення СФ-ШФФ / формалін на вихід смоли

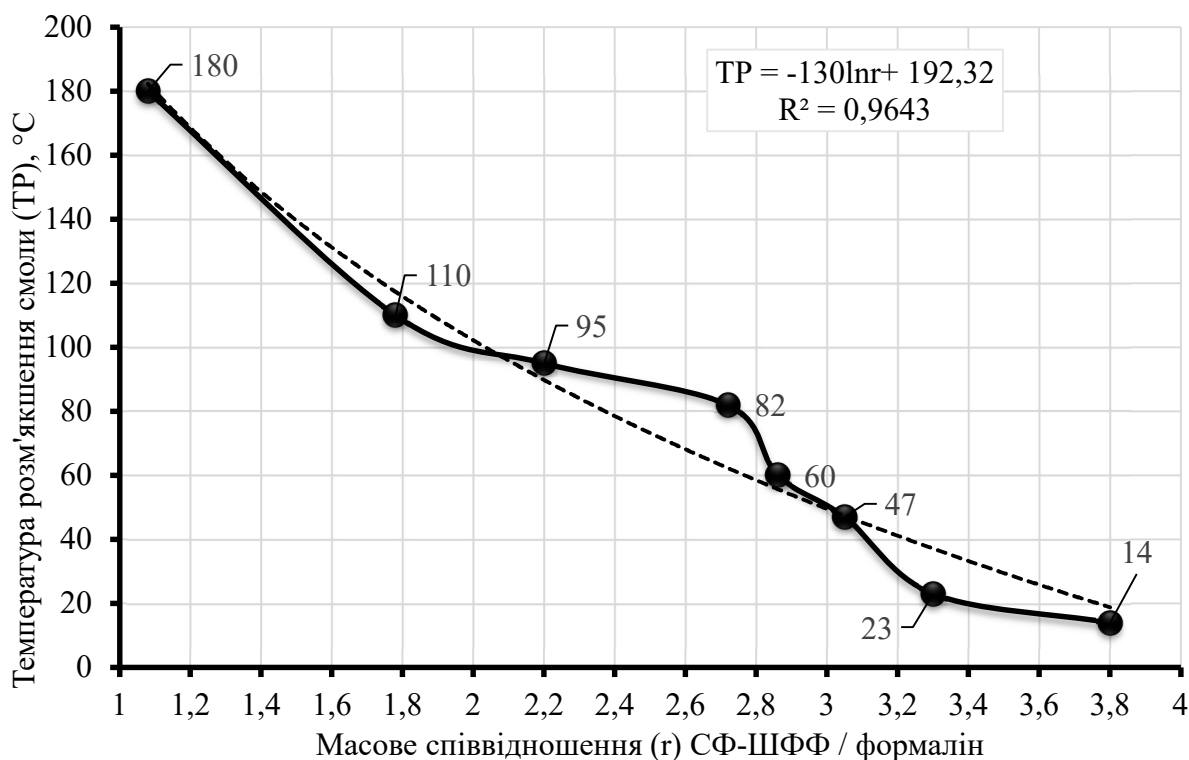


Рисунок 3.11 – Вплив масового співвідношення СФ-ШФФ / формалін на температуру розм'якшення смоли

З рис. 3.10 видно, що в процесі поліконденсації зі збільшенням масового співвідношення сировина / формалін зменшується вихід смоли. Також паралельно зменшується температура розм'якшення одержаних смол (рис. 3.11). За великої кількості формальдегіду (нижче співвідношення 1,08) одержуються зшиті високомолекулярні структури, температура розм'якшення яких становить більше 180 °C, які погано розчинні в бітумах.

Одержаними смолами за різного співвідношення СФ-ШФФ / формалін проведено модифікування окисненого бітуму (ОБ1), фізико-механічні властивості одержаних БПС подані у табл. 3.11.

Таблиця 3.11 – Фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих ФФС-КВС-Н одержаними за різних температур

Масове співвідношення СФ-ШФФ / формалін	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за температури 25 °С (П25), дмм	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ), балів	Однорідність (візуально)
БО1 без модифікатора	46,0	70	33	3,0	(+)
1,08	48,2	57	93	5,0	(-)
1,78	51,0	57	96	5,0	(+)
2,20	51,4	57	92	5,0	(+)
2,72	50,4	56	87	5,0	(+)
2,86	49,8	60	76	5,0	(+)
3,05	49,0	62	60	4,5	(+)
3,3	43,4	76	53	4,0	(+)
3,8	40,6	98	49	3,5	(+)

Умови модифікування БО1: кількість ФФС-КВС-Н – 2,5 % мас. на БО1; температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.

Смола-модифікатор, яка одержана за масового співвідношення нижче 1,08 погано розчиняється у бітумі, тобто модифікований цією смолою бітум не відповідає вимогам по однорідності (табл. 3.11). Водночас, при збільшенні масового співвідношення понад 2,20 різко зменшується вихід смоли і погіршуються експлуатаційні характеристики одержаних БПС. Аналізуючи рис. 3.11 та табл. 3.11 можна зробити висновок, що оптимальною ТР ФФС-КВС-Н є 82-120 °С, що відповідає співвідношенню СФ-ШФФ / формалін – 1,78-2,72, оскільки БПС з використанням таких смол характеризуються найбільшими значеннями температури розм'якшення (51,0-51,4 °С; табл. 3.11) та зчеплюваністю з поверхнею скла (92-96 %; табл. 3.11) та щебеню (5,0 балів; табл. 3.11). Тому подальші дослідження проводили за значення співвідношення СФ-ШФФ / формалін – 1,78.

3.2.2 Вплив кількості каталізатора на процес одержання модифікатора бітумів

Вплив кількості каталізатора вивчався за технологічних параметрів синтезу ФФС-КВС-Н, наведених у табл. 3.12.

Таблиця 3.12 – Технологічні параметри синтезу ФФС-КВС-Н при вивченні впливу кількості каталізатора

Чинник	Значення
Масове співвідношення СФ-ШФФ / формалін (вміст формальдегіду в формаліні 37 % мас.)	1,78
Температура процесу, °С	100
Тривалість процесу, хв.	60

Одержані результати із впливу кількості каталізатора (концентрованої хлоридної кислоти) на вихід та ТР синтезованих смол подано на рис. 3.12 та 3.13.

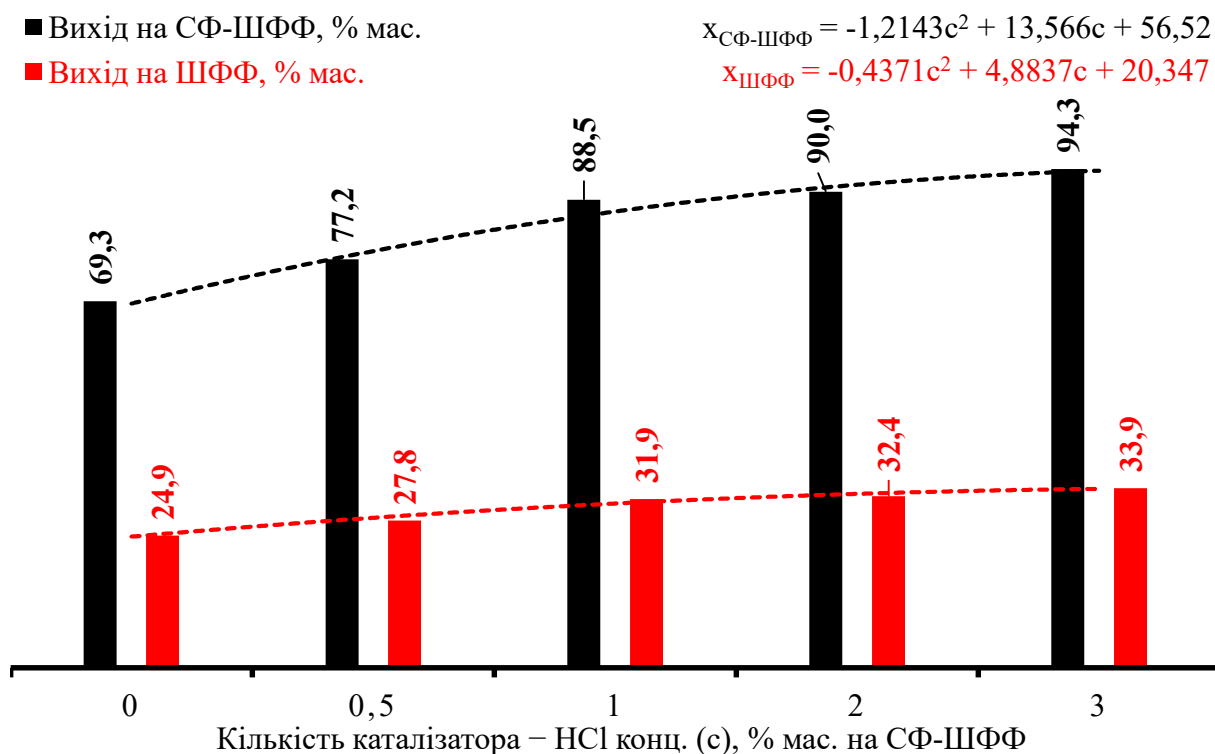


Рисунок 3.12 – Вплив кількості каталізатора (НСІ конц.) на вихід ФФС-КВС-Н

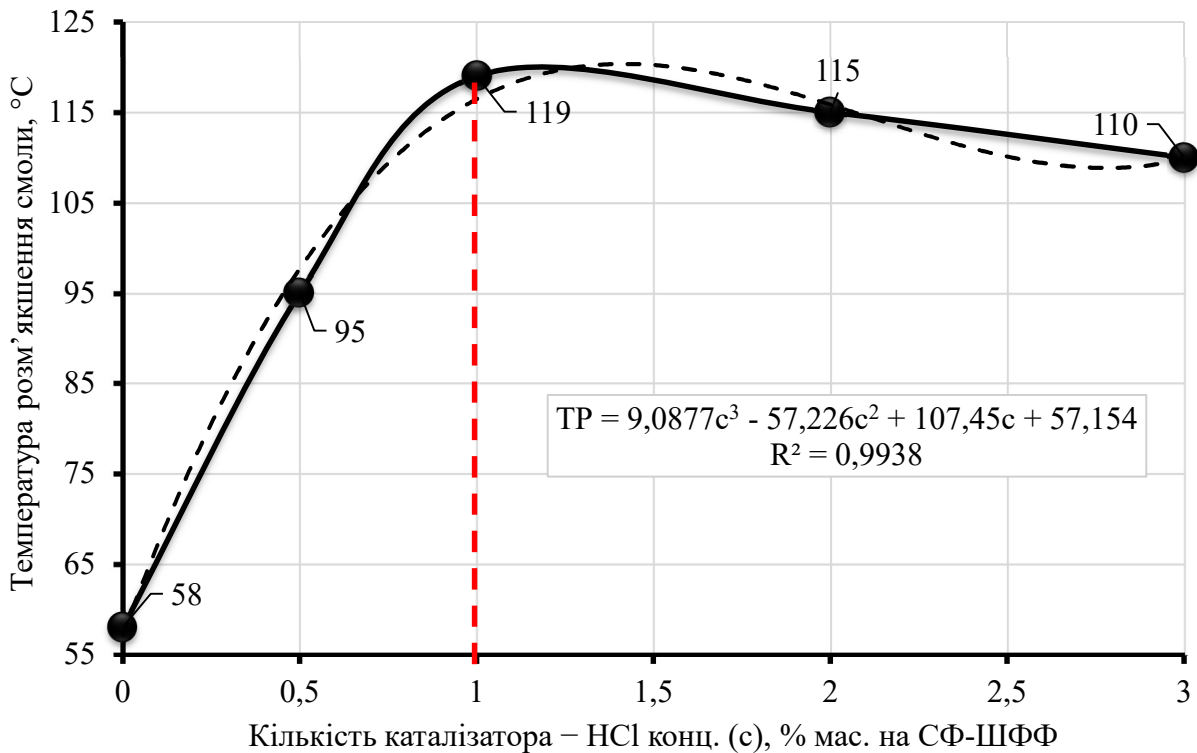


Рисунок 3.13 – Вплив кількості каталізатора (конц. НСІ) на температуру розм'якшення ФФС-КВС-Н

Спостерігаємо що, навіть без каталізатора СФ-ШФФ та формальдегід здатні вступати у реакції поліконденсації (рис. 3.12 та 3.13). Причиною цього є те, що незначна кількість НСІ залишається після процесу вилучення СФ-ШФФ із ШФФ (після нейтралізації фенолятів натрію концентрованою хлоридною кислотою із наступним промиванням водою).

Смоли з максимальною ТР отримали за кількості НСІ – 1,0 % мас. на СФ-ШФФ (рис. 3.13), а максимальний вихід смоли досягається за кількості каталізатора 3,0 % мас. на СФ-ШФФ (рис. 3.12). Тому доцільно проводити синтез смоли-модифікатора за кількості каталізатора не менше 1,0 % мас. на СФ-ШФФ.

Одержаними смолами за різної кількості каталізатора, проведено модифікування окисненого бітуму (ОБ1), основні фізико-механічні властивості одержаних БПС подано у табл. 3.13.

Таблиця 3.13 – Фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих ФФС-КВС-Н одержаними за різної кількості каталізатора

Кількість каталізатора (НСІ конц.), % мас. на СФ-ШФФ	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за температури 25 °С (П25), дмм	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (ЩІ), балів	Однорідність (візуально)
БО1 без модифікатора	46,0	70	33	3,0	(+)
0	46,6	67	84	5,0	(+)
0,5	49,8	63	85	4,5	(+)
1,0	51,4	54	96	5,0	(+)
2,0	50,8	58	96	5,0	(+)
3,0	51,0	57	96	5,0	(+)

Умови модифікування БО1: кількість ФФС-КВС-Н – 2,5 % мас. на БО1; температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.

Із результатів поданих у табл. 3.13 видно, що БПС із використанням ФФС-КВС-Н, яка одержується без використання каталізатора (НСІ конц.) має низьку ТР (46,6 °С). Це пояснюється низькою ТР смоли одержаної без використання каталізатора (58 °С; рис. 3.13). Тому, недоцільно застосовувати її як модифікатор нафтових бітумів із метою збільшення теплостійкості бітумів. Однак, дана смола швидко розчиняється у бітумі при цьому суттєво збільшує зчеплюваність з поверхнями скла та щебеню, що дозволяє її використовувати як адгезійну добавку. Збільшення кількості каталізатора від 1,0 до 3,0 % мас. на СФ-ШФФ практично не впливає на характеристики одержаних БПС, що є цілком логічним з огляду на те, що ці смоли мають приблизно однакові ТР (110-119 °С; рис. 3.13). При застосуванні таких смол одержується БПС з ТР 50,4-51,4 °С і високими адгезійними властивостями (зчеплюваність з поверхнею скла – 95-96 %, зчеплюваність з поверхнею щебеню – 5 балів). Варто відзначити, що введення одержаних смол у склад бітуму призводить до незначного зменшення П25.

Отже, процес синтезу ФФС-КВС-Н з метою одержання модифікатора дорожніх бітумів слід проводити за кількості каталізатора (НСІ конц.) – 1,0-3,0 % мас. на СФ-ШФФ.

3.2.3 Вплив температури на процес одержання модифікатора бітумів

Наступний технологічний параметр, який вивчався – температура процесу. Значення інших фіксованих технологічних параметрів синтезу наведено у табл. 3.14.

Таблиця 3.14 – Технологічні параметри синтезу ФФС-КВС-Н при вивченні впливу температури

Чинник	Значення
Масове співвідношення СФ-ШФФ / формалін (вміст формальдегіду в формаліні 37 % мас.)	1,78
Кількість каталізатора (концентрована НСІ), % мас. на сировину (СФ-ШФФ)	3,0
Тривалість, хв.	60

Результати досліджень по впливу температури процесу одержання ФФС-КВС-Н на вихід та ТР подані на рис. 3.14 та 3.15, відповідно.

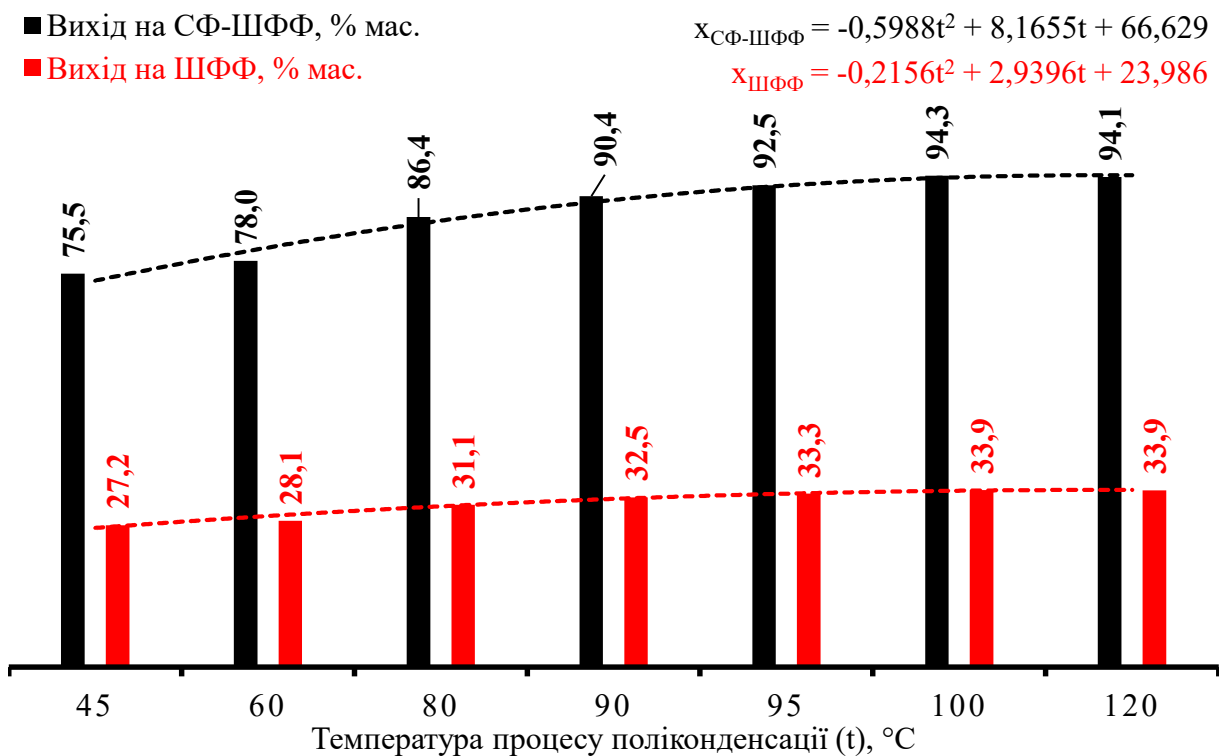
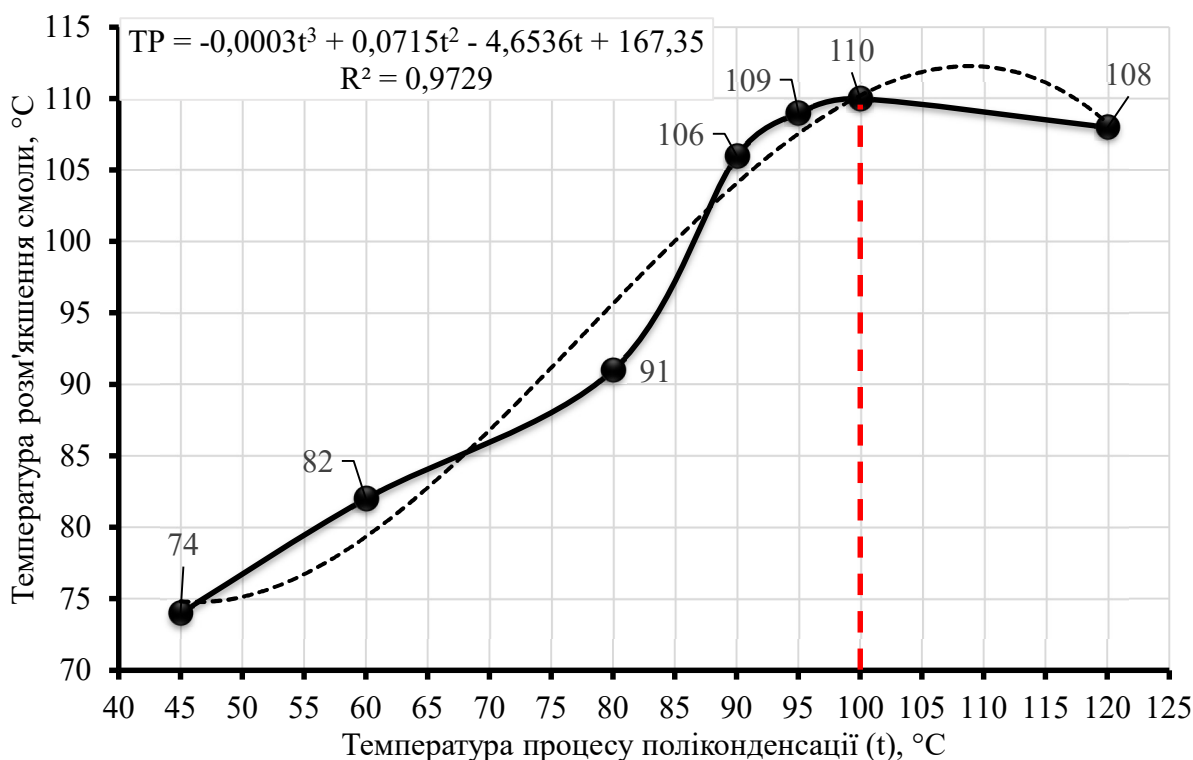


Рисунок 3.14 – Вплив температури процесу поліконденсації на вихід ФФС-КВС-Н



Рисуюнок 3.15 – Вплив температури процесу поліконденсації на температуру розм'якшення ФФС-КВС-Н

Одержані результати показали, що при збільшенні температури із 45 до 100 °C вихід смоли (із 75,5 до 94,3 % мас. на СФ-ШФФ; рис. 3.14) та її температура розм'якшення (із 74 до 110 °C; рис. 3.15) збільшуються. Збільшення температури процесу (більше 100 °C) практично не впливає на процес поліконденсації. Тому близькою до оптимальної температури процесу варто вважати температуру – 100 °C.

Одержаними смолами за різних температур процесу поліконденсації, проведено модифікування окисненого бітуму (ОБ1). Фізико-механічні властивості одержаних БПС подано у табл. 3.15.

Таблиця 3.15 – Фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих ФФС-КВС-Н одержаними за різної температури

Температура синтезу модифікатора, °С	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за температури 25 °С (П25), дмм	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	Однорідність (візуально)
БО1 без модифікатора	46,0	70	33	3,0	(+)
60	49,2	54	76	5,0	(+)
80	50,0	58	98	5,0	(+)
100	51,0	57	96	5,0	(+)
120	50,4	60	95	5,0	(+)

Умови модифікування БО1: кількість ФФС-КВС-Н – 2,5 % мас. на бітум; температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.

Із даних поданих у табл. 3.15 можна стверджувати, що збільшення температури процесу понад 80 °С практично не впливає на характеристики одержаних БПС. Одержуються БПС з ТР 50,0-51,0 °С і високими адгезійними властивостями до мінеральних наповнювачів (зчеплюваність з поверхнею скла – 96-98 %, зчеплюваність з поверхнею щебеню – 5,0 балів). Водночас введення одержаних ФФС-КВС-Н у склад бітуму призводить до незначного зменшення П25 одержаної БПС (із 70 до 54 дмм). Тому близькими до оптимальних є температури процесу синтезу модифікатора – 80-100 °С.

3.2.4 Вплив тривалості на процес одержання модифікатора бітумів

За технологічних параметрів, встановлених попередніми дослідженнями та наведених у табл. 3.16, вивчали вплив тривалості на процес синтезу ФФС-КВС-Н.

Таблиця 3.16 – Технологічні параметри синтезу ФФС-КВС-Н при вивченні впливу тривалості

Чинник	Значення
Масове співвідношення СФ-ШФФ / формалін (вміст формальдегіду в формаліні 37 % мас.)	1,78
Кількість каталізатора (концентрована НСІ), % мас. на сировину (СФ-ШФФ)	3,0
Температура, хв.	100

Отримані результати із впливу тривалості поліконденсації на вихід та ТР смол зображені на рис. 3.16 та 3.17, відповідно.

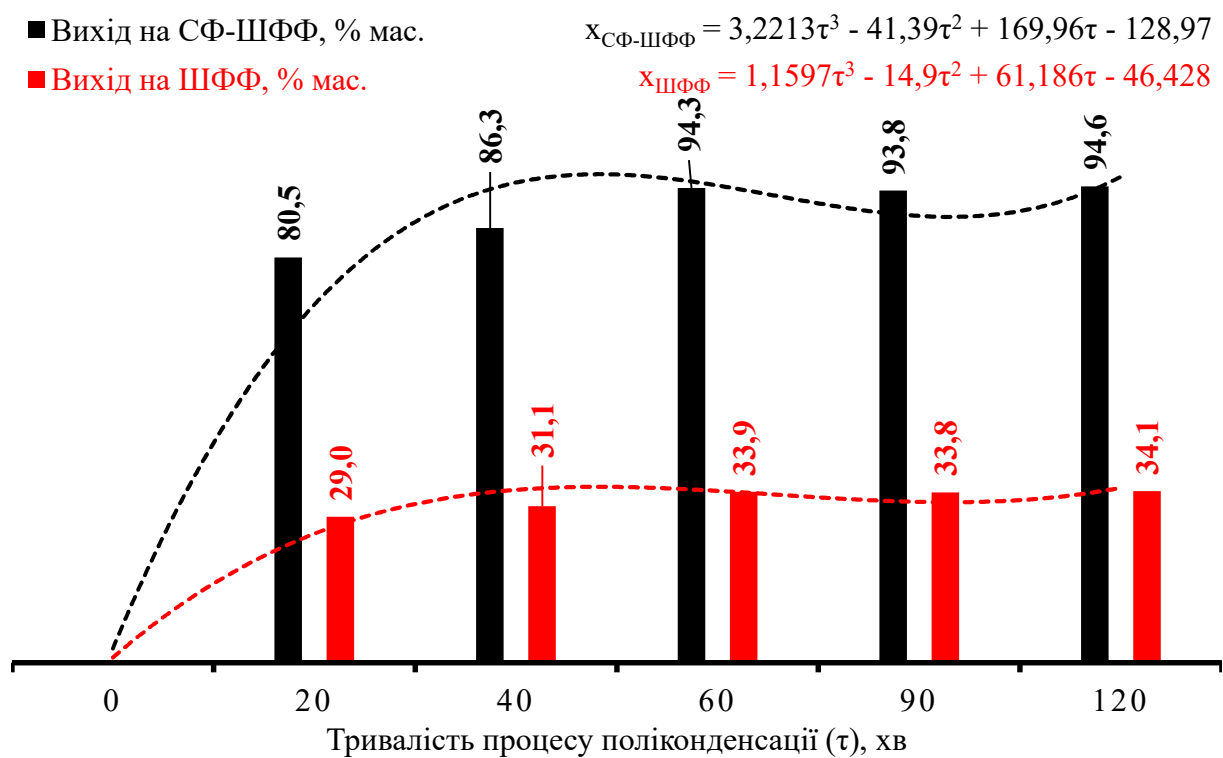


Рисунок 3.16 – Вплив тривалості процесу поліконденсації на вихід ФФС-КВС-Н

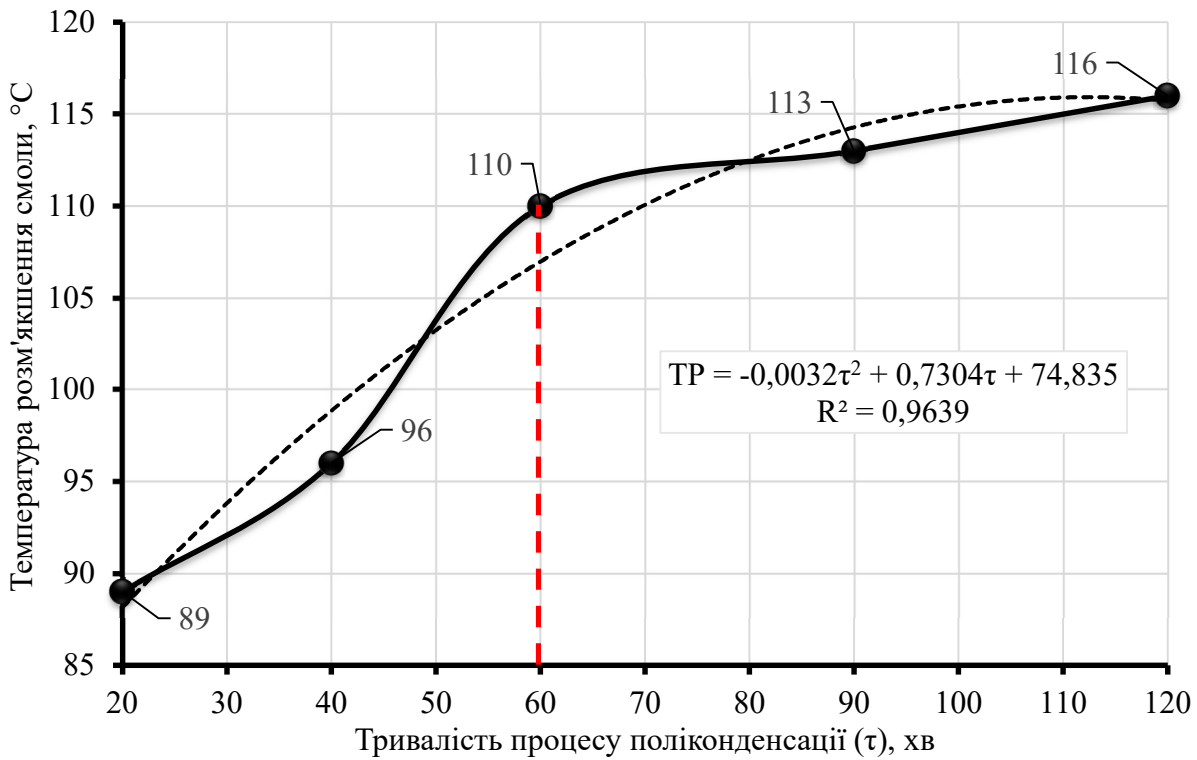


Рисунок 3.17 – Вплив тривалості процесу поліконденсації на температуру розм'якшення ФФС-КВС-Н

Із рис. 3.15 видно, що більше 80 % сировини (СФ-ШФФ) вступає в реакції поліконденсації із формальдегідом впродовж перших 20 хв. Подальше збільшення тривалості процесу до 60 хв. дозволяє збільшити вихід смоли до 94,3 % мас. на СФ-ШФФ (рис. 3.15) та ТР смоли до 110 °C (рис. 3.17).

Збільшення тривалості процесу понад 60 хв. практично не впливає на процес як на вихід, так і на ТР смоли (рис. 3.16 і 3.17).

Одержаними смолами за різної тривалості процесу, проведено модифікування окисненого бітуму (БО1). Фізико-механічні властивості одержаних БПС подано у табл. 3.17.

Таблиця 3.17 – Фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих ФФС-КВС-Н одержаними за різної тривалості

Тривалість процесу поліконденсації, °С	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за температури 25 °С (П25), дмм	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (ЩЦ), балів	Однорідність (візуально)
БО1 без модифікатора	46,0	70	33	3,0	(+)
10	48	63	93	5,0	(+)
20	49,0	60	97	5,0	(+)
40	49,4	60	98	5,0	(+)
60	51,0	57	96	5,0	(+)
90	50,6	59	99	5,0	(+)
120	49,8	63	97	5,0	(+)

Умови модифікування БО1: кількість ФФС-КВС-Н – 2,5 % мас. на БО1; температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.

На основі даних табл. 3.17 можна стверджувати, що збільшення тривалості процесу поліконденсації СФ-ШФФ із формальдегідом понад 20 хв. незначно впливає, а понад 60 хв. практично не впливає на характеристики одержаних БПС. Отримується БПС з ТР 49,8-51,0 °С, дещо нижчою П25 і високими адгезійними властивостями (зчеплюваність з поверхнею скла – 97-99 %, зчеплюваність з поверхнею щебеню – 5,0 балів). Тому оптимальними межами тривалості процесу одержання ФФС-КВС-Н варто вважати – 20-60 хв.

Отже, оптимальними значеннями основних технологічних параметрів процесу поліконденсації СФ-ШФФ із формальдегідом з використанням кислотного каталізатора (НСІ конц.) слід вважати:

- масове співвідношення сировини (СФ-ШФФ) до формаліну – 1,78-2,2;
- кількість каталізатора (НСІ) – 1,0-3,0 % мас. на СФ-ШФФ;
- температура – 80-100 °С;
- тривалість – 20-60 хв.

3.3 Кінетичні закономірності процесу одержання модифікатора бітумів

Для встановлення кінетичних закономірностей перебігу реакцій поліконденсації СФ-ШФФ із формальдегідом досліджували вплив тривалості на вихід (% мас. на СФ-ШФФ та реагуючі компоненти, рис. 3.18 та 3.19, відповідно) ФФС-КВС-Н та її ТР (рис. 3.20) за різних значень температури процесу (60, 80 та 100 °С). Вивчення кінетичних закономірностей процесу проводили за масового співвідношення СФ-ШФФ / формалін – 1,78 та кількості каталізатора (концентрована НСІ) – 3,0 % мас. на сировину (СФ-ШФФ).

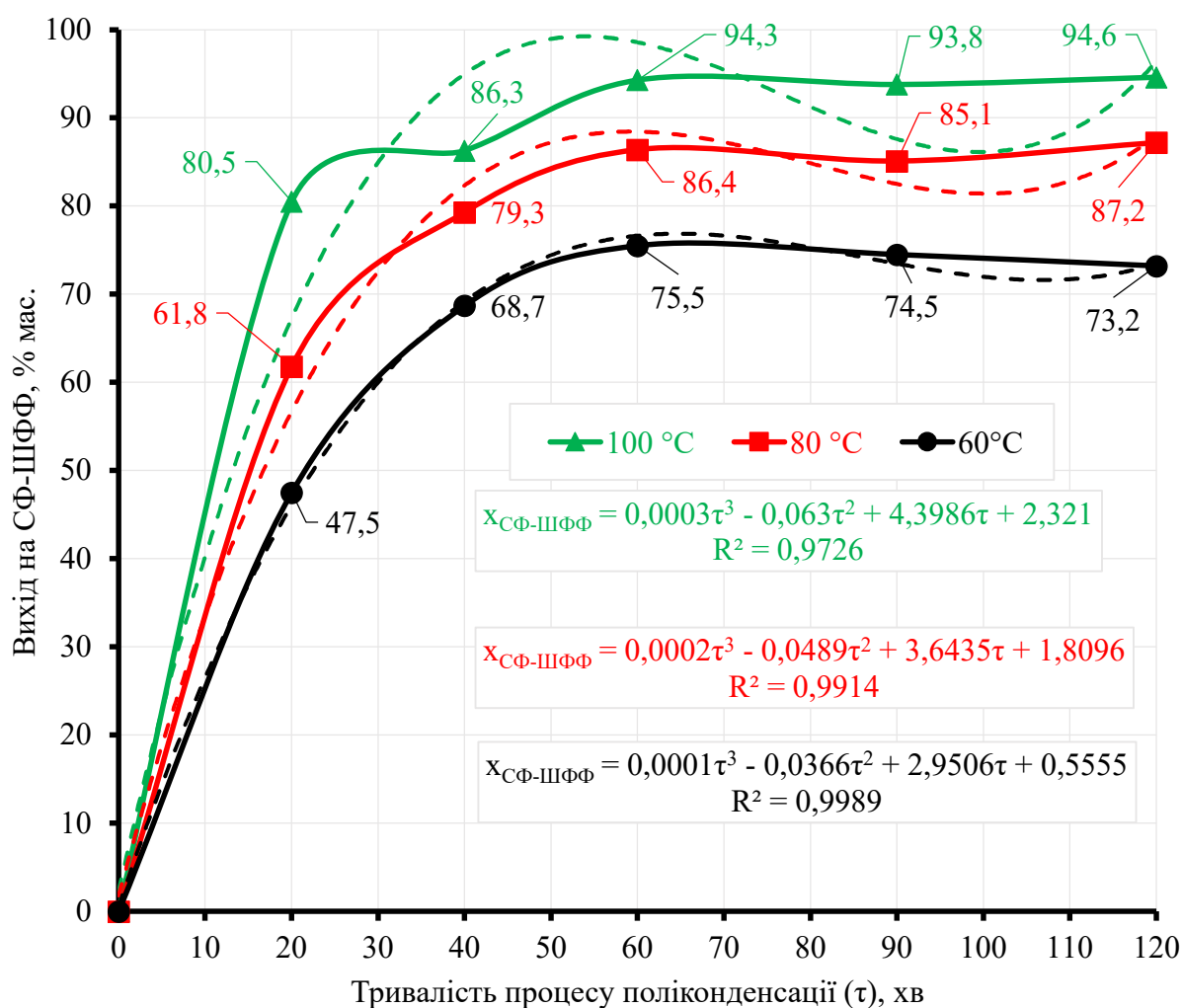


Рисунок 3.18 – Вплив тривалості процесу поліконденсації на вихід смоли на сировину (СФ-ШФФ)

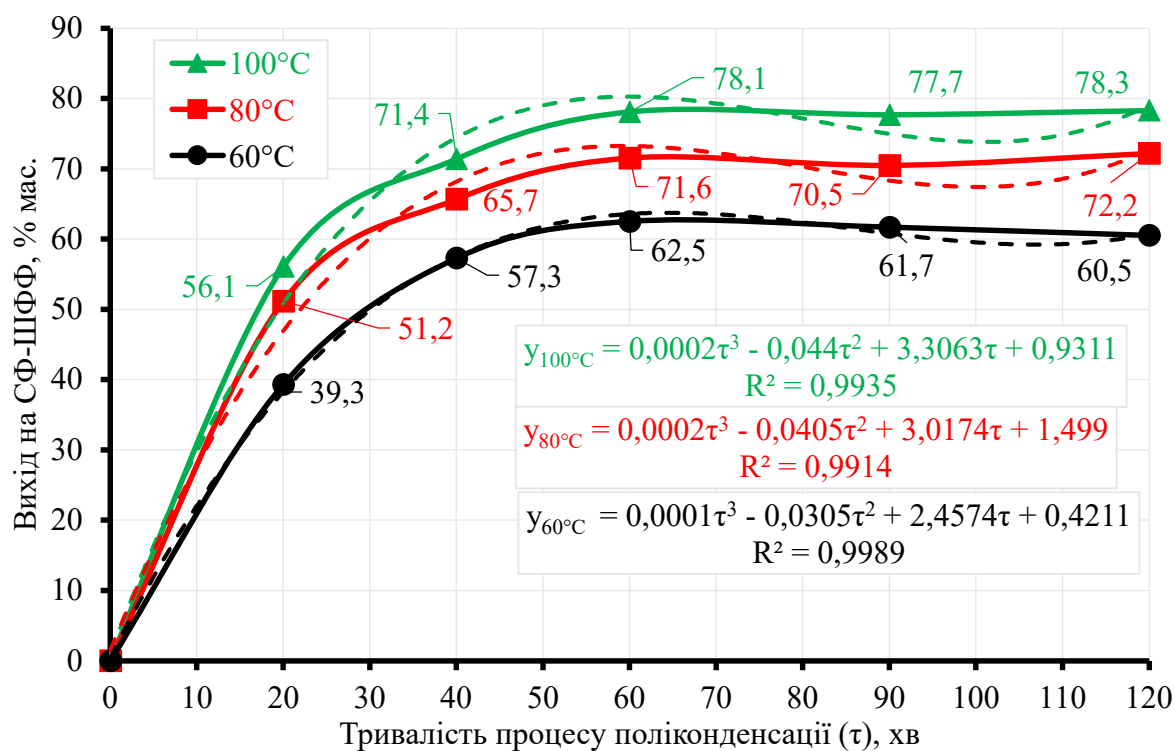


Рисунок 3.19 – Вплив тривалості процесу поліконденсації на вихід смоли на реагуючі компоненти

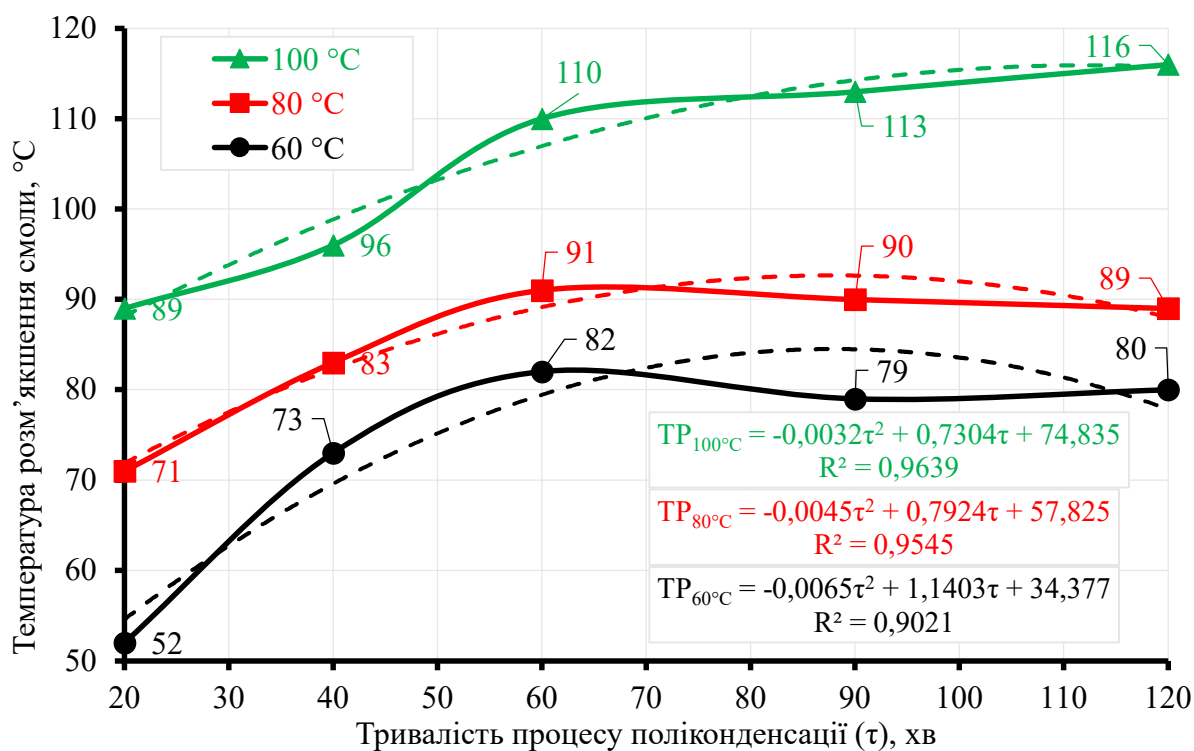


Рисунок 3.20 – Вплив тривалості процесу поліконденсації за 60, 80 та 100 °C на температуру розм'якшення смоли

Згідно одержаних даних (рис. 3.18-3.20), можна стверджувати, що процес одержання ФФС-КВС-Н проходить у три основні стадії:

- 1) до 20 хв. – початок процесу поліконденсації та утворення основної кількості смоли;
- 2) 20-60 хв. – продовження росту полімерного ланцюга (відбувається в основному збільшення ТР смоли);
- 3) понад 60 хв. – завершення процесу (вихід та ТР смоли залишаються майже незмінними).

Реакції поліконденсації індивідуальних речовин та сумішей описуються рівняннями першого, другого та дробового порядків (**Ginell та Simha, 1943; Yang та інші, 2020**). За показник, який характеризує швидкість реакції (ступінь перетворення сировини), приймаються конверсія, відношення початкової і поточної концентрації полімеру, епоксидне число, логарифм величини, оберненої до поточної концентрації вихідного мономеру.

Нами, за міру швидкості реакції поліконденсації СФ-ШФФ із формальдегідом, вибрана безрозмірна величина (С), яка дорівнює частці неперетворених речовин вихідної сировини.

З метою встановлення порядку реакцій поліконденсації СФ-ШФФ з формальдегідом із використанням даних, які зображені на рис. 3.19, побудовано кінетичні залежності, відповідно, для першого (рис. 3.21) та другого порядків (рис. 3.22).

Видно, що кінетичні залежності на рис. 3.22 мають більш прямолінійний характер (середній коефіцієнт детермінації прямих для реакцій другого порядку становить 0,9873, а для реакцій першого порядку – 0,9338), тому можна стверджувати, що більшість реакцій поліконденсації СФ-ШФФ із формальдегідом відбуваються за другим порядком.

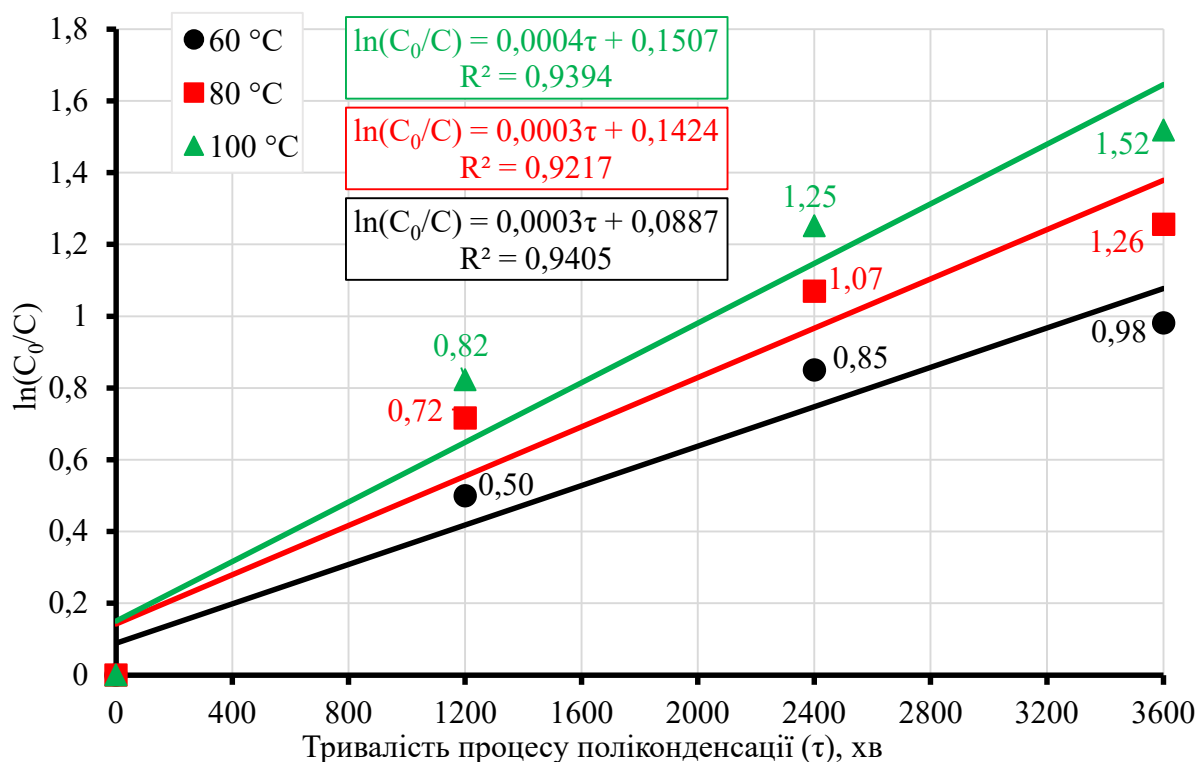


Рисунок 3.21 – Залежність частки неперетворених речовин (C) від тривалості (τ) процесу поліконденсації у координатах $\ln(C_0/C) = f(\tau)$ для реакцій **першого порядку**

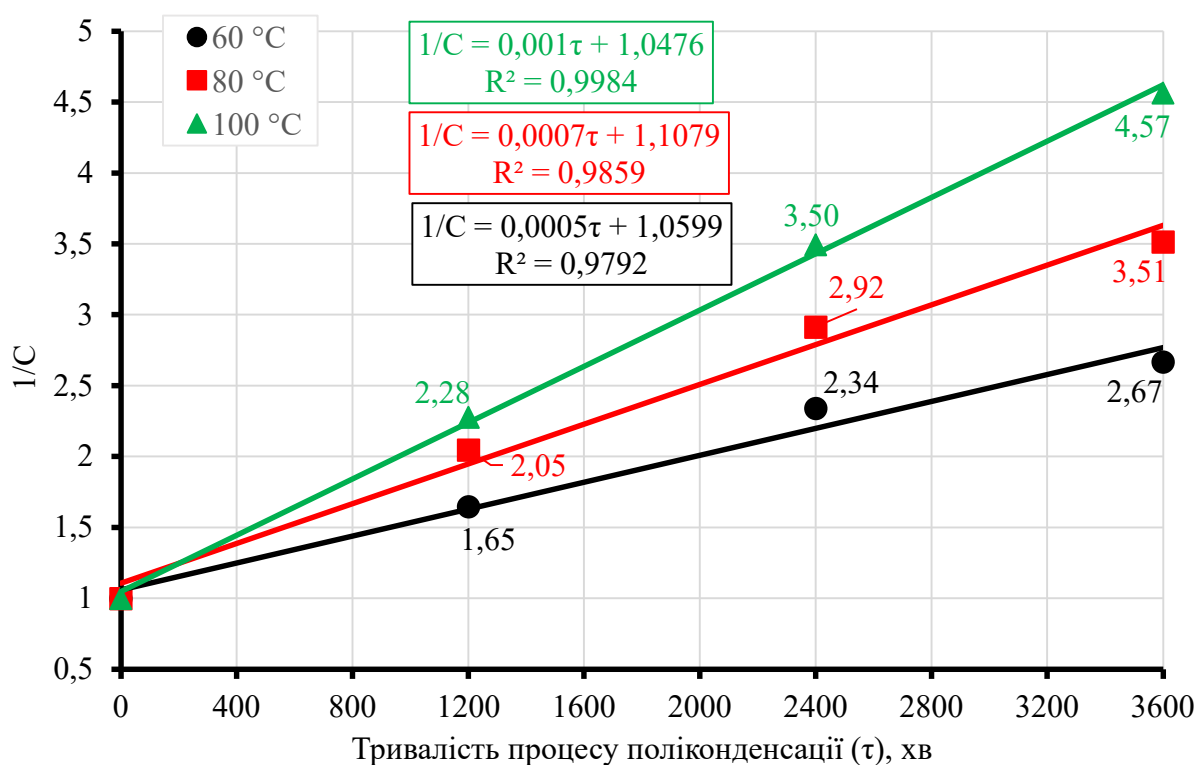


Рисунок 3.22 – Залежність частки неперетворених речовин (C) від тривалості (τ) процесу поліконденсації у координатах $1/C = f(\tau)$ для реакцій **другого порядку**

Із використанням даних рис. 3.21 за температур 60, 80 та 100 °C у часовому інтервалі 1200-3600 с на основі рівняння Арреніуса розраховували значення $k_{\text{еф}}$. Результати розрахунку $k_{\text{еф}}$ подано у табл. 3.18.

Таблиця 3.18 – Розрахунок кінетичних параметрів за рівнянням Арреніуса

Температура, °C (K)	60 (333)	80 (353)	100 (373)
$k_{\text{еф}}, \text{с}^{-1}$	$4,24 \cdot 10^{-4}$	$6,11 \cdot 10^{-4}$	$9,53 \cdot 10^{-4}$
$\ln k_{\text{еф}}$	-7,764	-7,401	-6,959

Ефективну енергію активації визначали використовуючи графічний метод (рис. 3.23).

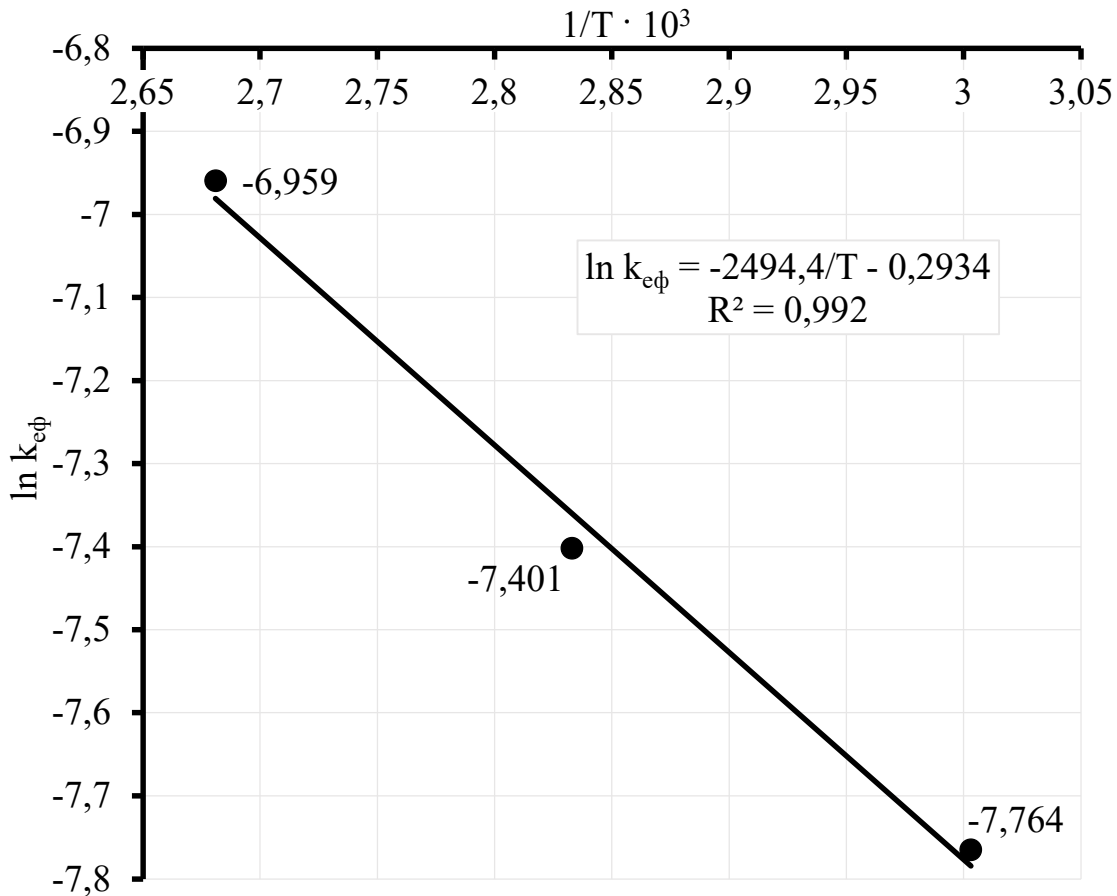


Рисунок 3.23 – $\ln k_{\text{еф}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Ефективна енергія активації становить:

$$E_{\text{еф}} = -8,314 \cdot (-2494,4) = 20738 \text{ Дж/моль} = 20,7 \text{ кДж/моль}$$

У інтервалі 60-80 та 80-100 °С для реакцій поліконденсації СФ-ШФФ з формальдегідом при відомих значеннях $E_{\text{еф}}$, k_0 , C_0 і τ_0 отримаємо рівняння залежності виходу ФФС-КВС-Н від температури та тривалості процесу:

$$y_{60-80} = 100 - \frac{100}{1,65 + 1,07 \cdot (\tau - 1200) \cdot e^{\frac{-2494,4}{T}}} \quad (3.1)$$

$$y_{80-100} = 100 - \frac{100}{2,05 + 2,45 \cdot (\tau - 1200) \cdot e^{\frac{-2494,4}{T}}} \quad (3.2)$$

3.4 Оптимізація процесу синтезу термореактивного модифікатора бітумів

На основі експериментальних даних у підрозд. 3.1.1-3.1.3, встановлено оптимальні умови та технологічні параметри процесу поліконденсації СФ з формальдегідом для одержання ефективного термореактивного модифікатора дорожніх нафтових бітумів:

- сировина – СФ-ШФФ;
- каталізатор – концентрована хлоридна кислота;
- масове співвідношення сировини (СФ-ШФФ) до формаліну – 1,78-2,2;
- кількість каталізатора – 1,0-3,0 % мас. на СФ-ШФФ;
- температура – 80-100 °С;
- тривалість – 20-60 хв.

Вищеописані дослідження виконувалися зміною одного технологічного параметру процесу при фіксованих інших і дозволяють встановити лише тенденцію їх впливу на процес одержання ФФС-КВС-Н, проте не показують точних оптимальних значень параметрів, за яких варто проводити процес.

Тому для встановлення оптимальних значень технологічних параметрів одержання ФФС-КВС-Н, вирішено розробити експериментально-статистичну модель

(ЕСМ), яка описує залежність основних функцій відклику від основних технологічних параметрів процесу поліконденсації. На основі ЕСМ можна прогнозувати оптимальні значення основних технологічних параметрів процесу синтезу ФФС-КВС-Н.

Для розроблення ЕСМ процесу поліконденсації, а також перевірку її адекватності з наступним пошуком оптимальних значень основних технологічних параметрів було вибрано наступні інтервали їх зміни:

- 1) кількість каталізатора ($X_1 = c$) – 0-6,0 % мас. на СФ-ШФФ;
- 2) масове співвідношення сировини (СФ-ШФФ) до формаліну ($X_2 = r$) – 1,78-3,8;
- 3) температура ($X_3 = t$) – 45-100 °С;
- 4) тривалість ($X_4 = \tau$) – 5-120 хв.

Під час опису ЕСМ процесу одержання ФФС-КВС-Н використовували наступні позначення функцій відклику:

- 1) Y_1 – вихід смоли ($x_{\text{СФ-ШФФ}}$), % мас. на СФ-ШФФ;
- 2) Y_2 – температура розм'якшення смоли (ТР), °С.
- 3) З метою побудови рівнянь залежності Y_1 – вихід смоли ($x_{\text{СФ-ШФФ}}$), % мас. на СФ-ШФФ;

Y_2 – температура розм'якшення смоли (ТР), °С, рівняння 3.3 та 3.4, використано пакет прикладних програм STATISTICA та практичні дані, що подані у табл. 3.18.

$$\begin{aligned}
 Y_1 = & -41,7817 - 1,19464 \cdot X_1^2 - 8,63368 \cdot X_2^2 + 0,001537 \cdot X_3^2 - 0,0017 \cdot \\
 & X_4^2 - 211,626 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,90101 \cdot X_1 \cdot X_3 + 11,65319 \cdot X_1 \cdot X_4 + 4,327906 \cdot \\
 & X_2 \cdot X_3 + 5,019971 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,293050 \cdot X_3 \cdot X_4 - 121,787 \cdot X_1 - 72,6620 \cdot \\
 & X_2 + 15,872311 \cdot X_3 - 14,2770 \cdot X_4
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

$$\begin{aligned}
 Y_2 = & -30,3736 - 2,19792 \cdot X_1^2 - 3,70991 \cdot X_2^2 + 0,00749 \cdot X_3^2 - 0,005547 \cdot \\
 & X_4^2 - 154,004 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,40209 \cdot X_1 \cdot X_3 + 8,707432 \cdot X_1 \cdot X_4 + 2,707432 \cdot \\
 & X_2 \cdot X_3 + 3,53782 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,2113198 \cdot X_3 \cdot X_4 - 88,5967 \cdot X_1 - \\
 & 52,8532 \cdot X_2 + 11,80819 \cdot X_3 - 10,0859 \cdot X_4
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

Використовуючи вищенаведені рівняння та підставляючи у них значення X_1, X_2, X_3 та X_4 , для кожного експериментального дослідження знаходили прогнозовані значення функцій відклику (Y_i^{reg}) та відносні похибки ЕСМ (ε_1 для Y_1 та ε_2 для Y_2), які також наведено у табл. 3.19. Далі проводили перевірку адекватності моделей, використовуючи регресійні функції відклику.

Таблиця 3.19 – Експериментальні дані, розрахункові значення функцій відклику та відносні похибки

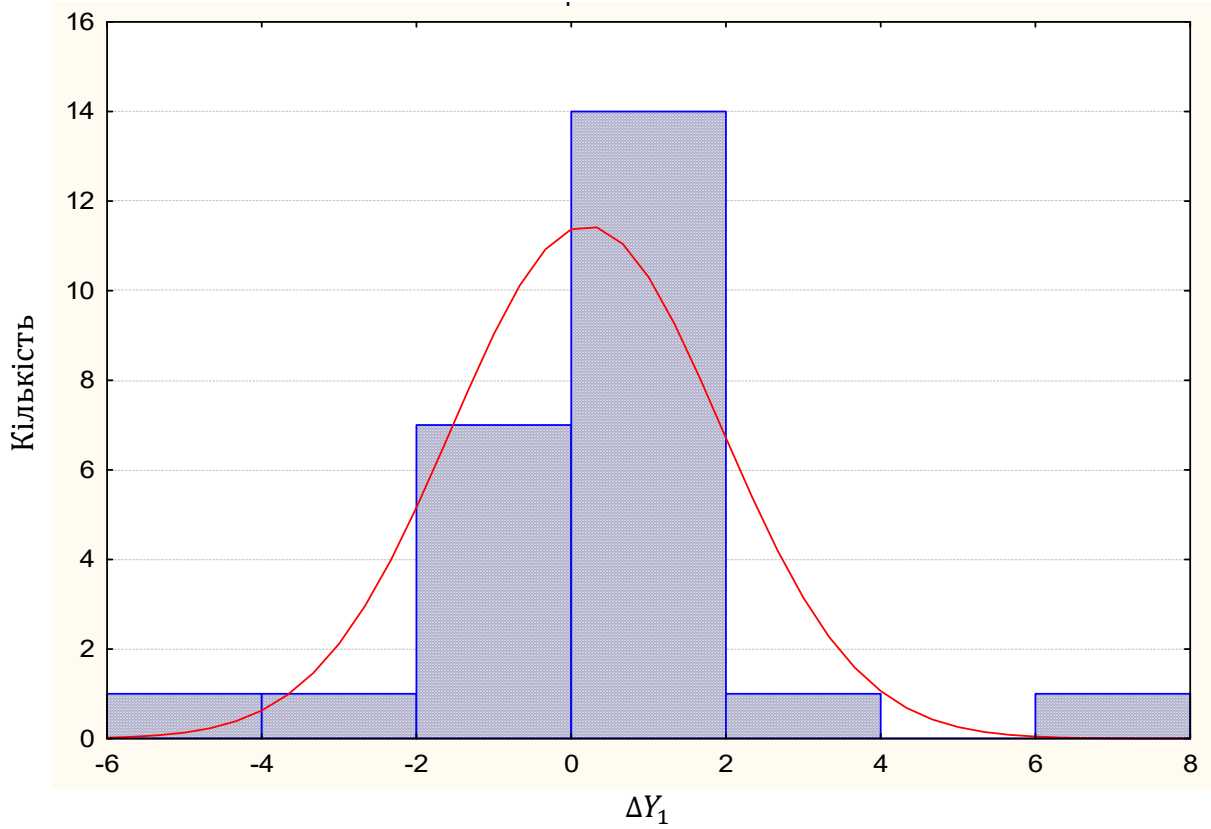
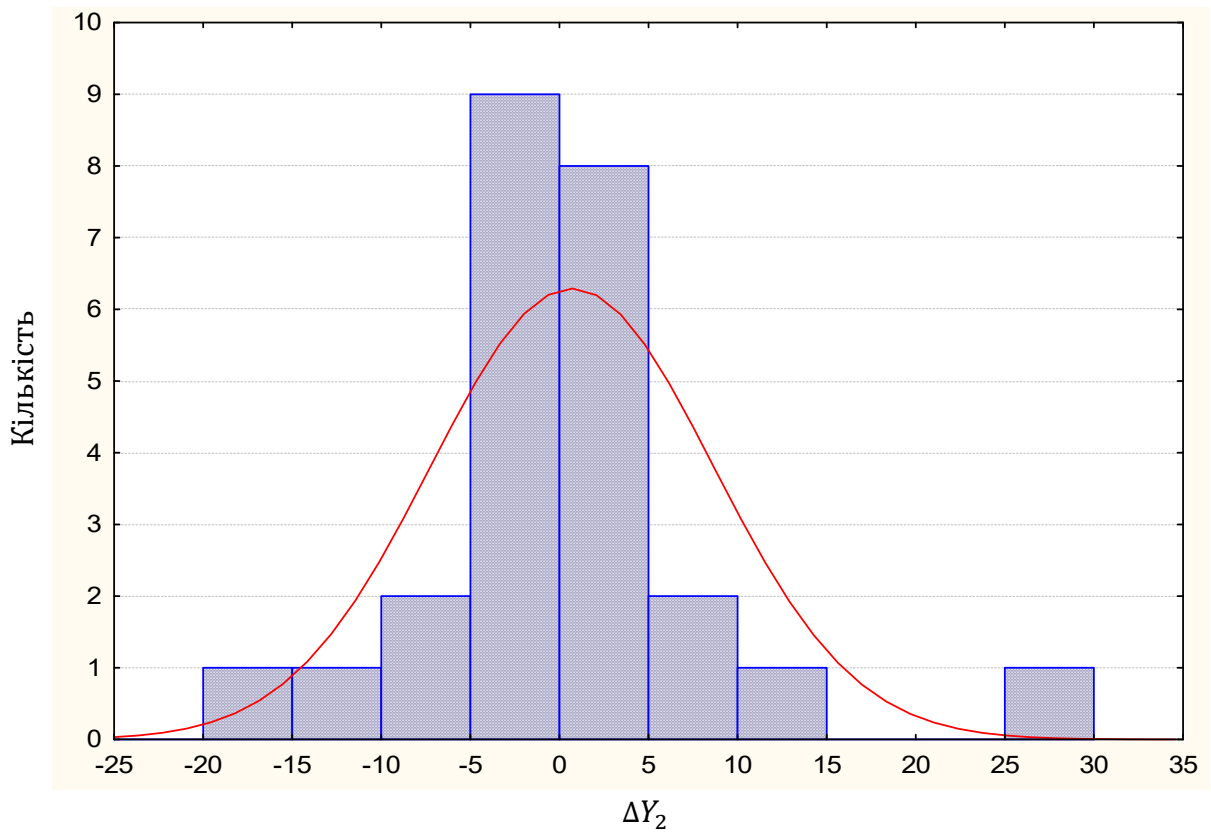
№ з/п	Кількість конц. НСІ (X_1), % мас. на СФ-ШФФ	Масове співвідношення сировини (СФ-ШФФ) до формаліну (X_2)	Температура (X_3), °C	Тривалість (X_4), хв.	Вихід смоли, % мас. на СФ-ШФФ		Температура розм'якшення смоли, °C		Відносні похибки	
					Y_1	Y_1^{reg}	Y_2	Y_2^{reg}	ε_1	ε_2
1	0	1,78	100	60	69,3	72,89	58	75,00	0,0518	0,2931
2	1	1,78	100	60	88,5	82,30	119	92,31	0,0700	0,2243
3	2	1,78	100	60	90	89,33	115	105,23	0,0074	0,0849
4	3	1,78	100	60	94,3	93,96	110	113,75	0,0035	0,0341
5	6	1,78	100	60	94,3	93,53	117	112,95	0,0081	0,0346
6	3	1,78	100	60	94,3	93,96	110	113,75	0,0035	0,0341
7	3	2,20	100	60	88,5	90,22	95	94,18	0,0195	0,0086
8	3	2,72	100	60	81,9	81,36	82	68,14	0,0065	0,1691
9	3	2,86	100	60	79,4	78,18	60	60,78	0,0153	0,0131
10	3	3,05	100	60	73,3	73,32	47	50,57	0,0003	0,0759
11	3	3,30	100	60	65,2	65,98	23	36,72	0,0120	0,5966
12	3	3,80	100	60	48,12	48,05	14	7,63	0,0013	0,4547
13	3	1,78	45	60	75,5	74,94	74	74,39	0,0074	0,0053
14	3	1,78	60	60	78	79,21	82	80,63	0,0155	0,0166

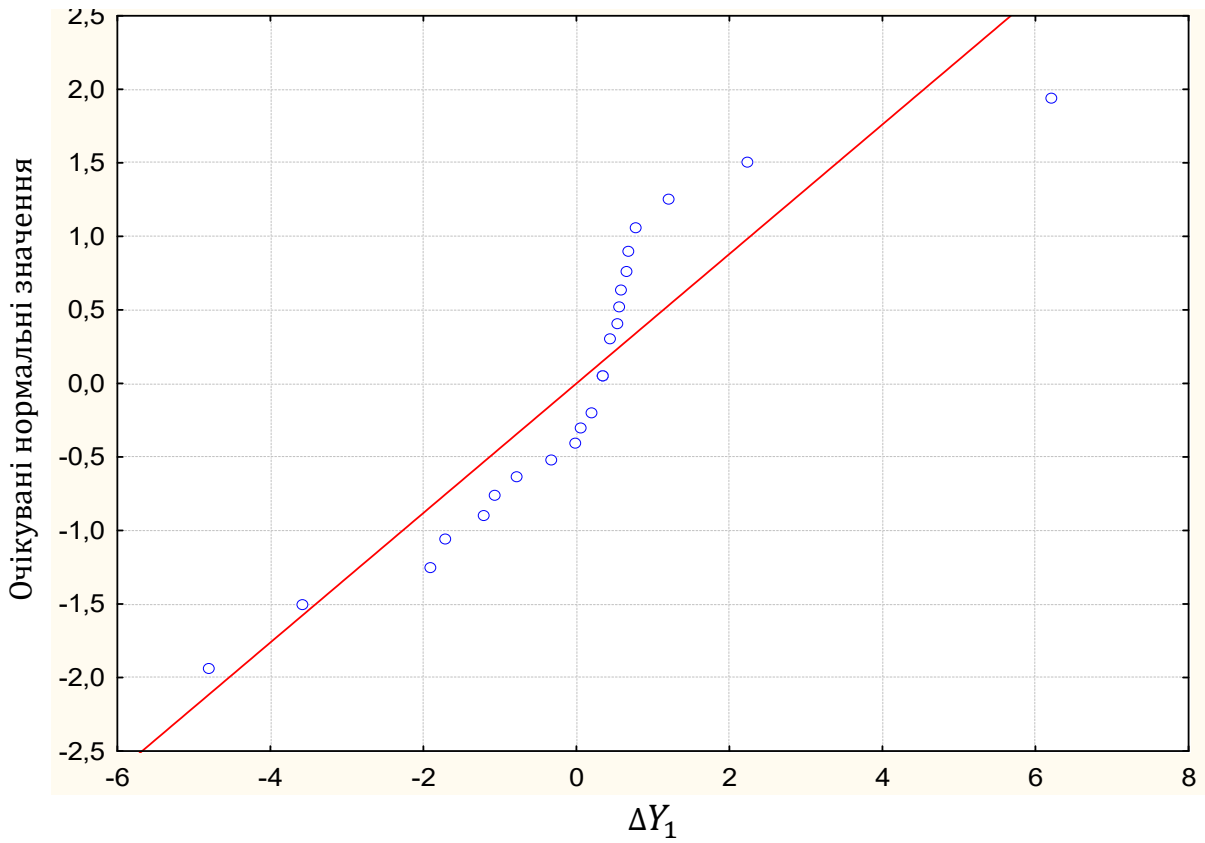
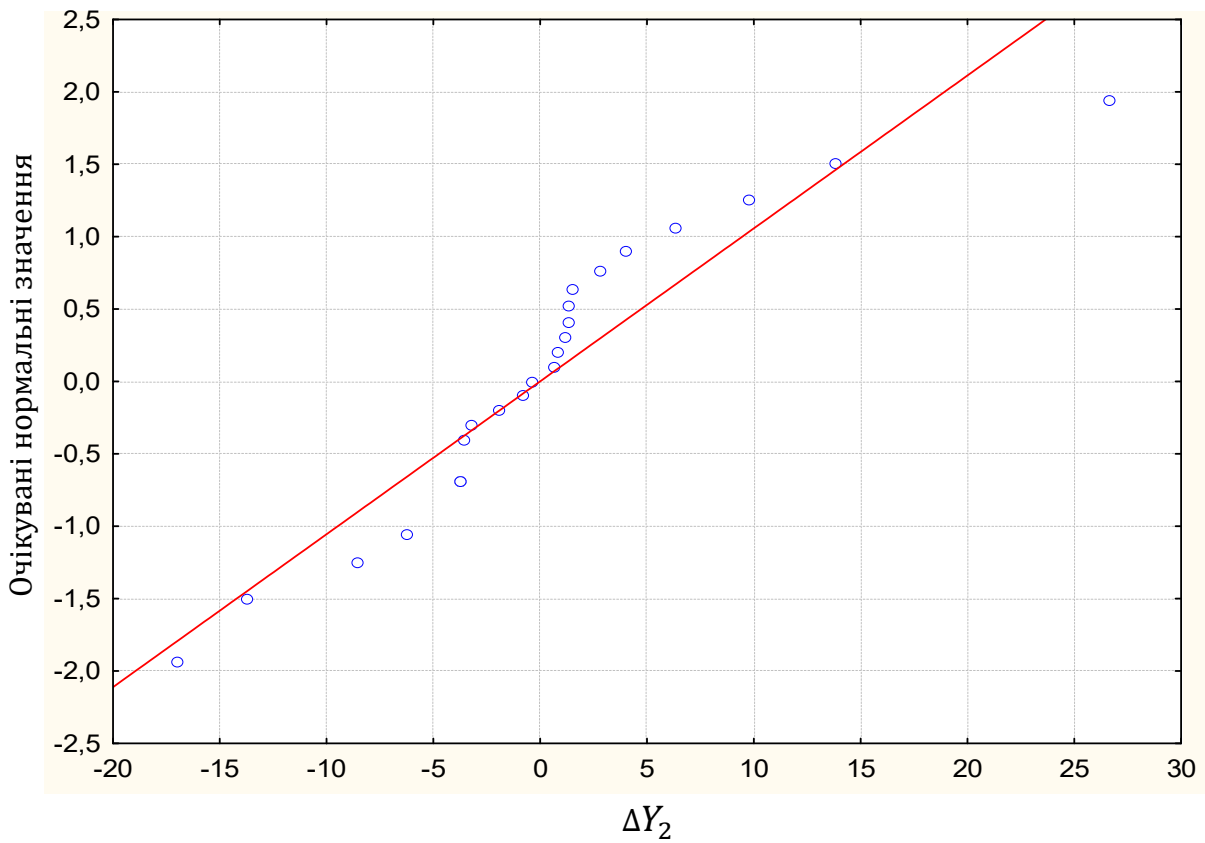
Продовження таблиці 3.19

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
15	3	1,78	80	60	86,4	85,97	91	94,20	0,0050	0,0352
16	3	1,78	90	60	90,4	89,81	106	103,23	0,0065	0,0262
17	3	1,78	95	60	92,5	91,85	109	108,30	0,0070	0,0064
18	3	1,78	100	60	94,3	93,96	110	113,75	0,0035	0,0341
19	3	1,78	100	5	82,5	82,82	79	77,82	0,0039	0,0150
20	3	1,78	100	10	86,5	84,26	84	82,47	0,0259	0,0182
21	3	1,78	100	20	85,8	86,88	89	90,95	0,0126	0,0219
22	3	1,78	100	40	86,3	91,10	96	104,57	0,0557	0,0893
23	3	1,78	100	60	94,3	93,96	110	113,75	0,0035	0,0341
24	3	1,78	100	90	93,8	95,71	113	119,21	0,0204	0,0550
25	3	1,78	100	120	94,6	94,39	116	114,68	0,0022	0,0113
Середні відносні похибки апроксимації ($\bar{\epsilon}$)									0,0147	0,0957

При перевірці адекватності рівняння 3.3 та 3.4 встановлено наступні закономірності.

Основна частка залишків ($\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{reg} - Y_{ij}$), зображених на гістограмах (рис. 3.24 та 3.25) і пробіт-графіках (рис. 3.26 та 3.27), зосереджена навколо нуля, що вказує на першу обов'язкову ознаку адекватності одержаних рівнянь.

Рисунок 3.24 – Гістограма залишків ΔY_1 Рисунок 3.25 – Гістограма залишків ΔY_2

Рисунок 3.26 – Пробіт-графік залишків ΔY_1 Рисунок 3.27 – Пробіт-графік залишків ΔY_2

Середні відносні похибки апроксимації:

$$\bar{\varepsilon}_1 = 0,0147 (1,47 \%)$$

$$\bar{\varepsilon}_2 = 0,0957 (9,57 \%)$$

Згідно з рекомендаціями **(Цегелик, 2011)** при $\bar{\varepsilon} = 0-10 \%$ – точність прогнозу є висока, при $\bar{\varepsilon} = 10-20 \%$ є доброю, а при $\bar{\varepsilon} = 20-50 \%$ є задовільною. Виходячи з цього можна стверджувати, що побудовані моделі мають високу відповідність експериментальним даним.

Розрахункові значення критерію Фішера:

$$F_1 = 22,53$$

$$F_2 = 7,54$$

Згідно з таблицею значень критерію Фішера **(Harter та Owen, 1973)**, при рівні значимості $\alpha = 0,05$ критичні значення:

$$F_{1\ cr} = F_{2\ cr} = F(0,05; 24; 10) = 2,74$$

Тобто є меншими від розрахункових, що, в свою чергу, підтверджує адекватність моделі.

Значення коефіцієнтів детермінації:

$$R_1^2 = 0,9693$$

$$R_2^2 = 0,9135$$

Тобто 96,93 % і 91,35 % зміни функцій відклику (Y_1 та Y_2 , відповідно) визначаються вибраними технологічними параметрами процесу (X_1, X_2, X_3 та X_4).

Розрахункові значення критерію статистики:

$$S_1 = 22,53$$

$$S_2 = 7,54$$

Згідно з таблицею значень критерію Фішера **(Harter та Owen, 1973)** при рівні значимості $\alpha = 0,05$ критичні значення дорівнюють:

$$S_{1\ cr} = S_{2\ cr} = S(0,05; 24; 10) = 2,86$$

Це вказує на статистичну значимість коефіцієнтів детермінації R_i^2 ($S_{1\ cr} < S_1$).

Отримані дані свідчать про адекватність ЕСМ процесу одержання ФФС-КВС-Н, статистичну значимість результатів та наявність сильного зв'язку між функціями відклику (Y_1 та Y_2) і вибраними технологічними параметрами (X_1, X_2, X_3 та X_4).

На основі рівнянь регресії (3.3 та 3.4) методом рівномірного пошуку значень функцій відклику знаходили оптимальні технологічні параметри процесу, які можуть забезпечити максимальні вихід ФФС-КВС-Н та ТР отриманої смоли. Програма оптимізації процесу одержання смоли-модифікатора методом поліконденсації СФ-ШФФ із формальдегідом подана у додатку А. Знайдені оптимальні значення основних технологічних параметрів процесу, та експериментальні дані за близьких значень, подано у табл. 3.20.

Таблиця 3.20 – Оптимальні значення основних технологічних параметрів синтезу ФФС-КВС-Н

Кількість конц. НСІ (X_1), % мас. на СФ-ШФФ	Масове співвідношення сировини (СФ-ШФФ) до формаліну (X_2)	Температура (X_3), °C	Тривалість (X_4), хв.	Вихід смоли, % мас. на СФ-ШФФ		Температура розм'якшення смоли, °C	
				Y_1	Y_1^{reg}	Y_2	Y_2^{reg}
Розрахункові значення за рівняннями 3.3 та 3.4							
2,40	1,95	84	42	–	99,0	–	94
Розрахункові значення за рівнянням 3.2							
–	1,95	84	42	–	95,4	–	–
Експериментальні значення							
2,40	1,95	85	42	95,0	–	93	–

За оптимальних значень технологічних параметрів ($X_1 = 1,95$ % мас.; $X_2 = 2,95$; $X_3 = 85$ °C; $X_4 = 42$ хв.), що близькі до прогнозованих, отримано смолу з високими виходом – 95,0 % мас. на бітум та ТР – 93 °C. Відносна різниця між

експериментальними та прогнозованими значеннями складає: 4,0 % (для Y_1) і 2,1 % (для Y_2).

Підставивши знайдені оптимальні значення температури та тривалості ($T = 357$ К та $\tau = 2520$ с) у кінетичне рівняння 3.4 отримаємо, що $y_{84} = 80,2$ % мас., знаючи масове співвідношення СФ-ШФФ до формаліну знаходимо вихід смоли на СФ-ШФФ – 95,4 % мас. (табл. 3.20). Значення виходів розрахованих за кінетичним рівнянням (3.2) і ЕСМ (3.3) та експериментально встановлене є практично однаковими (табл. 3.19), що доводить також адекватність знайдених рівнянь.

3.5 Властивості бітумів модифікованих фенол-крезоло-формальдегідними смолами

Попередньо встановлено, що введення синтезованих модифікаторів значно покращує деякі експлуатаційні властивості бітумів. Для встановлення оптимальних значень технологічних параметрів модифікування бітумів з метою одержання БПС, які би відповідали діючим вимогам, вивчався вплив кількості модифікатора (ФФС-КВС-Н), тривалості та температури на їх основні фізико-механічні властивості.

3.5.1 Вплив технологічних параметрів на процес модифікування бітумів фенол-крезоло-формальдегідними смолами

3.5.1.1 Вплив температури на процес модифікування бітумів фенол-крезоло-формальдегідними смолами

Вплив температури модифікування на фізико-механічні властивості бітумів модифікованих ФФС-КВС-Н наведено у табл. 3.21. В подальших дослідженнях використовувалася смола-модифікатор (ФФС-КВС-Н), одержана за технологічних параметрів поданих у табл. 3.20.

Таблиця 3.21 – Вплив температури модифікування на фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих ФФС-КВС-Н

Показник	БО1	Температура модифікування, °С				
		110	150	190	220	250
1	2	3	4	5	6	7
Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	70	65	63	60	54	54
Температура розм'якшення (ТР), °С	46,0	47,0	47,2	49,0	50,8	50,6
Дуктильність за 25 °С (Д25), см	63	55	40	25	30	30
Зчеплюваність з поверхнею скла, %	33	50	64	94	96	96
Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	3,0	3,0	3,5	5,0	5,0	5,0
Однорідність (візуально)	(+)	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)

Умови модифікування БО1: кількість ФФС-КВС-Н – 2,5 % мас. на БО1; тривалість – 60 хв.

Видно, що введення в бітум ФФС-КВС-Н (за виключенням випадку 110 та 150 °С), приводить до збільшення ТР і, особливо, зчеплюваність окисненого бітуму (БО1) з поверхнями скла та щебеню (Щ1). Можна стверджувати, що за 110 та 150 °С відбувається фізичне модифікування та одержується БПС, яка не відповідає вимогам по однорідності. При модифікуванні бітумів вище 190 °С можна спостерігати значне підвищення ТР (до 50,8 °С) і особливо, зчеплюваність бітуму з поверхнями скла (до 96 %) та щебеню (до 5,0 балів). Також така БПС відповідає вимогам по однорідності, що свідчить про хімічну взаємодію компонентів БО1 та модифікатора.

Отже, модифікування бітумів ФФС-КВС-Н, найбільш доцільно проводити за температури вище 190 °С. Подальше вивчення впливу технологічних параметрів модифікування проводили за 190 °С.

3.5.1.2 Вплив тривалості на процес модифікування бітумів фенол-крезоло-формальдегідними смолами

Вплив тривалості модифікування на фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих ФФС-КВС-Н наведено у табл. 3.22.

Таблиця 3.22 – Вплив тривалості модифікування на фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих ФФС-КВС-Н

Показник	БО1	Тривалість модифікування, хв.			
		30	60	120	240
Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	70	65	60	54	53
Температура розм'якшення (ТР), °С	46,0	47,2	49,0	52,0	52,2
Дуктильність за 25 °С (Д25), см	63	55	25	30	28
Зчеплюваність з поверхнею скла, %	33	50	94	96	95
Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	3,0	3,5	5,0	5,0	5,0
Однорідність (візуально)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)

Умови модифікування БО1: кількість ФФС-КВС-Н – 2,5 % мас. на БО1; температура – 190 °С.

Перемішування бітуму та модифікатора впродовж 30 хв. призводить до незначного збільшення ТР та зчеплюваності з поверхнями скла (до 50 %) та щебеню (до 3,5). При збільшенні тривалості модифікування спостерігається збільшення ТР (за 60 хв. до 49,0 °С, більше 60 хв. до 52,2 °С) і, особливо, зчеплюваність бітуму з поверхнями скла та щебеню. Водночас модифікування більше 60 хв. приводить до зменшення П25 та Д25 одержаних БПС (табл. 3.25).

Виходячи з вищенаведеного, модифікування нафтових бітумів ФФС-КВС-Н, найбільш доцільно проводити за тривалості 60 хв.

3.5.1.3 Вплив кількості фенол-крезоло-формальдегідних смол на процес модифікування бітумів

Вплив кількості модифікатора на фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих ФФС-КВС-Н наведено у табл. 3.23.

Таблиця 3.23 – Вплив кількості модифікатора на фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих ФФС-КВС-Н

Показник	БО1	Кількість ФФС-КВС-Н, % мас. на бітум			
		0,5	1,0	2,5	5,0
Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	70	69	68	60	49
Температура розм'якшення (ТР), °С	46,0	46,6	48,0	49,0	53,2
Дуктильність за 25 °С (Д25), см	63	55	46	25	17
Зчеплюваність з поверхнею скла, %	33	67	87	94	97
Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	3,0	4,0	5,0	5,0	5,0
Однорідність (візуально)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)

Умови модифікування БО1: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.

Збільшення кількості ФФС-КВС-Н в БПС дозволяє підвищити ТР (з 46,0 до 53,2 °С) і, особливо, зчеплюваність бітуму з поверхнями скла (до 97 %) та щебеню (до 5,0 балів). Водночас, варто зауважити, що введення більше 2,5 % мас. модифікатора призводить до значного зменшення П25 (до 49 дмм) та Д25 (до 17 см). Тому оптимальною кількістю смоли-модифікатора слід вважати до 2,5 % мас. на бітум.

Отже, оптимальними значеннями технологічних параметрів модифікування нафтових бітумів ФФС-КВС-Н є:

- температура – 190 °С;
- тривалість – 60 хв.;
- кількість модифікатора – до 1,0 у випадку використання, як адгезійної добавки, 2,5-5,0 % мас. на бітум у випадку використання, як полімерної добавки.

Надалі більш детально вивчали властивості бітумів модифікованих ФФС-КВС-Н.

3.5.2 Адгезійні властивості бітумів, модифікованих фенол-крезоло-формальдегідними смолами

Щоб встановити ефективність дії ФФС-КВС-Н, як адгезійної добавки, порівнювали основні характеристики вихідного окисненого бітуму марки (БО1) та

бітуму з вмістом смоли-модифікатора – 1,0 та 2,5 % мас. Враховуючи, що з вихідного бітуму при введенні адгезійної добавки, як правило, одержують марку БНД-А 60/90 згідно **СОУ 45.2-00018112-067:2011**, саме з вимогами до цього товарного продукту і порівнювали основні характеристики отриманих зразків.

Основні характеристики БО1 та бітуму, модифікованого ФФС-КВС-Н наведені в табл. 3.24.

Таблиця 3.24 – Фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих ФФС-КВС-Н

Показник	БО1 (БНД 60/90)	БО1 + 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н	БО1 + 2,5 % мас. ФФС-КВС-Н	Вимоги до БНД-А 60/90 згідно із СОУ 45.2- 00018112-067:2011
Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	70	68	60	61-90
Температура розм'якшення (ТР), °С	46,0	48,0	49,0	47,0-53,0
Дуктильність за 25 °С (Д25), см	63	58	52	≥ 55
Температура крихкості за Фраасом (ТК), °С	-18	-18	-18	≤ -12
Зчеплюваність з поверхнею скла, %	33	87	94	75
Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), бал	3,0	5,0	5,0	5,0
Однорідність (візуально)	(+)	(+)	(+)	не нормується

Умови модифікування БО1: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.

Додавання 1,0-2,5 % мас. модифікатора на вихідний бітум збільшує ТР на 2,0-3,0 °С (з 46,0 до 48,0-49,0 °С), зменшує П25 на 2-10 дмм (з 70 до 68-60 дмм). Проте, слід відзначити, що додавання ФФС-КВС-Н дозволяє значно підвищити зчеплюваність БО1 з поверхнями скла (до 87-94 %) та щебеню (до 5,0 балів). Тобто, її доцільно використовувати, як адгезійну добавку до бітумів. Також, дозування смоли-модифікатора, як адгезійної добавки не повинно перевищувати 1,0 % мас. на

бітум. Збільшення дозування понад 1,0 % мас. суттєво не впливає на адгезійні властивості БПС.

Для підтвердження відмінних адгезійних властивостей БПС із використанням ФФС-КВС-Н, додатково було визначено схильність бітумів до відшарування від кислого заповнювача (щебеню – Щ1) АБ впродовж тривалого періоду часу (англ. rolling bottle test – RBT). Випробування на динамічне відшарування в'язучого проводили згідно ДСТУ EN 12697-11:2018. Тривалість обертання пляшок була – 6, 12, 24, 48 та 72 год. Результати випробування зображені на рис. 3.28.

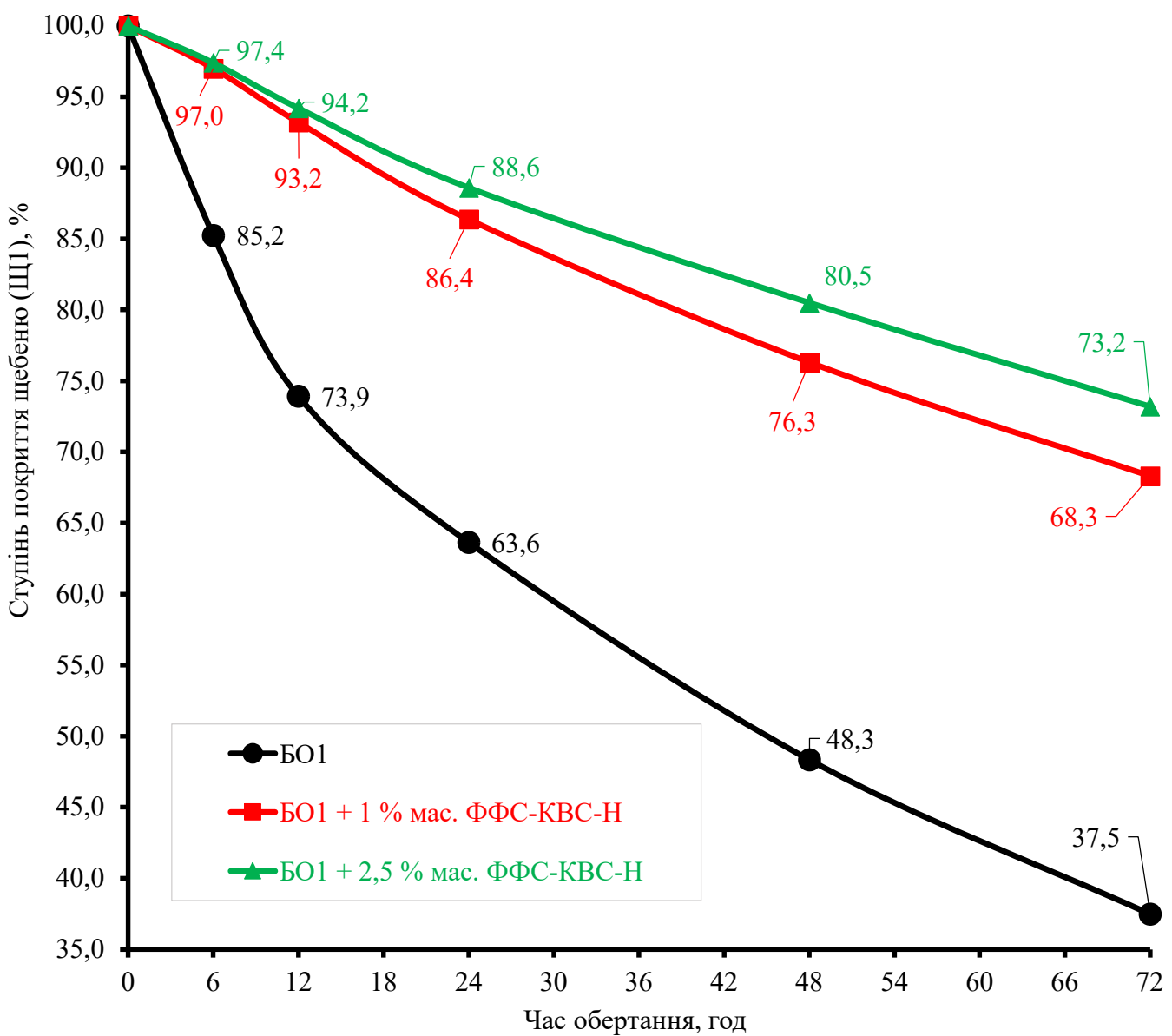


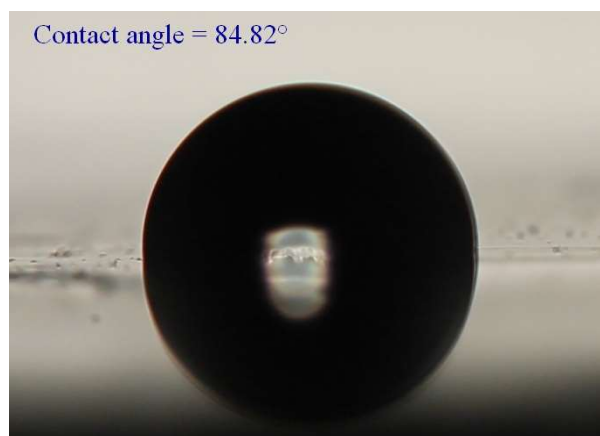
Рисунок 3.28 – Результати випробувань на відшарування бітумів від кислого щебеню (Щ1) за методом RBT

БПС у складі якої є ФФС-КВС-Н є набагато менш схильними до відшарування, тобто володіють більшою міцністю зчеплюваності в'язучого з щебенем у порівнянні з вихідним БО1. Наприклад, маркером характеристики на відшарування в'язучого у RBT є 24 год. обертання, для немодифікованого БО1 ступінь покриття щебеню становить 63,6 %, для модифікованого бітуму ФФС-КВС-Н значно більше – 86,4-88,6 %. Якщо порівнювати між собою БПС із 1,0 та 2,5 % мас. смоли-модифікатора, то ефективність їх дії практично однакова і це ще раз доводить, що дозування ФФС-КВС-Н не повинно перевищувати 1,0 % мас. на бітум.

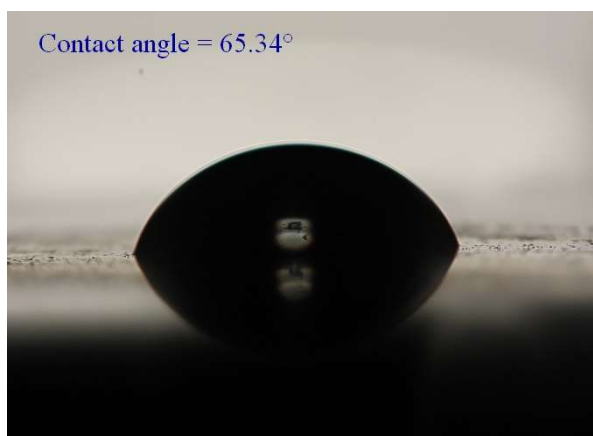
Наведені вище статичні (зчеплюваність з поверхнями скла та щебеню) і динамічні (RBT) випробування дозволяють визначити здатність бітумної плівки утримуватися на поверхні мінерального матеріалу у воді. Методи візуальної оцінки відсоткової кількості бітумної плівки рекомендується використовувати для аналізу зразків бітумних матеріалів в одній лабораторії. Однак результати таких випробувань важко порівнювати з результатами інших лабораторій (за винятком застосування гіперспектральної візуалізації та цифрового аналізу зображень) **(Brożyna and Kowalski, 2016; Grönniger et al., 2010; Komačka et al., 2019; Mei et al., 2021)**.

Вільна енергія поверхні (ВЕП) бітумних матеріалів є важливою характеристикою для прогнозування (передбачення) гідрофобних властивостей бітумних плівок, про що свідчить значна кількість публікацій, а також спроби узагальнення та стандартизації цих досліджень, як це зроблено, наприклад, у дослідженні **(Little and Bhasin, 2007)**. Відомо, що адгезію бітуму до мінерального матеріалу можна також визначити на основі розрахунку ВЕП **(Martínez-Rodríguez and Esquena, 2021; Molina et al., 2010)** та її полярної і дисперсійної складових **(Cantin et al., 2010; Martínez-Rodríguez and Esquena, 2021)**, шляхом вимірювання кута змочування (англ. contact angle) рідин з різною гідрофільністю (вода та етиленгліколь) на плівках бітумного матеріалу за кімнатних умов (23 ± 1 °C).

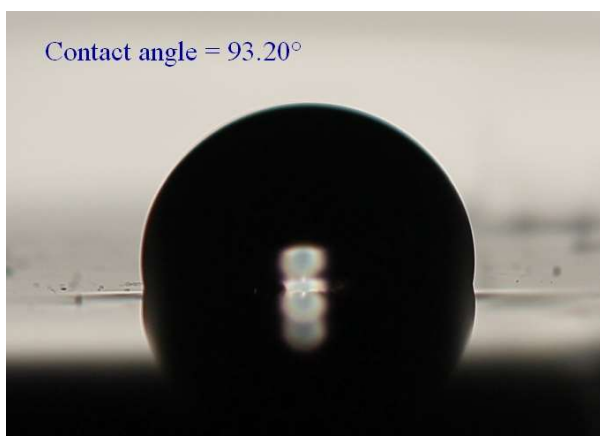
Визначення кута змочування та розрахунок ВЕП проводили за методикою, описаною в підрозд. 2.3.8. Результати представлені на рис. 3.29 та табл. 3.25.



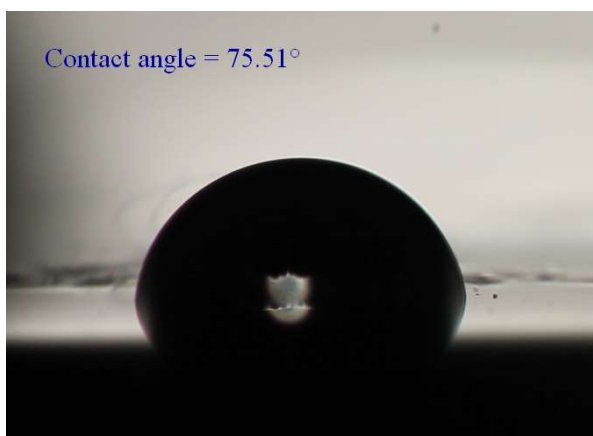
а) крапля води на БО1



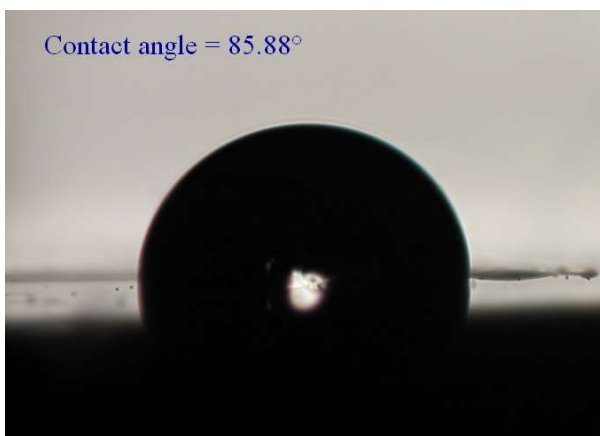
б) крапля етиленгліколю на БО1



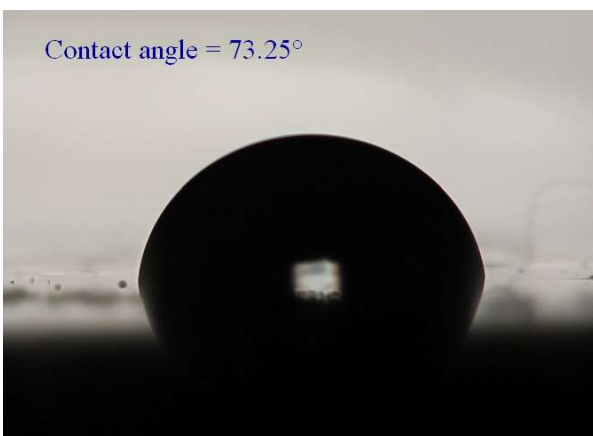
в) крапля води на
БО1 + 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н



г) крапля етиленгліколю на
БО1 + 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н



д) крапля води на
БО1 + 2,5 % мас. ФФС-КВС-Н



е) крапля етиленгліколю на
БО1 + 2,5 % мас. ФФС-КВС-Н

Рисунок 3.29 – Фотографії крапель та кути змочування води і етиленгліколю (5 мкл) на поверхні бітумів

Таблиця 3.25 – Кути змочування та ВЕП немодифікованого та модифікованих бітумів

Зразок	Кут змочування, °		Енергія поверхні компонентів, мДж/м ²		Загальна енергія поверхні, мДж/м ²
	вода	етиленгліколь	γ_s^d	γ_s^h	γ_s^{total}
БО1	84,82	65,34	14,90	9,21	24,11
БО1 + 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н	93,20	75,51	12,68	6,18	18,85
БО1 + 2,5 % мас. ФФС-КВС-Н	85,88	73,25	7,85	13,19	21,04

Примітка: γ – енергія поверхні (поверхневий натяг); індекси s відносяться до енергії поверхні твердих тіл; індекси d означають компоненту дисперсійної сили ВЕП для твердого тіла; h – компоненту полярності (водневий зв'язок і диполь-дипольна взаємодія) ВЕП для твердого тіла.

На рис. 3.30 показані кути змочування між рідинами (вода та етиленгліколь) і плівками бітуму. Значення кута змочування, вищі або нижчі за 90°, показують гідрофобність або гідрофільність зразків, відповідно. На рис. 3.31 показано збільшення кута змочування бітумів, модифікованих ФФС-КВС-Н, тобто такі бітуми мають більш гідрофобну природу, а, отже, на поверхні бітуму утримується менше молекул води. Це свідчить про те, що бітум, модифікований ФФС-КВС-Н, є менш сприйнятливим до вологи порівняно з немодифікованим БО1.

З даних, наведених у табл. 3.25 та на рис. 3.29, можна зробити висновок, що введення ФФС-КВС-Н до складу бітуму знижує загальну ВЕП модифікованих бітумів. В той же час, звертає на себе увагу мінімальне значення сумарного показника ВЕП для бітуму, модифікованого 1,0 % мас. смоли. Також видно, що дисперсійна складова ВЕП для бітумів була вищою за полярну складову (водневі зв'язки та диполь-дипольні взаємодії), але виключно для бітуму, модифікованого 2,5 % мас. ФФС-КВС-Н, де дисперсійна складова є меншою за полярну.

Оскільки для досягнення мінімальної гідрофільності поверхні бітуму бажано, щоб загальна кількість ВЕП та її полярної складової була якомога меншою, то бітум, модифікований 1,0 % смоли, ймовірно, буде найоптимальнішим варіантом, що підтверджує попередні дослідження. Збільшення вдвічі полярної складової (з 6,18 до 13,19 мДж/м²), а разом з нею і значення загальної питомої теплоємності (з 18,85 до

21,04 мДж/м²) при збільшенні кількості смоли з 1,0 до 2,5 % мас., можна пояснити появою на поверхні бітуму більшої кількості полярних груп, зокрема гідроксильних з ФФС-КВС-Н, які не змогли повністю зв'язатись з компонентами бітуму в об'ємі. Аналогічне явище щодо зменшення загальної ВЕП спостерігається при утворенні зшитих структур фенолформальдегідних смол, коли частина ОН-груп зникає з поверхні (рис. 3.30) (Lee et al., 2002).

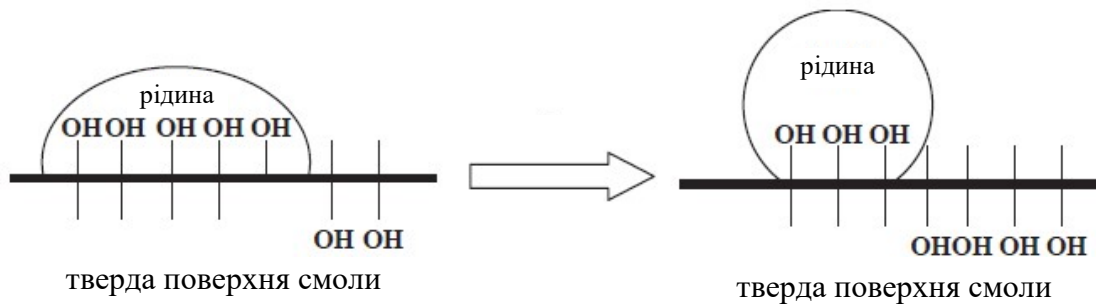


Рисунок 3.30 – Схематична модель збагачення поверхні неполярними компонентами, що містять полярну реакційноздатну функційну групу

Цікаво також розглянути відносний внесок дисперсної та полярної складових у величину загальної ВЕП для різної кількості смоли, який показано на рис. 3.31. Максимальний внесок дисперсної складової (67 %) спостерігається для бітуму, модифікованого 1,0 % мас. смоли, порівняно з двома іншими досліджуваними зразками, де цей внесок менший на 5 та 30 % відповідно для чистого БО1 та бітуму, модифікованого 2,5 % мас. смоли. При цьому мінімальний внесок полярної компоненти (33 %) отримано для бітуму, модифікованого 1,0 % мас. смоли. Максимальний внесок полярної компоненти (63 %) добре узгоджується з результатами, наведеними у табл. 3.27, де параметри адгезії бітуму, модифікованого ФФС-КВС-Н, до полярних твердих поверхонь (скла та кислого щебеню (Щ1)) зростають зі збільшенням кількості смоли в бітумі з 1,0 до 2,5 % мас.

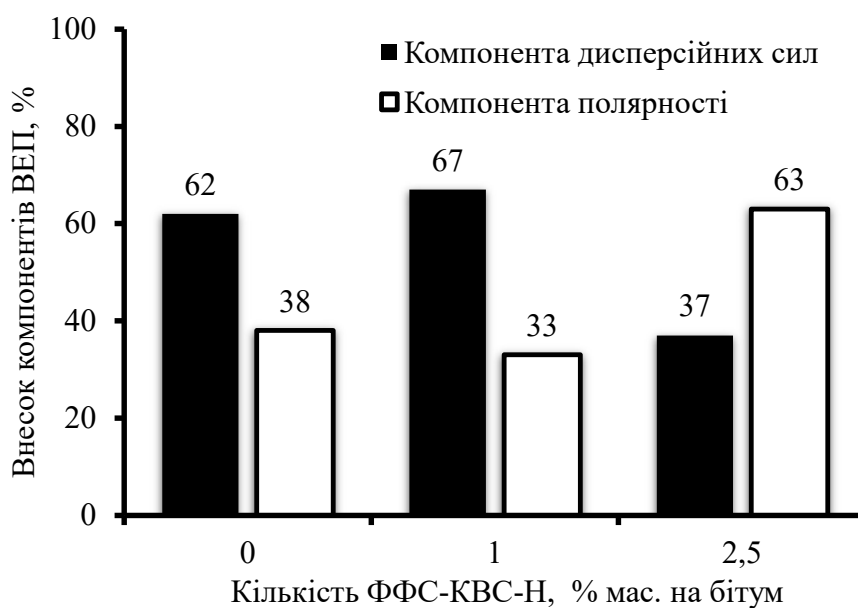


Рисунок 3.31 – Вплив ФФС-КВС-Н на внесок компонентів ВЕП

Таким чином, за результатами дослідження загальної ВЕП, його складових та оцінки гідрофобності поверхні бітуму можна стверджувати, що в даному випадку оптимальним є бітум, модифікований 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н. Оскільки поверхня заповнювачів є полярною, то більший внесок полярної складової в загальну ВЕП буде сприяти підвищенню міцності зчеплюваності бітумного в'язучого з поверхнею заповнювачів (щебеню), але тут також необхідно враховувати дисперсну складову, яка, очевидно, забезпечує значний внесок в міцність бітумної плівки на поверхні заповнювача. Це підтверджується даними літератури (**Akbari and Modarres, 2020; Hamed and Moghadas Nejad, 2015**), де вказано, що міцність адгезії бітум / заповнювач в основному відбувається за рахунок дисперсійної складової сили та ковалентних зв'язків.

3.5.3 Структурно-реологічні властивості бітумів, модифікованих фенол-крезоло-формальдегідними смолами

Згідно даних наведених в розділі 1, реологічні властивості залежать від групового складу (вмісту мальтенів та асфальтенів), що у свою чергу визначає структурний тип бітуму. Згідно методики, описаної у підрозд. 2.5.5, були встановлені структурні типи бітумів за розрахунковими критеріями (табл. 3.26).

Таблиця 3.26 – Структурні типи бітумів за розрахунковими критеріями

Зразок	Визначення структурного типу за критеріями					
	П, °С	Структурний тип	IP	Структурний тип	ПЗ	Структурний тип
БО1	64	III тип – «золь-гель»	-1,48	II тип – «золь»	0,12	III тип – «золь-гель»
БО1 + 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н	66	III тип – «золь-гель»	-0,99	III тип – «золь-гель»	0,14	I тип – «гель»
БО1 + 2,5 % мас. ФФС-КВС-Н	67	III тип – «золь-гель»	-1,04	II тип – «золь»	0,15	I тип – «гель»

За більшістю розрахункових критеріїв (табл. 3.26) усі досліджені зразки бітумів відносяться до III структурного типу – золь-гель. Для підтвердження цього, були проведені дослідження структурного типу бітумів за груповим складом (табл. 3.27). Ці дані підтвердили результати досліджень з визначення структурних типів бітумів за розрахунковими критеріями. Це дає змогу вважати, що структурні типи визначені за розрахунковими критеріями, що базуються на фізико-механічних властивостях, мають певну кореляцію із фактичним визначенням структурного типу бітуму за допомогою групового складу.

Таблиця 3.27 – Структурний тип бітумів за груповим складом

Зразок	Груповий склад, % мас.			Відношення		Структурний тип
	Асфальтени (А)	Смоли (С)	Оливи (О)	$\frac{A}{A+C}$	$\frac{A}{O+C}$	
БО1	21,4	31,1	47,5	0,41	0,27	III тип – «золь-гель»
БО1 + 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н	21,7	28,6	49,7	0,43	0,28	III тип – «золь-гель»
БО1 + 2,5 % мас. ФФС-КВС-Н	23,1	30,1	46,8	0,43	0,30	III тип – «золь-гель»

Як свідчать вищенаведені дані, модифікування окисненого бітуму (БО1) особливо не змінює груповий склад вихідного бітуму і відповідно його структурний

тип. Загалом досліджені бітуми відносяться до III типу – «золь-гель». З табл. 3.27 також видно, що більшість ФФС-КВС-Н переходить при розділенні у асфальтени, що більш сприяє переходу до структурного типу «гель».

Також були проведенні реологічні дослідження зразків бітумних матеріалів у інтервалі температур 60-80 °С, які проводили на ротаційному віскозиметрі згідно з ДСТУ EN 13302:2019. Результати подано на рис. 3.32-3.34.

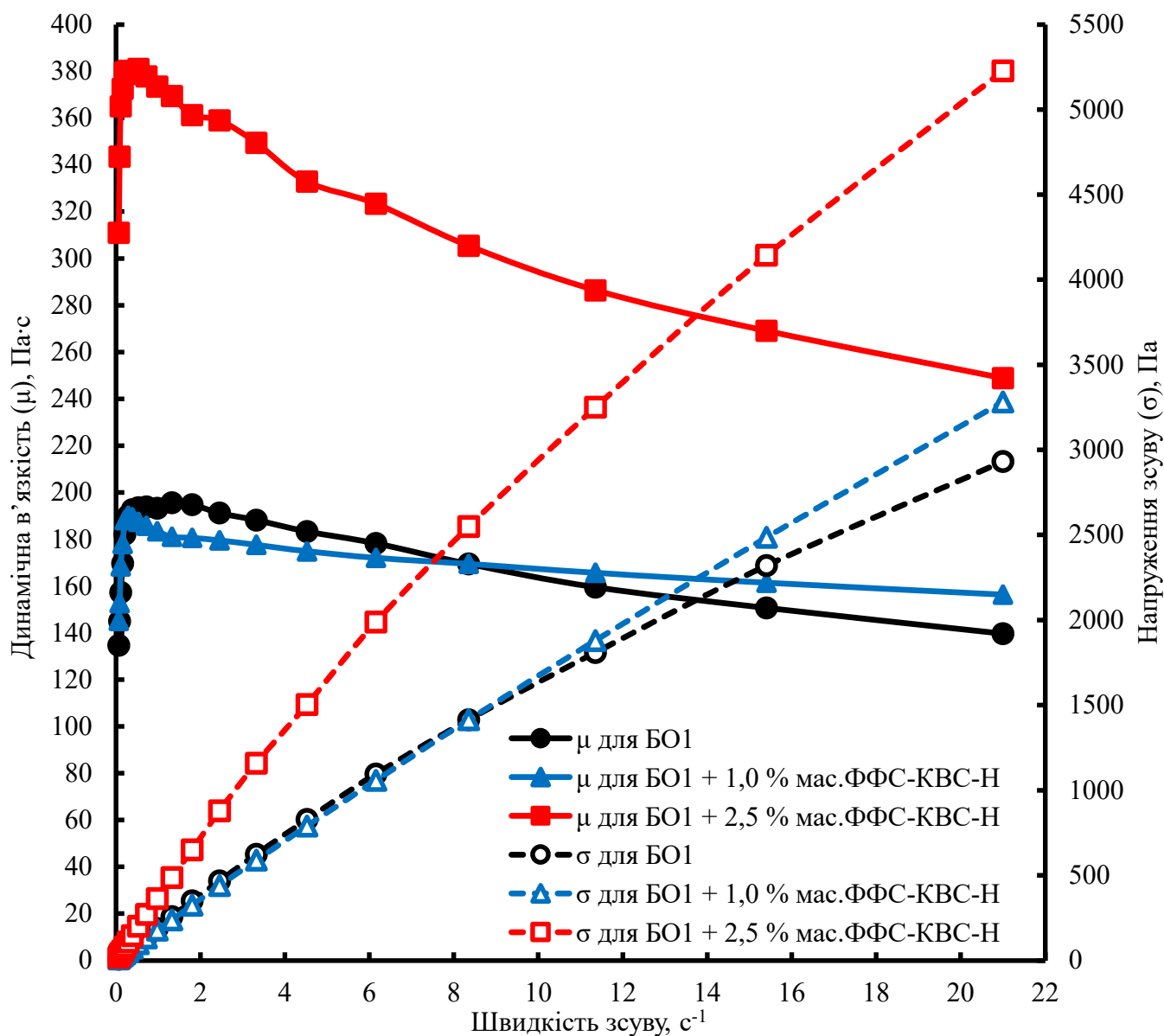


Рисунок 3.32 – Залежність динамічної в'язкості (μ) та напруження зсуву (σ) від швидкості зсуву за 60 °С

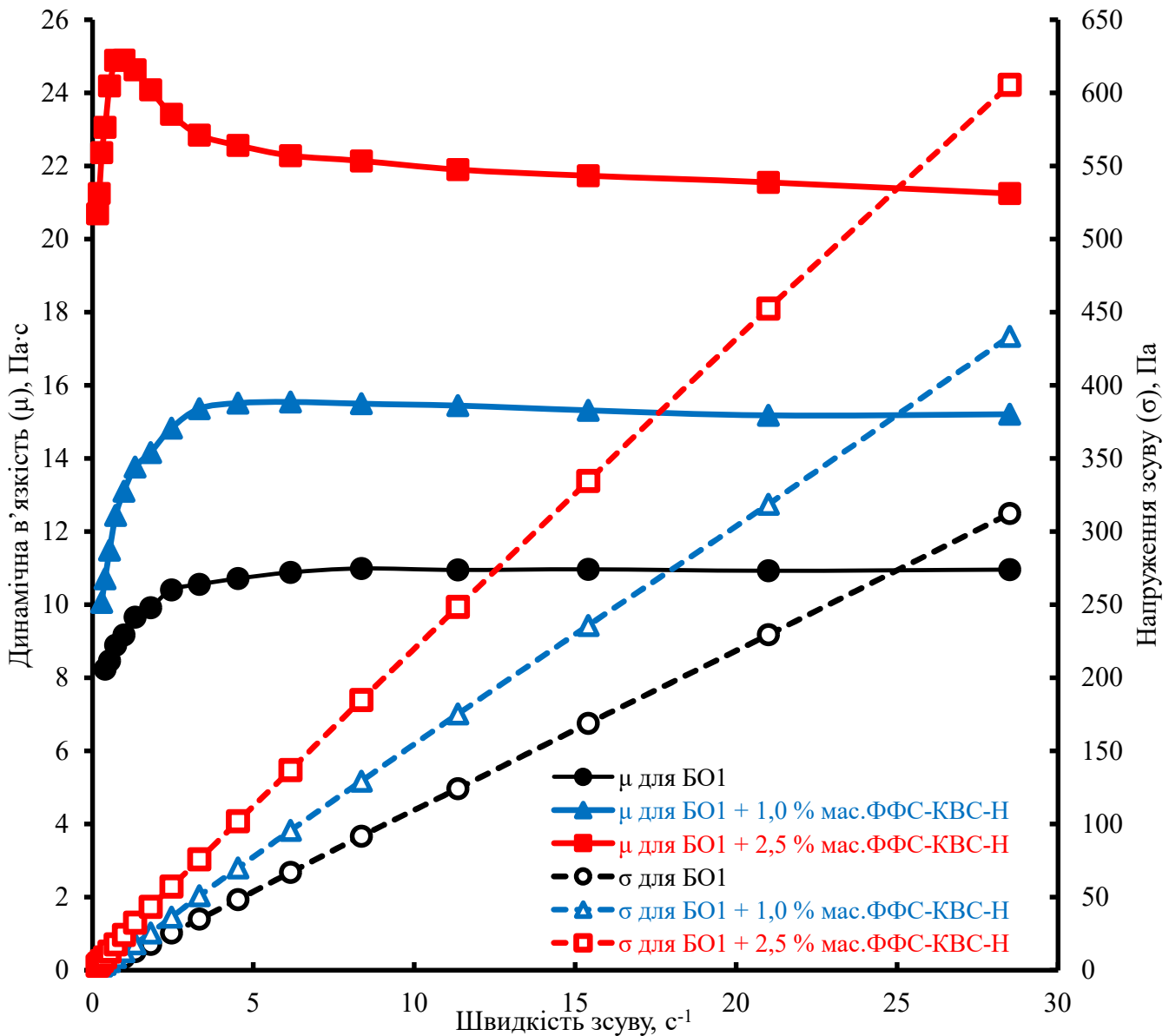


Рисунок 3.33 – Залежність динамічної в'язкості (μ) та напруження зсуву (σ) від швидкості зсуву за $80\text{ }^{\circ}\text{C}$

З рис. 3.34 видно, що в'язкісно-температурна залежність вихідного бітуму (БО1) і бітуму, модифікованого 1,0 % мас. смоли практично однакові. На відміну від бітуму модифікованого 2,5 % мас. смоли, який демонструє більш неньютонівську поведінку у порівнянні із іншими двома зразками бітумних матеріалів. Такі дані корелюються із припущенням, що більша кількість смоли у БПС сприяє переходу його у структурний тип «гель». Модифікування бітуму ФФС-КВС-Н у кількості 2,5 % мас. дозволяє збільшити динамічну в'язкість за температури $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ практично удвічі (із 195,6 до 381,0 Па·с) у порівнянні з вихідним бітумом, тобто за таких кількостей

досліджувана смола веде себе, як полімерний модифікатор. Пояснюється це тим, що за такої кількості ФФС-КВС-Н бере участь у побудові міцнішої колоїдної структури (каркасу) одержаної БПС, на що вказують більші значення напруження зсуву (особливо за 60 °С; рис. 3.32).

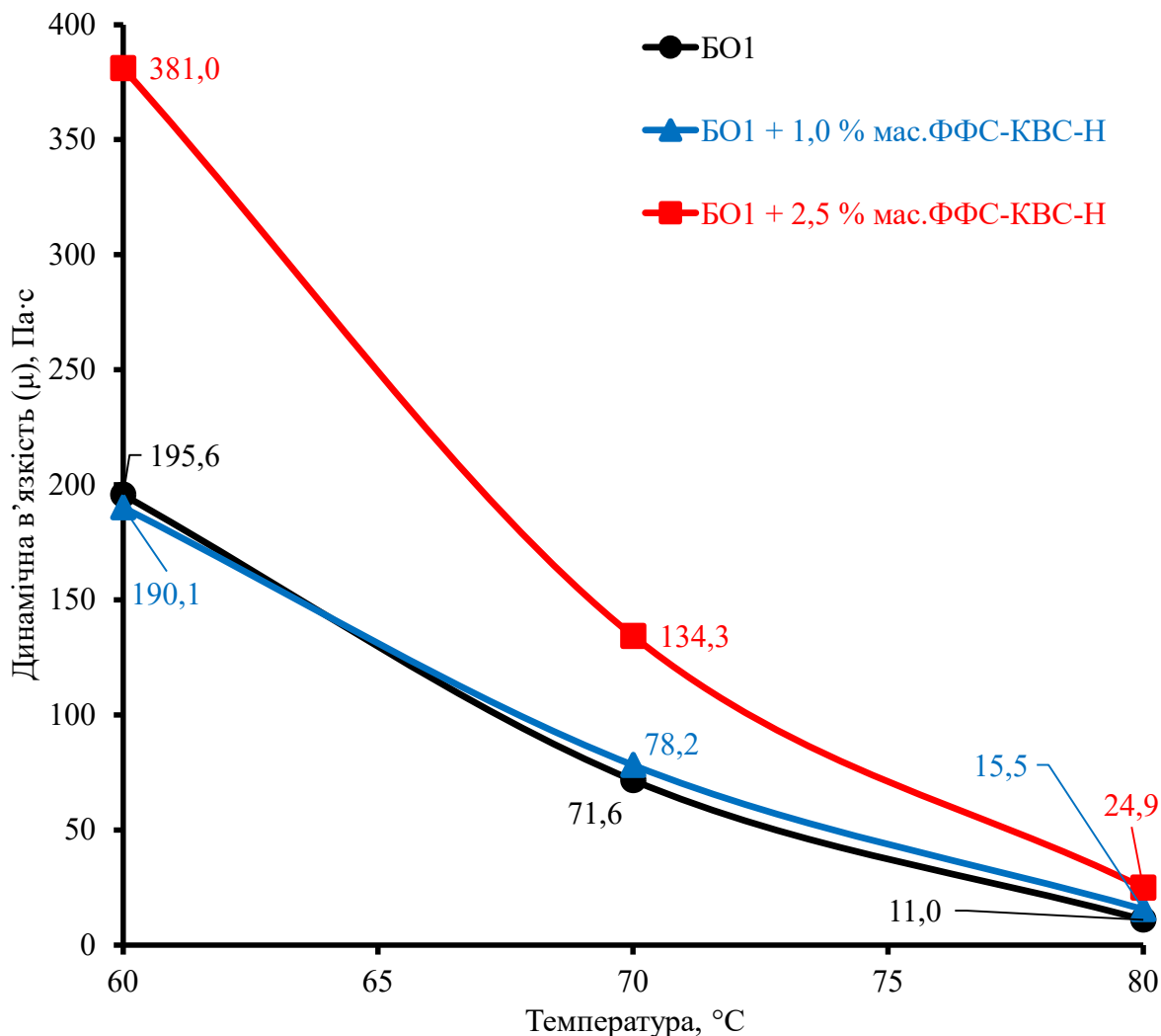


Рисунок 3.34 – Вплив температури (у інтервалі 60-80 °С) на динамічну в'язкість бітумів (μ)

Якщо порівнювати показники ТР і динамічної в'язкості за 60 °С для одержаних БПС, при додаванні ФФС-КВС-Н до бітуму, ТР суттєво не збільшується (із 46,0 до 49,0 °С; табл. 3.24), чого неможна сказати про в'язкість, яка, як було уже сказано, підвищується практично у два рази. Динамічна в'язкість за 60 °С є фундаментальною величиною, на відміну від емпіричного показника – ТР, вона більш реально демонструє поведінку в'язучого за високих температур експлуатації покриття.

Результати, описані вище, підтверджують ефективність використання такого олігомерного модифікатора, що дозволить зменшити колієутворення із використанням таких БПС при укладанні АБ. Отримані результати досліджень підтверджують також попереднє припущення, що ФФС-КВС-Н за дозування до 1,0 % мас. доцільніше використовувати, як адгезійну добавку, а за 2,5 % мас., як полімерний модифікатор, для одержання БМП.

140-160 °С є технологічними температурами нагрівання бітуму для виробництва АБС (Vega et al., 2022). Вплив температури у інтервалі 130-180 °С на динамічну в'язкість бітумів зображено на рис. 3.35.

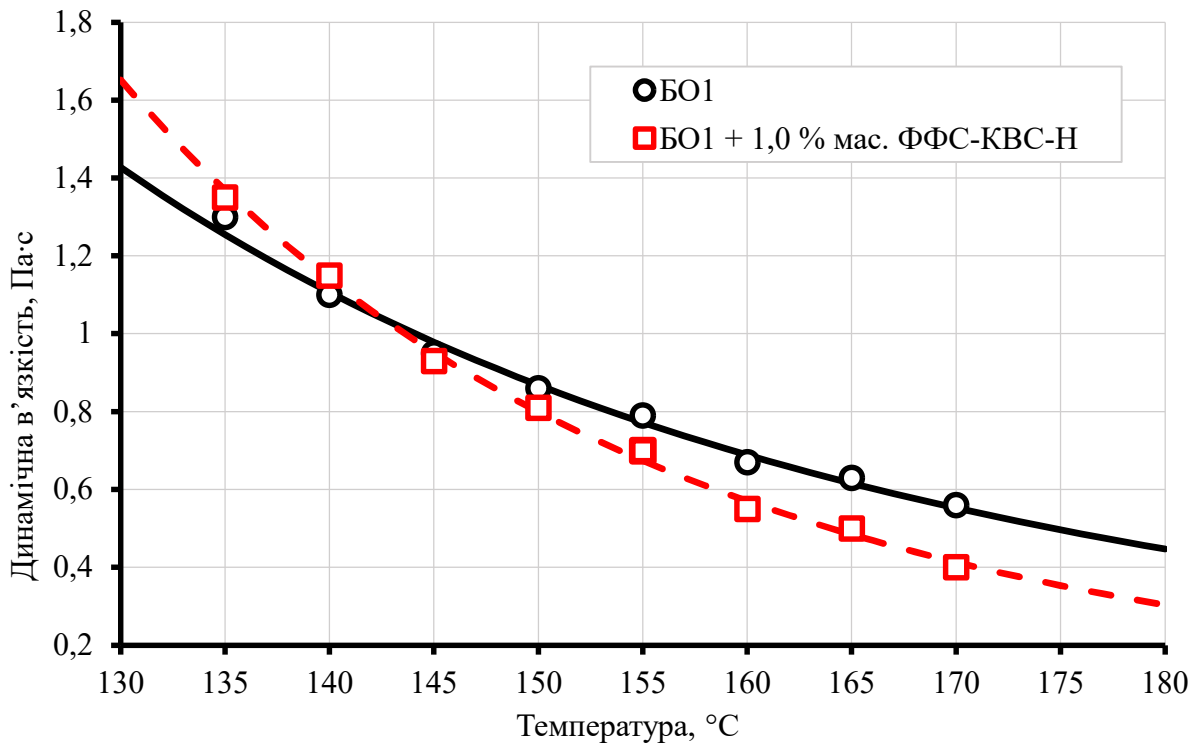


Рисунок 3.35 – Вплив температури (у інтервалі 130-180 °С) на динамічну в'язкість бітумів (μ)

З даних, наведених на рис. 3.35, видно, що вище 142 °С динамічна в'язкість бітуму, що містить 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н, є нижчою порівняно з вихідним бітумом. Нижча в'язкість модифікованого бітуму сприятиме кращому покриттю (утворенню більш рівномірної та безперервної бітумної плівки), а також кращому перемішуванню гарячого мінерального матеріалу (щебеню) під час приготування АБС. Тобто можна

припустити, що такі модифіковані бітуми матимуть вищу активну адгезію порівняно з базовим бітумом (**Paliukaitė et al., 2016**), тобто можуть виконувати роль енергозберігаючої добавки. Крім того, менша в'язкість бітумів за нижчих температур призводить до економії енергії, а також до зменшення інтенсивності технологічного старіння бітумних матеріалів (**Sarnowski et al., 2019**). Отже, можна зробити висновок, що зниження в'язкості бітуму, модифікованого малим вмістом смоли (до 1,0 % мас) є перспективним для технології приготування АБС.

3.5.4 Дослідження процесів старіння бітумів, модифікованих фенол-крезоло-формальдегідними смолами

Бітум в більшості дорожніх технологій застосовується гарячими (більше 150 °С), тому потрібно дослідити ефективність модифікування ФФС-КВС-Н після прогрівання бітуму за 163 °С. Моделювання короткочасного (технологічного) старіння бітумних матеріалів проводили за двома методиками: статичне – TFOT (ДСТУ EN 12607-2:2019) та динамічне – RTFOT (ДСТУ Б EN 12607-1:2015). Результати цих досліджень наведені в табл. 3.28.

Таблиця 3.28 – Моделювання технологічного старіння за методами TFOT та RTFOT для БО1 та БО1, модифікованого різною кількістю ФФС-КВС-Н

Зразок	Метод	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	Залишкова пенетрація за 25 °С, %	Температура розм'якшення, °С	Зміна температури розм'якшення, °С	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	Зміна маси, % мас.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
БО1	до старіння	70	–	46,0	–	33	3,0	–
	TFOT	58	81,4	51,6	5,6	38	3,0	0,03
	RTFOT	55	78,6	52,2	6,2	43	3,0	0,03

Продовження таблиці 3.28

БО1 + 1,0 % мас. ФФС- КВС-Н	до старіння	68	–	48,0	–	87	5,0	–
	TFOT	52	76,5	53,4	5,4	86	5,0	0,06
	RTFOT	49	72,1	54,4	6,4	80	4,5	0,085
БО1 + 2,5 % мас. ФФС- КВС-Н	до старіння	60	–	49,0	–	94	5,0	–
	TFOT	42	70,0	55,2	6,2	92	5,0	0,098
	RTFOT	38	63,3	56,0	7,0	89	5,0	0,114
Вимоги								
70/100 згідно ДСТУ EN 12591:2017	RTFOT	–	≥ 46	–	≤ 9	–	–	$\leq 0,8$
БНД 70/100 згідно ДСТУ 4044:2019	TFOT	–	≥ 59	–	≤ 6	–	–	$\leq 0,9$
БНД-А 70/100 згідно СОУ 45.2- 00018112- 067:2011	TFOT	–	≥ 59	–	≤ 6	≥ 65	$\geq 4,0$	$\leq 0,9$
БМКА 70/100-55 згідно ДСТУ 9133:2021	RTFOT	–	≥ 65	–	≤ 6	–	–	–
БМПА 70/100-55 згідно ДСТУ 9116:2021	RTFOT	–	≥ 65	–	≤ 6	–	–	–

Моделювання короткочасного (технологічного) старіння TFOT та RTFOT демонструє, що додавання ФФС-КВС-Н до окисненого бітуму (БО1) дещо зменшує опір твердінню. Також видно, що зістарені зразки за RTFOT мають більшу твердість у порівнянні із TFOT. В українських нормативних документах є більш розповсюдженою статична методика TFOT (ДСТУ 4044:2019 та СОУ 45.2-00018112-

067:2011), у європейських – динамічна RTFOT (ДСТУ EN 12591:2017, ДСТУ 9133:2021 та ДСТУ 9133:2021). Із отриманих результатів видно також, що методики старіння дещо відрізняються, при RTFOT одержуються більш тверді зразки в'язучих у порівнянні із TFOT.

Додавання ФФС-КВС-Н до бітуму у кількості до 1,0 % мас. за показниками технологічного старіння відповідає бітуму модифікованому адгезійною добавкою – БНД-А 70/100. Використання смоли у кількості більше 2,5 % мас. при модифікуванні бітумів вимагає паралельного використання інгібіторів старіння, тобто комплексного покращення властивостей (модифікування).

3.5.5 Стабільність при зберіганні бітумів, модифікованих фенол-крезоло-формальдегідними смолами

Одним з основних обмежень у застосуванні БМП є недостатня стабільність при зберіганні, особливо при тривалому зберіганні за високих температур. Такі умови зберігання або транспортування модифікованих бітумів можуть призвести до розділення (розшарування) бітуму та модифікатора через різницю в їх густині. Тенденція до фазового розділу між бітумом і модифікатором призведе до зміни фізичних властивостей системи, що, в свою чергу, може стати критично важливим під час практичного застосування таких БМП.

Для оцінки змін у поведінці бітуму, модифікованого ФФС-КВС-Н, визначали його показники після тривалого зберігання (72 год.) за високих температур (180 ± 5 °C) у тубах згідно ДСТУ EN 13399:2018. Результати дослідження наведені в табл. 3.29.

Із даних поданих у табл. 3.29 видно, що показники досліджуваних бітумів практично не змінюються із висотою тубів (верху і знизу), що свідчить про гомогенність одержаних бітумних матеріалів. Однак БПС із 2,5 % мас. ФФС-КВС-Н, демонструє дещо нижчу стабільність (гомогенність) порівняно з вихідним бітумом. Усі одержані БПС повністю відповідають за показниками однорідності вимогам до БМКА 70/100-55 та БМПА 70/100-55.

Таблиця 3.29 – Стабільності при зберіганні за 180 °С і 72 год. БО1 та БО1, модифікованого різною кількістю ФФС-КВС-Н

Зразок	Метод	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	Різниця пенетрації за 25 °С, дмм	Температура розм'якшення, °С	Різниця температур розм'якшення, °С
БО1	верх	70	0	46,0	0
	низ	70		46,0	
БО1 + 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н	верх	68	2	48,0	0,2
	низ	66		48,2	
БО1 + 2,5 % мас. ФФС-КВС-Н	верх	60	3	48,8	0,8
	низ	57		49,6	
Вимоги					
БМКА 70/100-55 згідно ДСТУ 9133:2021	–	–	≤ 25	–	≤ 6
БМПА 70/100-55 згідно ДСТУ 9116:2021	–	–	≤ 25	–	≤ 6

У роботах (Azam et al., 2018; Mazumder et al., 2018), присвячених вивченню морфології БМП із використанням SEM, показано, що диспергована олігомерна фаза має світлий колір (білі вкраплення), тоді як бітумна фаза залишається темною. З рис. 3.36 видно, що в бітумі, модифікованому різними кількостями смоли ФФС-КВС-Н, відсутня окрема олігомерна фаза (білі вкраплення), що може свідчити про те, що смола-модифікатор добре диспергується в бітумній фазі. Це призвело до структурного модифікування бітуму, що покращує його фізико-механічні властивості.

Вище зазначені результати стабільності при зберіганні та SEM підтверджують те, що при додаванні ФФС-КВС-Н до бітуму відбувається принаймні його часткове хімічне модифікування.

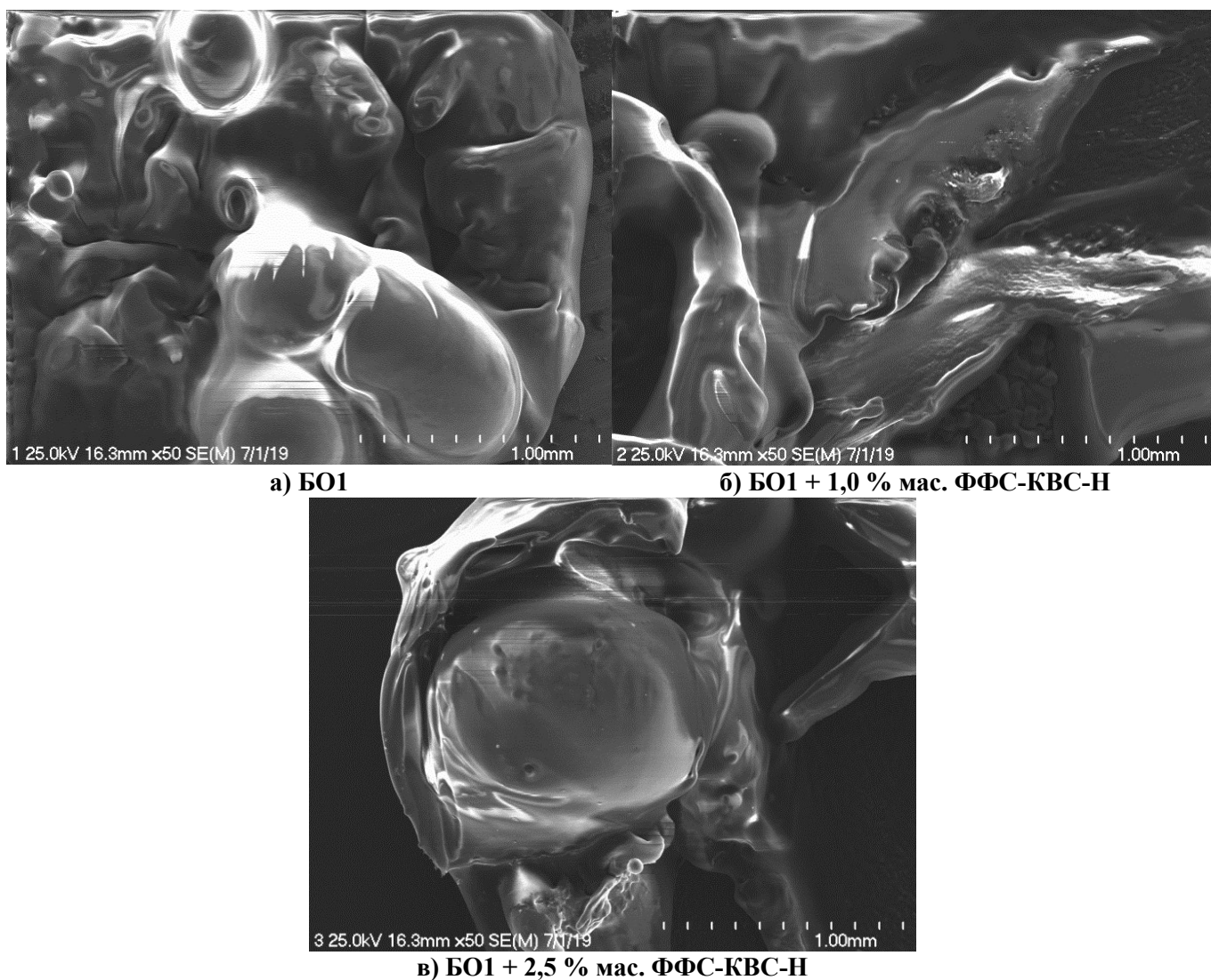


Рисунок 3.36 – SEM БО1 та БО1, модифікованого різною кількістю ФФС-КВС-Н (пульсація є результатом збудження бітуму електронним пучком променів)

Вище зазначені результати стабільності при зберіганні та SEM підтверджують те, що при додаванні ФФС-КВС-Н до бітуму відбувається принаймні його часткове хімічне модифікування.

3.5.6 Тепло- та термоокиснювальна стійкість бітумів, модифікованих фенол-крезоло-формальдегідними смолами

Для вихідного бітуму (БО1) та бітуму, модифікованого ФФС-КВС-Н проводили комплексний диференціально-термічний аналіз. Результати досліджень наведені в табл. 3.30 та рис. 3.37 та 3.38. Для більш зручного порівняння характеристик

вихідного та модифікованого бітумів на рис. 3.40 і 3.41 зображено термограми обох бітумів у інтервалі температур до 400 °С.

Таблиця 3.30 – Результати комплексного термогравіметричного та диференціально-термічного аналізів

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °С	Втрата маси, % мас.	Ефект
БО1	1	20-229	–	ендотермічний ефект
	2	229-390	11,13	екзотермічний ефект
	3	390-482	55,71	екзотермічний ефект, $t_{\max} = 412$ °С
	4	482-700	33,16	екзотермічний ефект, $t_{\max} = 565$ °С
БО1 + 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н	1	20-240	–	ендотермічний ефект
	2	240-394	10,11	екзотермічний ефект, $t_{\max} = 388$ °С
	3	394-496	58,82	екзотермічний ефект, $t_{\max} = 412$ °С
	4	496-700	31,07	екзотермічний ефект, $t_{\max} = 554$ °С

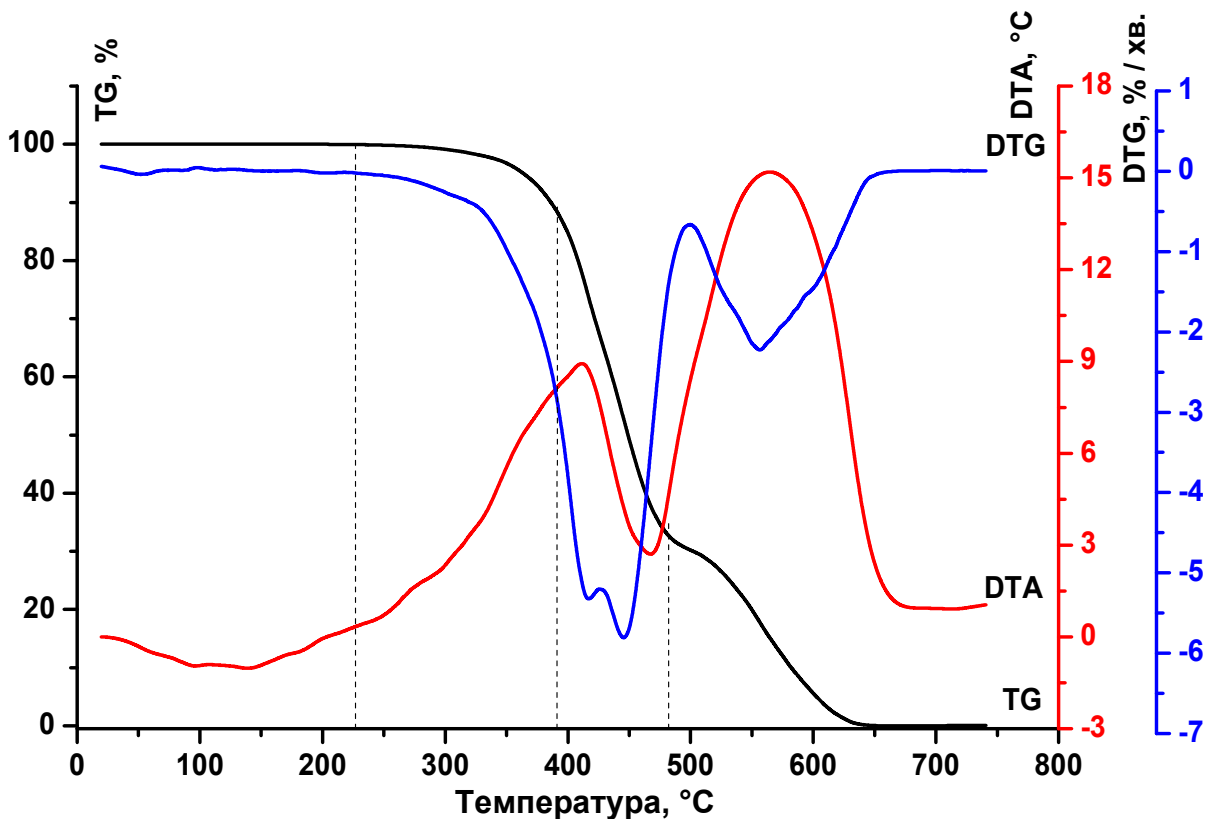


Рисунок 3.37 – Термограми у потоці повітря БО1

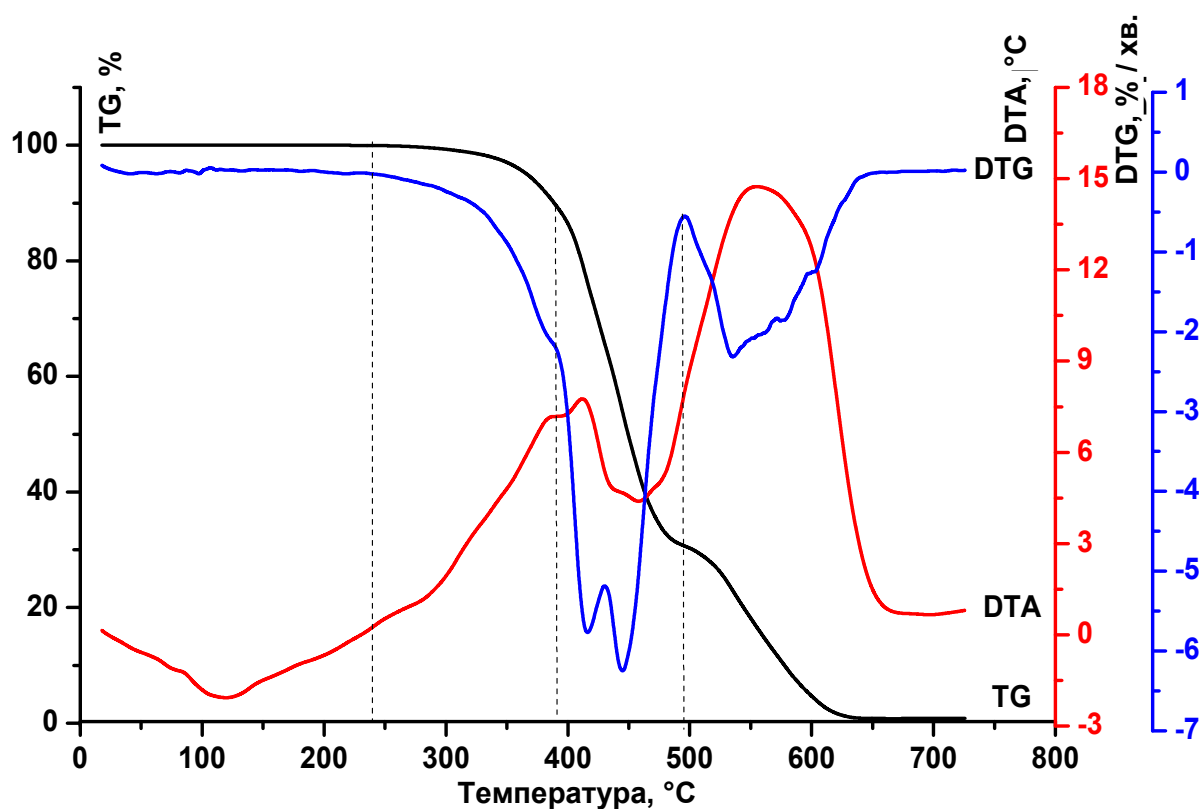


Рисунок 3.38 – Термограми у потоці повітря БО1 + 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н

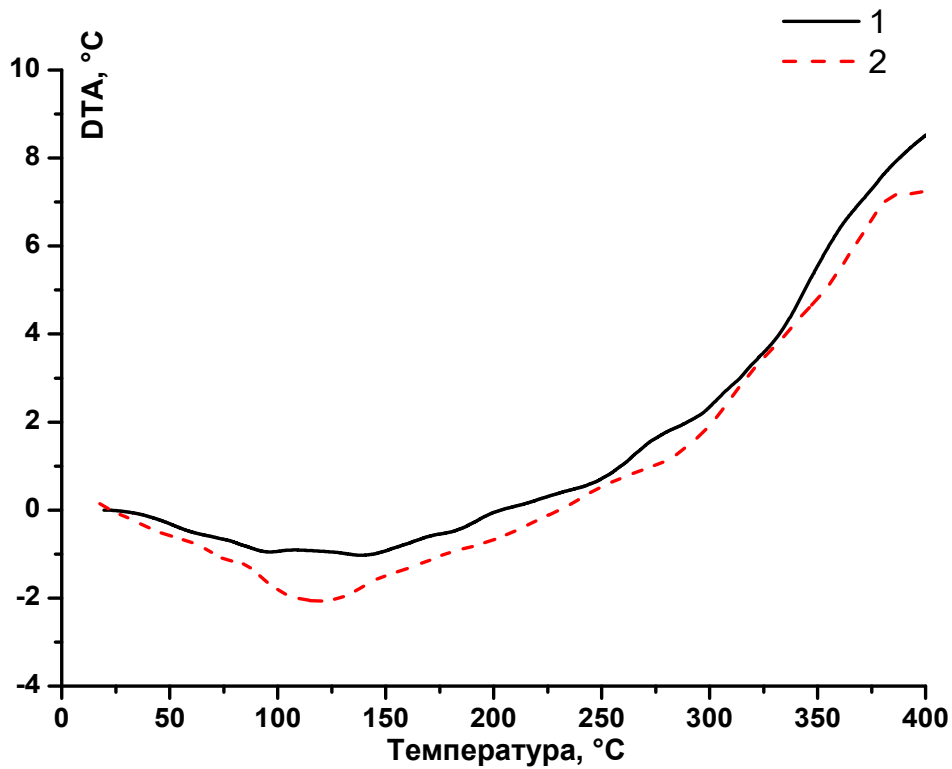


Рисунок 3.39 – DTA у потоці повітря (1 – БО1; 2 – БО1 + 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н)

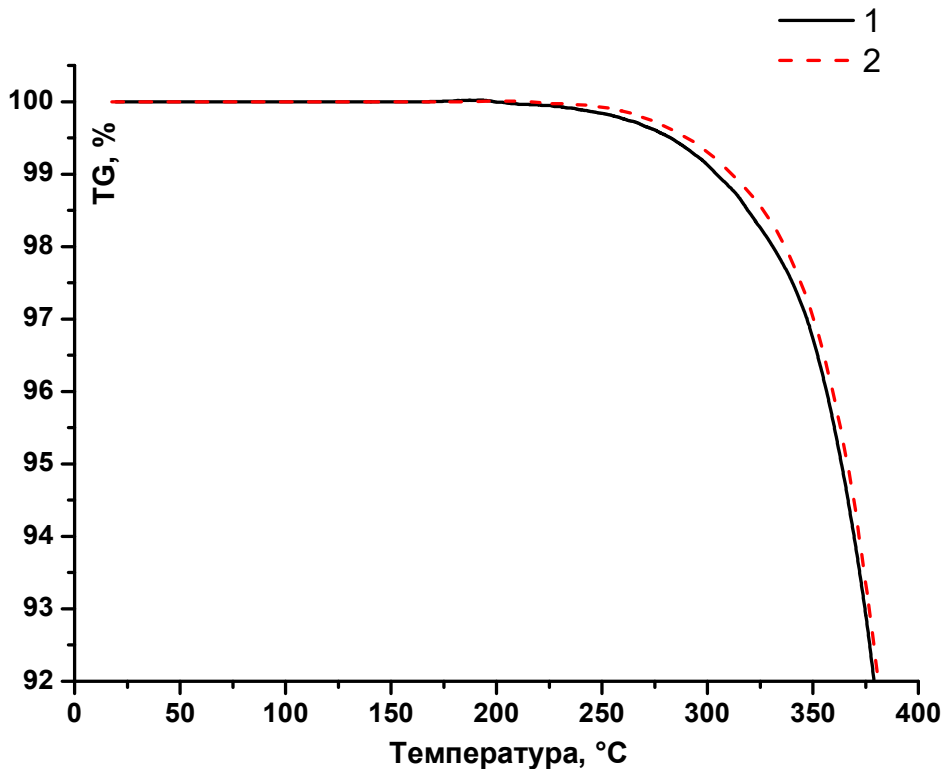


Рисунок 3.40 – TG у потоці повітря (1 – БО1; 2 – БО1 + 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н)

На першій стадії термолізу в температурному інтервалі 20-240 °C відбувається процес розм'якшення і плавлення зразків. Він протікає без втрати маси та супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривих DTA. Варто відзначити, що для модифікованого бітуму ендотермічний ефект є більш глибоким (рис. 3.38), що свідчить про більшу щільність модифікованого зразку за рахунок можливої появи слабких хімічних або фізичних зв'язків між модифікатором та компонентами бітуму.

На другій стадії термолізу в температурному інтервалі 229-394 °C відбувається термоокиснювальна деструкція. Вона супроводжується втратою маси зразків, зміною кривої DTG та відхиленням каналу DTA в область екзотермічних ефектів. На кривій DTA модифікованого бітуму спостерігається поява екзо ефекту з максимумом за температури 388 °C. Варто відзначити, що початок термоокиснювальних процесів модифікованого зразку (240 °C) у порівнянні із БО1 (229 °C) зміщений в область вищих температур на 11 °C, що свідчить про вищу термічну стійкість зразка. Термоокисні процеси у модифікованому зразку в порівнянні із вихідним протікають

менш інтенсивно, про що свідчить характер кривих втрати маси в цьому температурному інтервалі (рис. 3.41).

На третій стадії термолізу в температурному інтервалі 390-496 °С протікають процеси більш глибокої термоокисної деструкції компонентів зразка та згоряння залишків деструкції. Цей процес супроводжується стрімкою втратою маси зразків, появою двох глибоких екстремумів на кривій DTG та чіткого екзоефекту на кривій DTA з максимумом за температури 412 °С. Варто відзначити, що глибокі термоокисні процеси в модифікованому зразку протікають менш інтенсивно. Про це свідчить менш стрімкий екзоефект на кривій DTA цього зразка.

На четвертій стадії термолізу в температурному інтервалі 482-700 °С відбувається згоряння карбонізованого залишку зразків. Цьому процесу відповідає високий екзоефект на кривих DTA.

Отже, результати комплексного TG та DTA доводять вищу термічну та термоокиснювальну стійкість модифікованого бітуму, тому можна стверджувати, що модифікований бітум буде мати кращу міцність при високих температурах експлуатації.

3.5.7 Порівняння ефективності одержаного термореактивного модифікатора з промисловими добавками

Найбільш доцільно використовувати одержану смолу-модифікатор для збільшення зчеплюваності бітуму та кислих мінеральних наповнювачів АБ, тобто у ролі адгезійної добавки до бітумів.

Керуючись ДСТУ 9116:2021, використовуючи тільки ФФС-КВС-Н неможливо одержати товарні БМП (наприклад БМПА 70/100-55), оскільки даний тип модифікатора не надає еластичності БПС із їх використанням. Слід також відзначити, що при проведенні вивчення впливу основних технологічних параметрів на модифікування (пірозд. 3.5.1) використовувався бітум марки БНД 60/90 (БО1) із якого неможливо одержати бітум з більшою ТР і П25 – БМПА 70/100-55. Для цього, як правило, використовують комплексне модифікування для одержання продуктів згідно ДСТУ 9133:2021. Тому подальші дослідження присвячено вивченню

закономірностей модифікування бітумів по комплексному застосуванню ФФС-КВС-Н, термоеластопласта та пластифікатора.

А також наступні дослідження розглядалися за двома аспектами застосування ФФС-КВС-Н, а саме у ролі адгезійної добавки та, як одна із добавок при комплексному модифікуванні бітумів. Отже, метою було одержати два продукти з необхідними експлуатаційними характеристиками: БНД-А 70/100 згідно з **СОУ 45.2-00018112-067:2011** та БМКА 70/100-55 згідно **ДСТУ 9133:2021**. Як термоеластопласт використовували товарний полімер – Calprene 501M (лінійний блок-кополімер SBS), пластифікатор – гудрон (Г1). Кількість термоеластопласта та пластифікатора підбирали експериментальним шляхом. Результати досліджень наведені в табл. 3.31.

Таблиця 3.31 – Фізико-механічні властивості БПС (умови модифікування: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.)

Склад БМП, % мас. на бітум					Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	Температура розм'якшення (ТР), °С	Дуктильність за 25 °С (Д25), см	Еластичність за 25 °С (Е25), %	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ), балів
БОІ (БНД 60/100)	ФФС-КВС-Н	Wetfix BE (адгезив амінного типу)	(Calprene 501M) SBS	Гудрон (Г1)						
100,0	–	–	–	–	70	46,0	63	26	33	3,0
100,0	1,0	–	–	–	68	48,0	58	–	87	5,0
100,0	–	0,5	–	–	80	46,0	>100	–	92	5,0
Вимоги до БНД-А 70/100 згідно з СОУ 45.2-00018112-067:2011					71-100	45-51	≥ 60	–	≥ 75	≥ 4,5
100,0	2,5	–	–	–	60	49,0	25	23	94	5,0
100,0	–	–	2,0	–	65	51,4	37	76	79	4,5
100,0	2,5	–	2,0	–	54	56,8	18	68	99	5,0
100,0	2,5	–	2,0	5,0	75	55,8	25	62	98	5,0
Вимоги до БМКА 70/100-55 згідно з ДСТУ 9133:2021					71-100	≥ 55	–	≥ 55	≥ 75	≥ 4,5

Із табл. 3.31 можна зробити висновок, що додавання до бітуму, як промислової адгезійної добавки (Wetfix BE), так і одержаної ФФС-КВС-Н значно покращує зчеплюваність бітуму із поверхнями скла та щебеню. Варто відзначити, що введення, як промислової адгезійної добавки амінного типу (Wetfix BE), так і ФФС-КВС-Н (у кількості 1 % мас.) дозволяє отримати БПС, які відповідають вимогам до БНД-А 70/100 згідно з **СОУ 45.2-00018112-067:2011**.

З метою надання БПС необхідної теплостійкості та еластичності вводили у їх склад, як ФФС-КВС-Н, так і SBS. Додавання в бітум комплексу полімерів (ФФС-КВС-Н і SBS) приводить до значного збільшення теплостійкості (ТР збільшується із 46,0 до 56,8 °С) та еластичності (Е25 збільшується із 28 до 68 %) одержаної БПС. Але БПС не відповідає нормам за показником П25, для збільшення якого додавали пластифікатор – гудрон. Одержана комплексна БПС (Бітум/ФФС-КВС-Н/SBS/Гудрон) повністю відповідає вимогам до бітуму марки БМК-А 70/100-55 згідно з **ДСТУ 9133:2021**.

3.6 Застосування бітумів, модифікованих фенол-крезоло-формальдегідними смолами

Досліджувались два основні напрямки використання у дорожньому будівництві, а саме у «гарячих» технологіях для приготування АБС та АБ та «холодних» технологіях для приготування БЕ та ЛЕМС.

3.6.1 Асфальтобетонні суміші та асфальтобетони із використанням бітумів, модифікованих фенол-крезоло-формальдегідними смолами

За допомогою гранулометричних кривих щільних непереривчастих сумішей було підбрано зерновий скелет АБС, яку проектували згідно **ДСТУ Б В.2.7-119:2011**, виходячи з наступних характеристик: асфальтобетон гарячий дрібнозернистий щільний із залишковою пористістю від 2 до 5 % мас., з кількістю зерен більше ніж 5 мм – 45-55 % мас. та максимальним розміром зерен до 20 мм (табл 3.32).

Таблиця 3.32 – Склад АБС

Матеріал	Вміст, % мас.
Щебінь, фракція 15-20 мм	5,0
Щебінь, фракція 10-15 мм	15,0
Щебінь, фракція 5-10 мм	20,0
Щебневий відсів, фракція 5-0,63 мм	32,0
Щебневий відсів, фракція 0,63-0,071 мм	18,0
Вапняковий мінеральний порошок марки МП I згідно ДСТУ Б В.2.7-121:2014	10,0
Разом	100,0
Бітум (БО1 або БО1 + 1 % мас. ФФС-КВС-Н)	6,5

Фізико-механічні властивості сформованих зразків АБ згідно ДСТУ Б В.2.7-319:2016 наведені в табл. 3.33.

Таблиця 3.33 – Фізико-механічні властивості АБ

Показник	БО1	БО1 + 1 % мас. ФФС-КВС-Н
Середня густина, г/см ³	2,36	2,35
Водонасичення, % об.	1,0	0,5
Границя міцності при стиску (МПа) за температури:		
20 °С	3,8	4,8
50 °С	1,5	1,6
Коефіцієнт довготривалої водостійкості після 15 діб	0,95	0,97
Коефіцієнт довготривалої водостійкості після 30 діб	0,97	0,98

Аналізуючи дані табл. 3.33, спостерігаємо, що використання бітуму БНД-А 70/100 (БО1 + 1 % мас. ФФС-КВС-Н) знижує показник водонасичення у два рази (із 1,0 до 0,5 % об.) та збільшує коефіцієнт довготривалої водостійкості асфальтобетону після 15 (із 0,95 до 0,97) та 30 діб (із 0,97 до 0,98). Такий вплив на АБ характерний для адгезійних добавок. Окрім цього, АБ з використанням модифікованого бітуму

притаманні вищі показники границі міцності при стиску за 20 та 50 °С (порівняно з АБ на основі немодифікованого бітуму). Це можна пояснити тим, що адгезійна здатність бітуму до мінерального матеріалу є вищою, а водопроникність знижується. Внаслідок цього когезійна міцність суміші збільшується. Завдяки вищій ТР модифікованого бітуму покращується теплостійкість АБ (границя міцності при стиску за 50 °С).

Використання фенол-крезол-формальдегідної смоли, одержаної із «сирого» (технічного) фенолу вилученого із фенольної фракції КВС, як адгезійної добавки до бітумів підтверджено актами:

- модифікування дослідної партії бітуму марки БНД 70/100 смолою наданою співробітниками Національного університету «Львівська політехніка», аналіз одержаного модифікованого в'язучого, одержання щебенево-мастикових асфальтобетонних сумішей (ЩМАС-15), ущільнення із використанням гіраторного компактора зразків щебенево-мастикових асфальтобетонів марки ЩМА-15 та їх випробування на асфальто-бетонному заводі ТДВ «Шляхове ремонтно-будівельне управління №88» у м. Самбір із погодженням ТОВ Незалежний дорожній контроль (додаток Б);
- випробування наданого співробітниками Національного університету «Львівська політехніка» бітуму (БНД 60/90), модифікованого ФФС-КВС-Н на ТОВ «Онур Конструкціон Інтернешенл» (додаток В).

Під час тривалої експлуатації дорожнього покриття із використанням дослідженого бітуму, можливою є екстракція водою фенолів, які у вільному стані можуть залишатися у смолі-модифікаторі а потім переходити у бітум. Враховуючи, що феноли є шкідливими речовинами, необхідно дослідити чи буде відбуватися забруднення довкілля при застосуванні таких бітумних матеріалів.

Тому було проведено вивчення впливу води на екстракцію фенолів з одержаної ФФС-КВС-Н та бітуму, модифікованого цією смолою. Згідно методики **МВВ № 081/12-0646-09** була визначена концентрація фенолу та його похідних у водних екстрактах з ФФС-КВС-Н і модифікованого нею бітуму. Результати цих досліджень наведені в табл. 3.34.

Таблиця 3.34 – Результати аналізу зразків водних екстрактів з ФФС-КВС-Н та бітуму модифікованого нею

Зразок	Концентрація, мг/дм ³	
	Фенол	Похідні фенолу (в основному крезолу)
Водний екстракт з вихідного бітуму	0,085	0,19
Водний екстракт зі смоли (перше промивання)	319	462
Водний екстракт зі смоли (друге промивання)	82,5	57,8
Водний екстракт зі смоли (третє промивання)	7,8	4,6
Водний екстракт з модифікованого бітуму (2,5 % мас.)	0,09	0,51

Як видно з одержаних даних, вільні феноли, які здатні розчинятися у воді є в товарному бітумі (БО1), що застосовується для виробництва доріг.

Вміст вільних фенолів у смолі, що застосовується для модифікування, значно перевищує їх вміст у самому бітумі. Варто відзначити, що за допомогою трикратного промивання можна зменшити вміст фенолів у бітумах у 40–100 разів. Тобто на виробництві смолу перед застосуванням (за потреби) можна промивати водою, яку потім необхідно піддавати очищенню від фенолів відомими методами, але це буде вимагати додаткових затрат.

Кількість фенолу у модифікованому бітумі є практично такою ж, як і у вихідному бітумі; кількості крезолів збільшується лише у 2,5 рази. Таким чином, при змішуванні смоли та бітуму кількість фенолу та його похідних майже не міняється і не співпадає з кількостями, розрахованими за правилом адитивності для суміші бітум/смола. Пояснюється це тим, що вільний фенол та його похідні при модифікуванні бітумів зв'язуються останнім у вигляді водонерозчинних сполук.

Вміст фенолу при трикратному промиванні модифікованих бітумів водою становить 0,09 мг/дм³ і не перевищує його допустиму концентрацію у водах, що можуть застосовуватися для зрошування та удобрення ДСТУ 7369:2013. Іншими словами, застосування бітумів, які модифіковані ФФС-КВС-Н не буде призводити до помітного погіршення екологічної ситуації.

3.6.2 Бітумні емульсії та литі емульсійно-мінеральні суміші на основі бітумів, модифікованих фенол-крезоло-формальдегідними смолами

Фізико-механічні властивості БЕ залежать, як від співвідношення компонентів, так і дисперсності емульсії, яка, в свою чергу, залежить від технології приготування. Найбільш ефективним пристроєм для емульгування бітумних матеріалів є колоїдний млин (Querol et al., 2019). Варто відзначити, що застосування колоїдних млинів вимагає змащування емульгатором обертових деталей цього апарата, тобто емульгатор виконує також змащувальну функцію. Для приготування БЕ використовували промисловий емульгатор марки Redicote E-11. На основі рекомендацій офіційного дистриб'ютора «Nouryon Surface Chemistry AB» в Україні ТОВ «Пролог ТД» (м. Львів) приймали рецептуру БЕ.

Із використанням БО1 та модифікованого бітуму були виготовлені БЕ (табл. 3.35). БЕ-2а одержана за зменшеної рекомендованої кількості емульгатора Redicote E-11 для повільнорозпадних БЕ. Серед швидкорозпадних, середньорозпадних та повільнорозпадних емульсій обрали останні, оскільки саме такий тип емульсії рекомендований для одержання ЛЕМС.

Таблиця 3.35 – Склади БЕ

Зразок	Вміст у БЕ, % мас.			
	бітумна фаза	водна фаза (рН=2,5)		
		НСІ конц.	Redicote E-11	вода
БЕ-1	БО1 – 62,0	0,11	1,10	36,79
БЕ-2	БО1 + 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н – 62,0			
БЕ-2а	БО1 + 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н – 62,0	0,09	0,90	37,01

Фізико-механічні властивості одержаних БЕ подані у табл. 3.36.

Таблиця 3.36 – Фізико-механічні властивості БЕ

Назва показника	Вимоги згідно ДСТУ Б В.2.7-129:2013		Бітумні емульсії		
	ЕКП-60	ЕКПМ-60	БЕ-1	БЕ-2	БЕ-2а
Зовнішній вигляд	Однорідна темно-коричнева рідина		Відповідає вимогам		
рН	1,5-6,5		3,12	3,9	4,0
Однорідність (залишок на ситі № 014), % мас.	≤ 0,25	≤ 0,3	0,06	0,08	0,1
Вміст залишкового в'язучого, % мас.	58-62		61,08	61,2	61,25
Умовна в'язкість за 20 °С на апараті з діаметром отвору 4 мм, с	5-25		10,0	11,2	11,8
Стійкість при зберіганні: залишок на ситі № 014, %:					
	після 7 діб	≤ 0,3	≤ 0,4	0,12	0,38
після 30 діб	≤ 0,4	≤ 0,5	0,21	0,42	0,50
Зчеплюваність залишкового в'язучого з поверхнею щебеню, балів	≥ 5,0		5,0	5,0	5,0
Змішуваність із сумішами зернових складів	пористого	так	так	так	так
	щільного	так	так	так	так
Індекс розпаду, %	170-230		210,25	200	173

Виготовлені БЕ, як на основі немодифікованого, так і на основі модифікованого бітумів, відповідають чинним нормативним документам, зокрема, БЕ-1 відносяться до марки ЕКП-60 (катіонна повільнорозпадна емульсія), а БЕ-2 та БЕ-2а до ЕКПМ-60 (катіонна модифікована повільнорозпадна емульсія).

Технологічною перевагою модифікованих бітумів є те, що вони дозволяють виготовляти монофазні БЕ за стандартних температур приготування немодифікованих БЕ (100 °С). Адже ці добавки не надають бітуму еластичності і помірно підвищують його в'язкість.

БЕ застосовують для виготовлення ЛЕМС. Технологія ЛЕМС має ряд переваг: низька енергоємність процесу, висока адгезія і зчеплювальні властивості по відношенню до існуючої поверхні, екологічність, безшумність, можливість

проведення робіт за досить низької температури повітря ($\geq + 5$ °C) та висока водонепроникність. Варто відзначити, що використання ЛЕМС збільшує довговічність покриття завдяки нейтралізації тріщин і незначних вибоїн, збільшенню шорсткості та коефіцієнта зчеплюваності.

Відомо, що оптимальним в'язучим матеріалом для одержання ЛЕМС є дистиляційні бітуми, виготовлені з важких нафт. Використання окиснених бітумів з покращеними властивостями для ЛЕМС могло б скласти конкуренцію дистиляційним бітумам на ринку. Тому необхідно було вивчити можливість одержання та застосування ЛЕМС, які одержані з окисненого бітуму (БО1), модифікованого ФФС-КВС-Н.

Одержані оптимальні склади ЛЕМС за критерієм розпаду суміші (розпад повинен настати не раніше 120 с.) наведені в табл. 3.37. Склади є однаковими за виключенням вмісту регулятора розпаду. Функцією якого є регулювання часу перемішування компонентів, тобто даний компонент дає можливість суміші залишатися рухливою певний період часу. Склад БЕ-2 вимагає дещо більшої кількості регулятора вірогідно через кращі адгезійні властивості використаної бітумної емульсії, а склад БЕ-2а потребує в 2 рази більше регулятора в порівнянні зі БЕ-1, адже в рецепті бітумної емульсії кількість емульгатора становить 0,9 проти 1,1 % мас.

Таблиця 3.37 – Оптимальні склади ЛЕМС за критерієм розпаду

Зразок	Вміст складників, г					Час розпаду, с.
	Гранітний відсів	Портландцемент	Вода	Регулююча добавка	Бітумна емульсія	
БЕ-1	100	1,0	10	1,0	14	127
БЕ-2	100	1,0	10	1,2	14	125
БЕ-2а	100	1,0	10	2,0	14	124

Згідно з (**ISSA Technical Bulletin No 100, 2018**) було визначено показник втрати матеріалу при вологому абразивному зносі, оскільки саме цей показник вказує на довговічність ЛЕМС, яка безпосередньо залежить від адгезійних властивостей суміші.

В табл. 3.38 наведені результати по визначенню показника втрати матеріалу при вологому абразивному зносі ЛЕМС.

Таблиця 3.38 – Втрати матеріалу при вологому абразивному зносі ЛЕМС

Зразок	Втрати матеріалу при вологому абразивному зносі, г/м ²	Згідно з ISSA Technical Bulletin No 100, 2018
БЕ-1	542	≤ 538 г/м ² (після годинного замочування)
БЕ-2	59	
БЕ-2а	75	

Із даних наведених у табл. 3.38 видно, що ефективність ЛЕМС на основі модифікованої БЕ набагато вища, адже показник втрати матеріалу при вологому абразивному зносі є нижчим, ніж у ЛЕМС на основі немодифікованого окисненого бітуму (БО1). Для ЛЕМС на основі БЕ-2 та БЕ-2а цей показник є меншим у складі, що вміщує більше емульгатора в рецепті БЕ. Це пояснюється кращою адгезією залишкового в'язучого, який одержали після розпаду БЕ, оскільки залишкове бітумне в'язуче ЛЕМС на основі БЕ-2 вміщує більшу кількість емульгатора, який впливає на його адгезійні властивості. Отже, можна зробити висновок, що застосування БЕ із використанням модифікованого ФФС-КВС-Н окисненого бітуму дозволяє отримати ЛЕМС, які володіють відмінними адгезійними властивостями шару зносу, а відповідно, і хорошою довговічністю тонкошарового покриття.

3.7 Висновки до розділу 3

В даному розділі описані дослідження пов'язані із вивченням закономірностей процесу поліконденсації фенолів КВС із формальдегідом, з метою одержання термореактивної смоли, як ефективного модифікатора дорожніх бітумів. Встановлено, що найбільш доцільним для одержання модифікатора є використання в якості сировини не широкої фенольної фракції, а вилученого із неї «сирого» фенолу (концентрат фенолу та його похідних, в основному крезолів).

Доведено, що при використанні «сирого» фенолу вилученого з ШФФ КВС, спостерігається більший вихід смоли новолачного типу, аніж аналогічної смоли

резольного типу.

Вивчено вплив та встановлено оптимальні межі основних технологічних параметрів на процес синтезу термореактивної смоли-модифікатора: кількість концентрованої хлоридної кислоти, як каталізатора процесу – 1-3 % мас. на «сирий» фенол; масове співвідношення «сирий» фенол / формалін – 1,78-2,2; температура – 80-100 °С; тривалість – 20-60 хв.

Використовуючи отримані практичні дані, розроблено адекватну експериментально-статистичну математичну модель та на її основі встановлено оптимальні значення параметрів керування процесом синтезу модифікатора, а саме: вміст каталізатора – 2,40 % мас. на «сирий» фенол; масове співвідношення компонентів – 1,95; температура – 84 °С; тривалість – 42 хв. та отримано смолу-модифікатор з виходом 95,0 % мас. на сировину та температурою розм'якшення 92 °С.

В інтервалах температур 60-100 °С та тривалості 20-60 хв. вивчено кінетичні закономірності проходження процесу одержання модифікатора і встановлено, що ефективна енергія активації реакцій поліконденсації «сирого» фенолу і формальдегіду становить 20,738 кДж/моль, що вказує на можливість перебігу реакцій за цих умов у дифузійній області.

Встановлено оптимальні значення основних технологічних параметрів процесу модифікування ФФС-КВС-Н окисненого бітуму, а саме: температура – 190 °С, тривалість – 60 хв., кількість – до 1,0 у якості адгезійної добавки і більше 1,0 % мас. у якості однієї із добавок при комплексному модифікуванні бітумів.

Встановлено що, додавання смоли покращує в першу чергу адгезійні властивості бітумів, про що свідчить збільшення зчеплюваності з поверхнями скла (із 33 до 87-94 %) та кислого щебеню (із 3,0 до 5,0 балів). Підтверджено відмінні адгезійні властивості іншими методами такими, як RBT та розрахунком вільної енергії поверхні, що базується на визначенні кута змочування. RBT за 24 год. обертання показав, що для немодифікованого бітуму ступінь покриття щебеню становив 63,6 %, для модифікованого бітуму значно більше – 86,4-88,6 %. Встановлено, що додавання смоли збільшує кут змочування (вода-бітум, етиленгліколь-бітум) та відповідно

зменшує вільну енергію поверхні (поверхневий натяг), що у свою чергу дозволить покращити гідрофобність асфальтобетонних покриттів із використанням таких в'язучих матеріалів і, як наслідок, збільшить термін експлуатації такого покриття.

Проведено визначення структурних типів досліджуваних бітумів за розрахунковими показниками та груповим складом. Модифіковані бітуми відносяться до III типу – «золь-гель» тобто, такі які виявляють еластичність після початкової стадії деформації. Модифікування бітуму ФФС-КВС-Н у кількості 2,5 % мас. дозволяє збільшити динамічну в'язкість за температури 60 °С практично у двічі (із 195,6 до 381,0 Па·с), у порівнянні з немодифікованим бітумом та модифікованим 1,0 % мас. смоли, тобто за таких кількостей досліджувана смола веде себе, як полімерний модифікатор. За температур вище 142 °С динамічна в'язкість окисненого бітуму, модифікованого 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н, є нижчою порівняно з вихідним окисненим бітумом, що сприятиме кращому покриттю (утворенню більш рівномірної та безперервної бітумної плівки), а також кращому перемішуванню гарячого мінерального матеріалу (щебеню) під час приготування асфальтобетонних сумішей.

Проведено моделювання процесів технологічного старіння методами TFOT та RTFOT для модифікованих бітумів, встановлено, що за показниками старіння бітуми, модифіковані ФФС-КВС-Н відповідають усім діючим вимогам. Також встановлено, що за 180 °С та тривалості 72 год. досліджені модифіковані бітуми є гомогенними, тобто відповідають вимогам за показником стабільності при зберіганні.

Здійснено проектування складу гарячих асфальтобетонних сумішей із використанням бітуму, модифікованого 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н та проведено формування зразків асфальтобетонів. Випробування яких показало зниження показника водонасичення у два рази (із 1,0 до 0,5 % об.) та збільшення коефіцієнту довготривалої водостійкості після 15 (із 0,95 до 0,97) та 30 діб (із 0,97 до 0,98). Такий вплив характерний для адгезійних добавок. Окрім цього, асфальтобетонам із модифікованого бітуму притаманні вищі показники границі міцності при стиску за 20 та 50 °С.

Встановлено, що бітумні емульсії як на основі немодифікованого, так і на основі

модифікованого бітумів, відповідають чинним нормативним документам. Ефективність ЛЕМС на основі модифікованої бітумної емульсії ФФС-КВС-Н набагато вища, адже показник втрати матеріалу при вологому абразивному зносі є нижчим, ніж у суміші на основі немодифікованого окисненого бітуму. Це означає, що вони володіють відмінними адгезійними властивостями шару зносу, а відповідно, і хорошою довговічністю тонкошарового покриття.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. **Gunka, V.**, Demchuk, Y., Drapak, I., Korchak, B., & Bratychak, M. (2023). Kinetic Model of the Process of Polycondensation of Concentrated Phenols of Coal Tar with Formaldehyde. *Chemistry & Chemical Technology*, 17(2), 339-346.
2. Братичак, М.М., **Гулька, В. М.**, Демчук, Ю. Я., Присяжний, Ю. В., & Сідун. Ю. В. (2022) Феноло- та ареноформальдегідні смоли. Синтез, властивості та застосування: монографія. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 268.
3. Bratychak, M., Shyshchak, O. Astakhova, O., & **Gunka, V.** (2021). Oligomers based on cyclic compounds. Synthesis, properties and application: a collective monograph. Lviv: Publishing House of Lviv Polytechnic National University, 245.
4. Demchuk, Y., **Gunka, V.**, Pyshyev, S., Sidun, I., Hrynychuk, Y., Kucińska-Lipka, J., & Bratychak, M. (2020). Slurry surfacing mixes on the basis of bitumen modified with phenol-cresol-formaldehyde resin. *Chemistry & Chemical Technology*, 14, 251-256.
5. Pyshyev, S., Demchuk, Y., **Gunka, V.**, Sidun, I., Shved, M., Bilushchak, H., & Obshta, A. (2019). Development of mathematical model and Identification of optimal conditions to obtain phenol-cresol-formaldehyde resin. *Chemistry & Chemical Technology*, 13(2), 212-217.
6. Demchuk, Y., Sidun, I., **Gunka, V.**, Pyshyev, S., & Solodkyy, S. (2018). Effect of phenol-cresol-formaldehyde resin on adhesive and physico-mechanical properties of road bitumen. *Chemistry & Chemical Technology*, 12(4), 456-461. (Scopus, Web of Science).

7. Pyshyev, S., **Gunka, V.**, Grytsenko, Y., & Bratychak, M. (2016). Polymer Modified Bitumen: Review. *Chemistry & Chemical Technology*, 10(4), 631-636.
8. Pyshyev, S., Prysiaznyi, Y., **Gunka, V.**, Reutskyy, V., & Bannikov, L. (2022). Modification of Petroleum Bitumen by Resins Obtained from Liquid Products of Coal Coking: Composition, Properties, and Application Notice 1: Research of Raw Material Composition and Resin Synthesis. *Petroleum & Coal*, 64(1).
9. Pstrowska, K., **Gunka, V.**, Sidun, I., Demchuk, Y., Vytrykush, N., Kułazyński, M., & Bratychak, M. (2022). Adhesion in Bitumen/Aggregate System: Adhesion Mechanism and Test Methods. *Coatings*, 12(12), 1934.
10. **Gunka, V.**, Demchuk, Y., Sidun, I., Miroshnichenko, D., Nyakuma, B. B., & Pyshyev, S. (2021). Application of phenol-cresol-formaldehyde resin as an adhesion promoter for bitumen and asphalt concrete. *Road Materials and Pavement Design*, 22(12), 2906-2918.
11. **Gunka, V.**, Demchuk, Y., Pyshyev, S., Anatolii, S., & Lypko, Y. (2018). The selection of raw materials for the production of road bitumen modified by phenol-cresol-formaldehyde resins. *Petroleum & Coal*, 60(6).
12. Pyshyev, S., **Gunka, V.**, Grytsenko, Y., Shved, M., & Kochubei, V. (2017). Oil and gas processing products to obtain polymers modified bitumen. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 10(4), 289-296.
13. Демчук, Ю. Я., **Гулька, В. М.**, Пиш'єв, С. В., & Братичак, М. М. (2017). Одержання модифікаторів дорожніх бітумів з фенольної фракції кам'яновугільної смоли. *ВуглеХімічний журнал*, 5, 23-28.
14. Пиш'єв, С. В., Демчук, Ю. Я., **Гулька, В. М.**, & Банніков, Л. П. (2019). Вплив кількості каталізатора на процес одержання модифікаторі дорожніх бітумів з фенольної фракції кам'яновугільної смоли. *ВуглеХімічний журнал*, 4, 27-33.

4 ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ НАФТОВИХ ЗАЛИШКІВ І БІТУМІВ АРЕНО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИМИ СМОЛАМИ

На рис. 4.1 наведена схема проведення досліджень, що будуть описані у цьому розділі. Розглянуто модифікування гудронів та бітумів формальдегідом із одержанням **нових** в'язучих матеріалів для дорожнього будівництва. Олігомер необхідний для модифікування – АФС, утворюється безпосередньо у гудроні чи бітумі у процесі поліконденсації аренів (в першу чергу, які містять функційні групи, наприклад гідроксильну) із формальдегідом. Це дозволяє зменшити кількість стадій у технологічному ланцюгу **гудрон** → ... → **модифікований бітум** до одної, що є суттєвою перевагою даного методу (рис. 4.1).

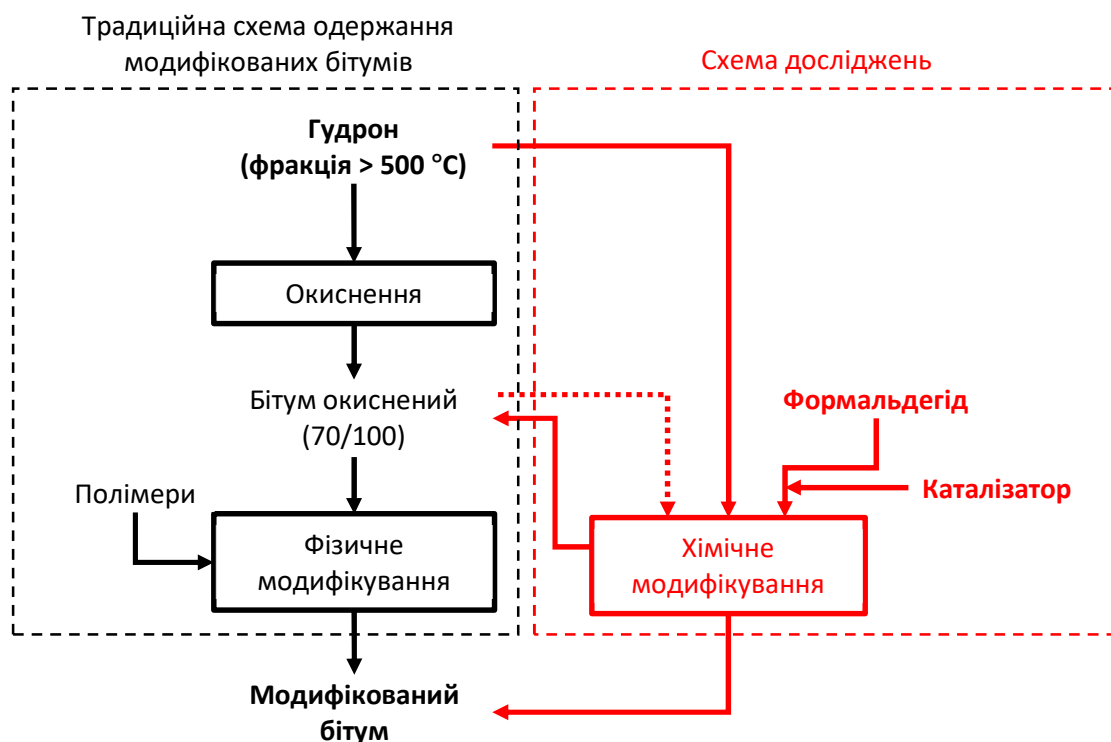


Рисунок 4.1 – Схема проведення досліджень

Першим етапом досліджень було дослідити вплив умов (перемішування, сировини, природи розчинника та каталізатора) та технологічних параметрів (вмісту каталізатора та модифікатора – формаліну, температури та тривалості) на процес модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом.

4.1 Вибір умов процесу хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом

4.1.1 Вплив перемішування на процес хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом

Оскільки дослідження по модифікуванню нафтових залишків формальдегідом доцільніше проводити у герметичній ємності, що пов'язано з високою летючістю та токсичністю формальдегіду, тому спочатку потрібно було з'ясувати, як впливає перемішування на процес модифікування. Тому було проведено чотири експерименти: два з постійним перемішуванням і два без перемішування з використанням, як сировини процесу гудрону (Г1) та окисненого бітуму (БО2).

Для характеристики процесу модифікування нафтових залишків формальдегідом визначали наступні основні експлуатаційні показники:

- пенетрація за 25 °С (П25);
- температура розм'якшення (ТР);
- температура крижкості за Фраасом (ТК);
- зчеплюваність з поверхнею щебеню;
- однорідність.

Умови модифікування та фізико-механічні властивості одержаних продуктів подано на рис. 4.2.

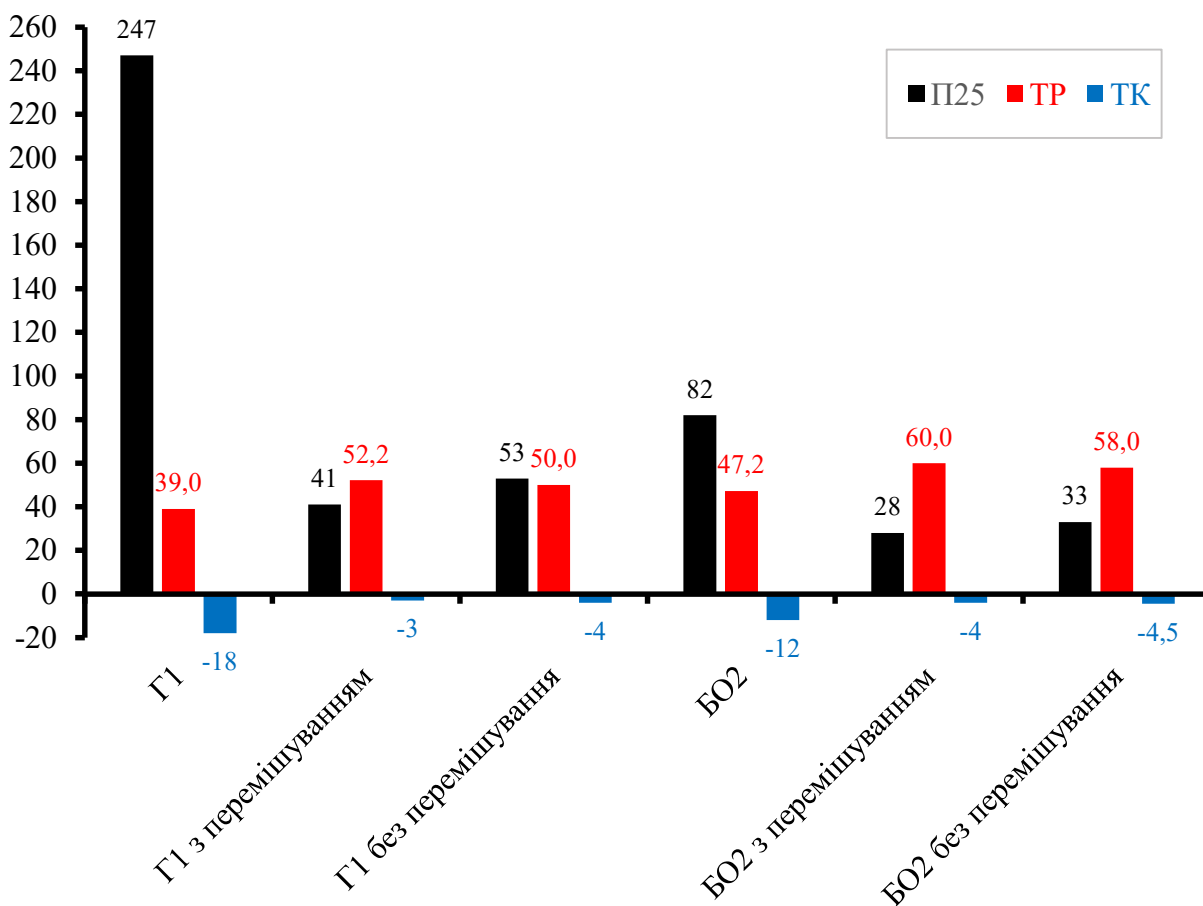
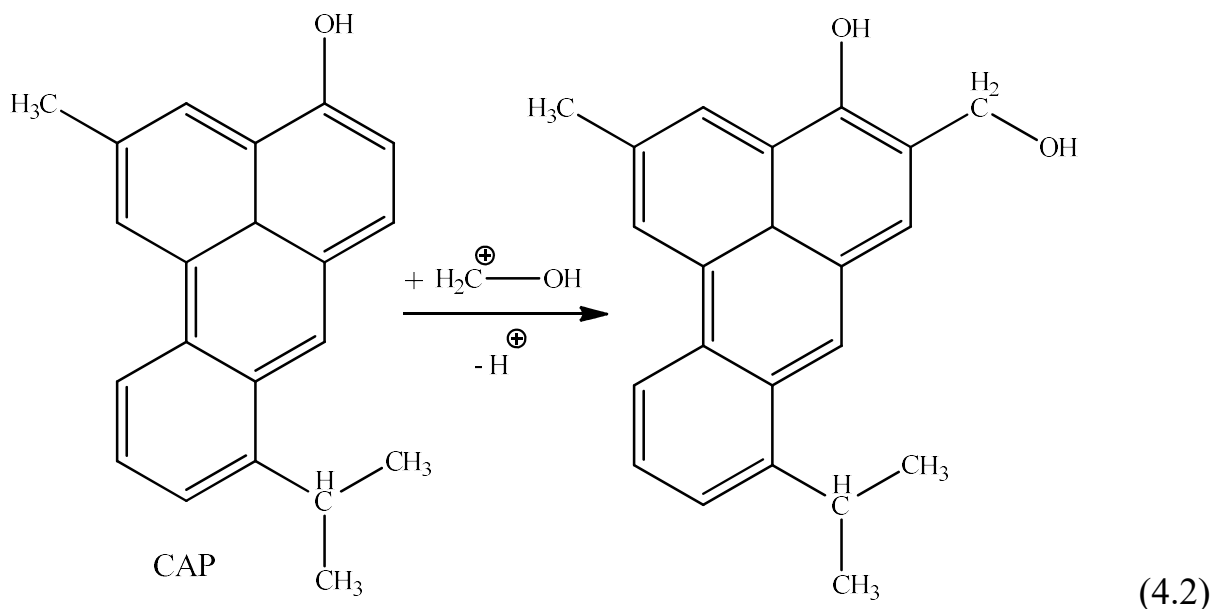
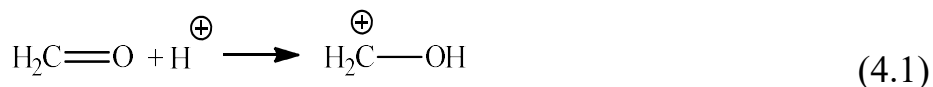


Рисунок 4.2 – Вплив перемішування на процеси хімічного модифікування гудрону і окисненого бітуму формальдегідом: кількість розчинника (толуолу) – 40,0 % мас. на сировину; кількість формаліну (в т.ч. формальдегід) – 10,0 (3,7) % мас. на сировину; кількість каталізатора (НСІ конц.) – 2,5 % мас. на сировину; температура – 120 °С; тривалість – 3 год.

Початкові параметри процесу модифікування нафтових залишків, а саме кількість розчинника (толуол) та формаліну, природа та вміст каталізатора, температура і час модифікування, вибирали відштовхуючись від даних поданих у **(Мощинская, 1970)**.

Усі одержані продукти в процесі модифікування Г1 і БО2 з і без перемішування були однорідними. З результатів наведених на рис. 4.2 видно, що ефективність процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом, практично однакова як із, так без перемішування. На нашу думку, це пов'язано із тим, що взаємодія САР, з яких в основному складаються нафтові залишки, з формальдегідом проходить з

великою швидкістю, оскільки метилольний карбкатион, який утворюється за рівнянням реакції 4.1 є реакційноздатний і з високою швидкістю взаємодіє із САР (рівняння реакції 4.2), що підтверджено і у (Мощинская, 1970).



Тому керуючись тим, що формальдегід є летючим за температур модифікування та токсичним, було прийняте рішення проводити дослідження процесу модифікування у герметичній ємності без перемішування.

4.1.2 Вибір сировини та природи розчинника процесу хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом

Як сировину процесу було вибрано гудрон (Г1), який є власне сировиною одержання нафтових дорожніх бітумів та власне окиснений бітум (БО2).

Із літературних даних (Мощинская, 1970) відомо, що для зменшення в'язкості реакційної суміші процес модифікування рекомендується проводити із використанням розчинника / розбавлювача (далі розчинник). Також відомо, що у реакції поліконденсації з формальдегідом здатні вступати і індивідуальні ароматичні вуглеводні (бензол, толуол, ксилоли та інші). Тому в процесі модифікування нафтових залишків формальдегідом використовували два типи розчинників: перший

– активний в реакціях поліконденсації з формальдегідом (толуол, п-ксилол та нафтовий сольвент); другий – пасивний (н-октан).

Фіксовані параметри процесу хімічного модифікування гудрону і окисненого бітуму формальдегідом, при вивченні впливу сировини та природи розчинника, подано у табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Фіксовані параметри процесу хімічного модифікування гудрону і окисненого бітуму формальдегідом при вивченні впливу сировини та природи розчинника

Змінний параметр процесу	Розмірність	Значення
Сировина	–	гудрон (Г1) окиснений бітум (БО2)
Кількість нафтового залишку	% мас. на сировину	100,0
Тип та вміст розчинника/розбавлювача	–	толуол сольвент нафтовий п-ксилол н-октан
Кількість розчинника	% мас. на сировину	0-40,0
Кількість формаліну (в т.ч. формальдегіду)	% мас. на сировину	10,0 (3,7)
Тип каталізатора процесу	–	HCl (конц.)
Кількість каталізатора	% мас. на сировину	2,5
Температура модифікування	°C	120,0
Тривалість модифікування	год.	3,0

Отримані результати по вивченню впливу сировини та природи розчинника процесу хімічного модифікування гудрону і окисненого бітуму формальдегідом на фізико-механічні властивості одержаних продуктів наведені у табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Вплив природи розчинника та сировини процесу хімічного модифікування на фізико-механічні властивості одержаних продуктів

Розчинник та його кількість (% мас. на сировину)	Сировина	Вихід продукту, % мас. на Г1	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	Температура крихкості за Фраасом (ТК), °С	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), бал
1	2	3	4	5	6	7
–	Г1	–	39,0	247	-18	3,0
–	БО2	–	47,2	82	-12	3,0
Без розчинника	Г1	107	52,0	55	-9	3,5
Без розчинника	БО2	103	53,2	42	-5	3,5
Толуол						
20	Г1	108	48,2	85	-6	3,0
30		109	49,4	65	-5	3,0
40		112	50,0	53	-4	3,0
20	БО2	106	59,2	28	-6	3,5
40		106	58,4	33	-5	3,5
п-Ксилол						
20	Г1	111	43,0	118	-12	3,5
30		108	45,6	103	-5	3,0
40		105	44,0	93	-5	3,0
Сольвент нафтовий						
20	Г1	108	47,4	73	-7	3,5
40		105	48,2	70	-6	3,0
20	БО2	107	53,4	46	-8	4,0
40		105	58,6	34	-5	3,5
н-Октан						
20	Г1	105	51,2	78	-6	4,0
30		106	51,4	74	-6	3,5
40		101	53,2	62	-7	3,0
20	БО2	108	59,2	26	-4	3,0
40		104	59,4	28	-4	3,0

Аналіз результатів табл. 4.2, дозволяє зробити висновок, що в процесі модифікування гудрону (Г1) формальдегідом вдається одержати практично у всіх

випадках бітум з ТР більше 43 °С та, оскільки даний показник є одним із ключових для одержання в'язких дорожніх бітумів (згідно нормативних показників ТР для бітумів марки 70/100 має бути вищою 43 °С). Як правило, окиснені бітуми володіють поганою зчеплюваністю з поверхнею мінеральних матеріалів (до 3,0 балів). Вдається одержати бітуми з вищим показником зчеплюваності з поверхнею щебеню – 3,0-4,0 бали.

З результатів поданих у табл. 4.2 видно, що розчинник доцільніше використовувати при модифікуванні більш в'язкого і конденсованого нафтового залишку – окисненого бітуму (БО2), а не гудрону (Г1), що, на нашу думку, спричинене більшою дією гель-ефекту для в'язких нафтових залишків. Наприклад, при модифікуванні окисненого бітуму (БО2) без розчинника, температура розм'якшення збільшується на 6,0 °С, а при використанні 40 % мас. на БО2 толуолу, нафтового сольвенту та н-октану на 11,2, 11,4 та 12,2 °С, відповідно. Тобто ефективність у два рази більша. При модифікуванні гудрону (Г1) без розчинника температура розм'якшення збільшується на 13,0 °С, а при використанні 40 % мас. на Г1 толуолу, п-ксилолу, нафтового сольвенту та н-октану на 11,0, 5,0, 9,2 та 14,2 °С, відповідно. Тобто додавання розчинників не ефективне і модифікування гудрону формальдегідом доцільно проводити без їх використання. Це підтверджують і результати наведені на рис. 4.3, при додаванні розчинників при модифікуванні окисненого бітуму (БО2) П збільшується, при модифікуванні гудрону (Г1) – зменшується.

У всіх випадках спостерігається вихід більше 100 % мас. на нафтовий залишок, що підтверджує взаємодію формальдегіду з нафтовим залишком та/або розчинником (табл. 4.2). Як вже було сказано в дослідженнях використовувалося два типи розчинників:

- 1) активні в процесах поліконденсації – ароматичні (толуол, п-ксилол та нафтовий сольвент);
- 2) пасивні в процесах поліконденсації – аліфатичний (н-октан).

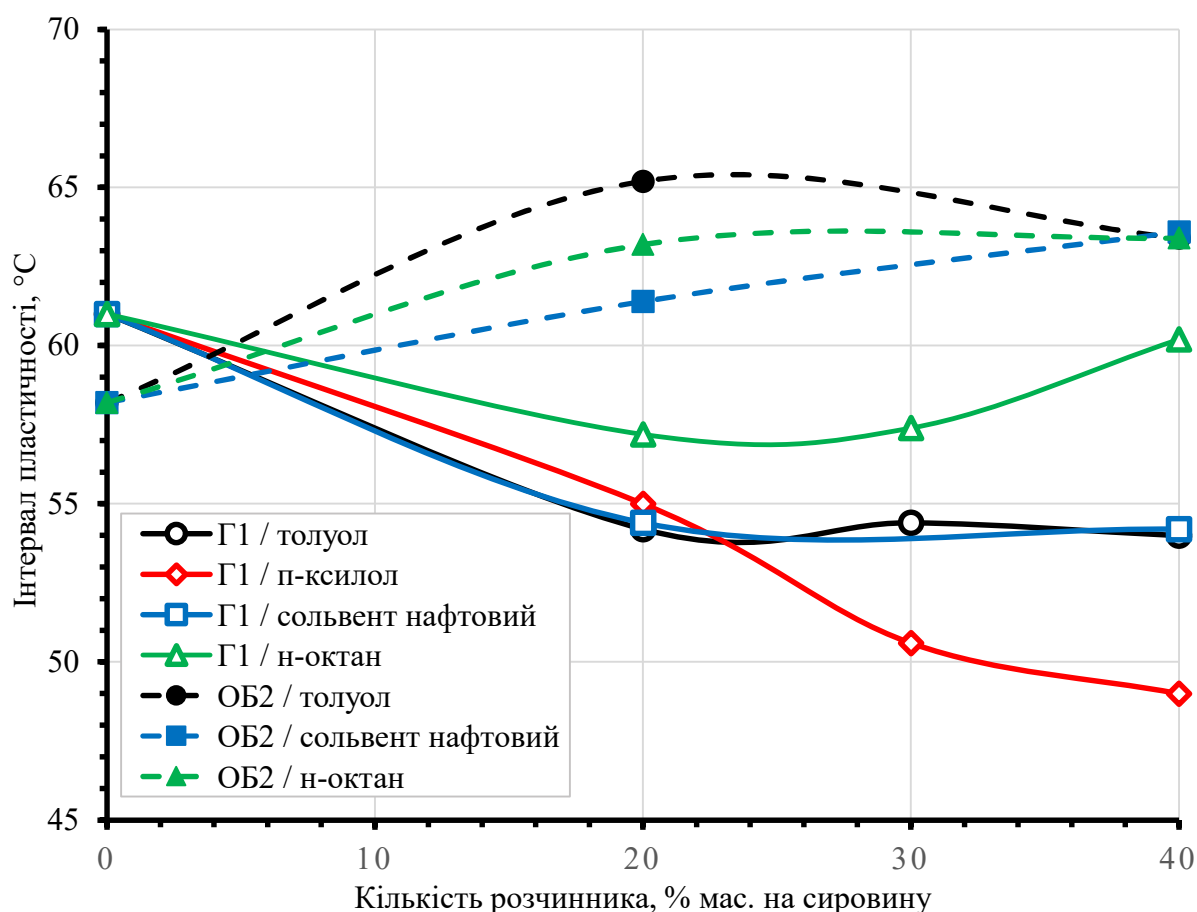


Рисунок 4.3 – Вплив природи розчинника та сировини процесу хімічного модифікування гудрону і окисненого бітуму формальдегідом на інтервал пластичності одержаних продуктів

Більш ефективним в процесі модифікування нафтових залишків формальдегідом виявився аліфатичний розчинник (н-октан). Збільшення температури розм'якшення при модифікуванні гудрону (Г1) з вмістом розчинника 40 % мас. на Г1 для н-октану – 14,2, толуолу – 11,0, нафтового сольвенту – 9,2; п-ксилолу – 5,0 °C (табл. 4.2). Також це підтверджують дані наведені на рис. 4.3. Це може бути пояснене особливою участю н-октану в процесі модифікування нафтового залишку формальдегідом, про що буде розглянуто нижче. При використанні ароматичних розчинників (толуолу, п-ксилолу та нафтового сольвенту) має місце утворення тільки арено-формальдегідних олігомерів, а також олігомерів за участі компонентів нафтового залишку.

Ймовірність взаємодії розчинника з формальдегідом у процесі модифікування підтверджено FTIR-спектроскопічними дослідженнями. Для цього були проведені

дослідження з використанням толуолу, п-ксилолу, нафтового сольвенту та н-октану, але без використання нафтового залишку. Співвідношення формальдегід / каталізатор (НСІ конц.) / розчинник було вибрано таким, що відповідало вмісту розчинника 40 % мас. на нафтовий залишок, а саме 4 / 1 / 16. При цьому отримали АФС, які були проаналізовані за допомогою FTIR-спектроскопії (рис. 4.4-4.7, табл. 4.3). Для порівняння були зняті FTIR-спектри чистих розчинників, які використовувались при модифікуванні.

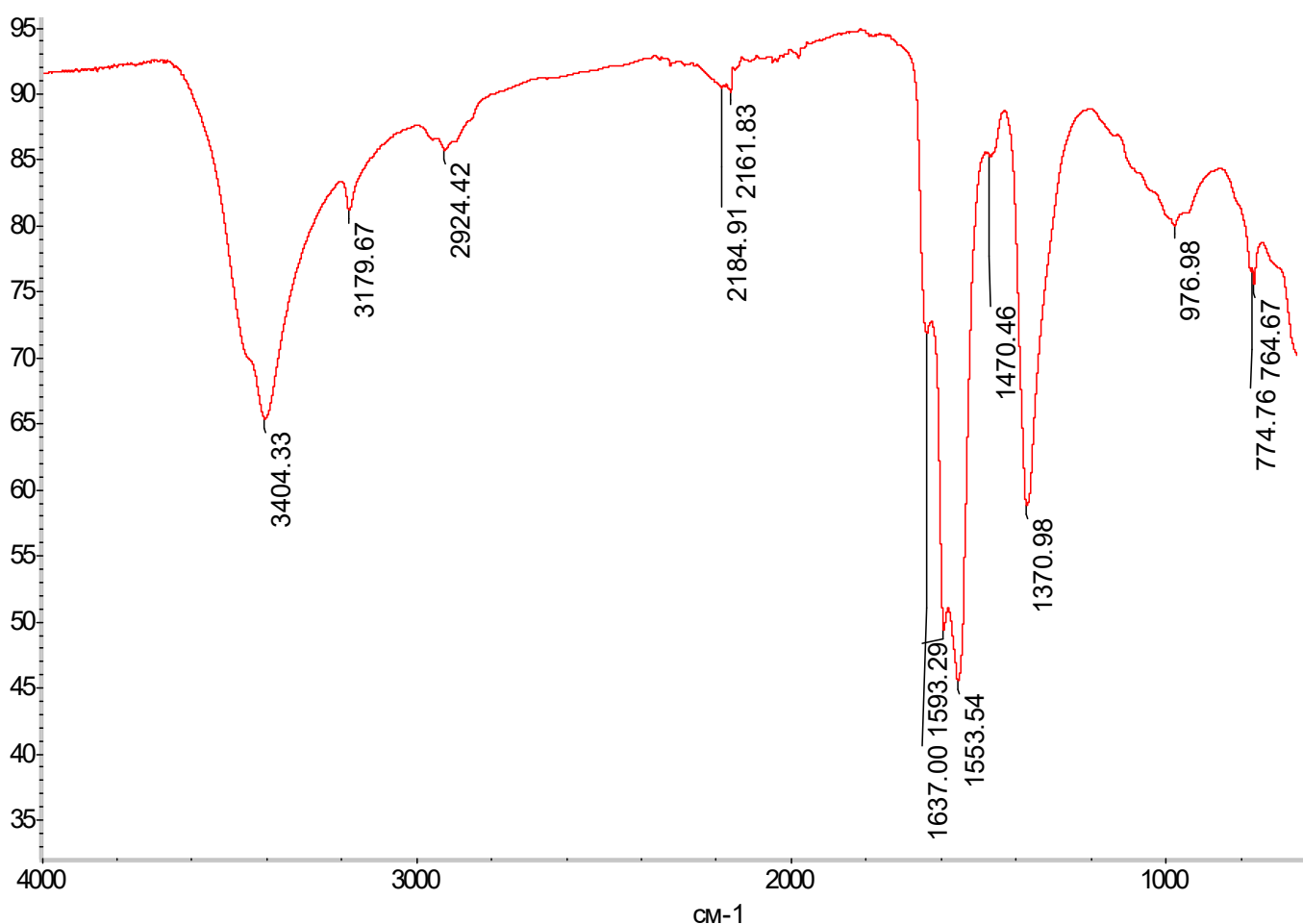


Рисунок 4.4 – FTIR-спектр АФС одержаної з толуолу

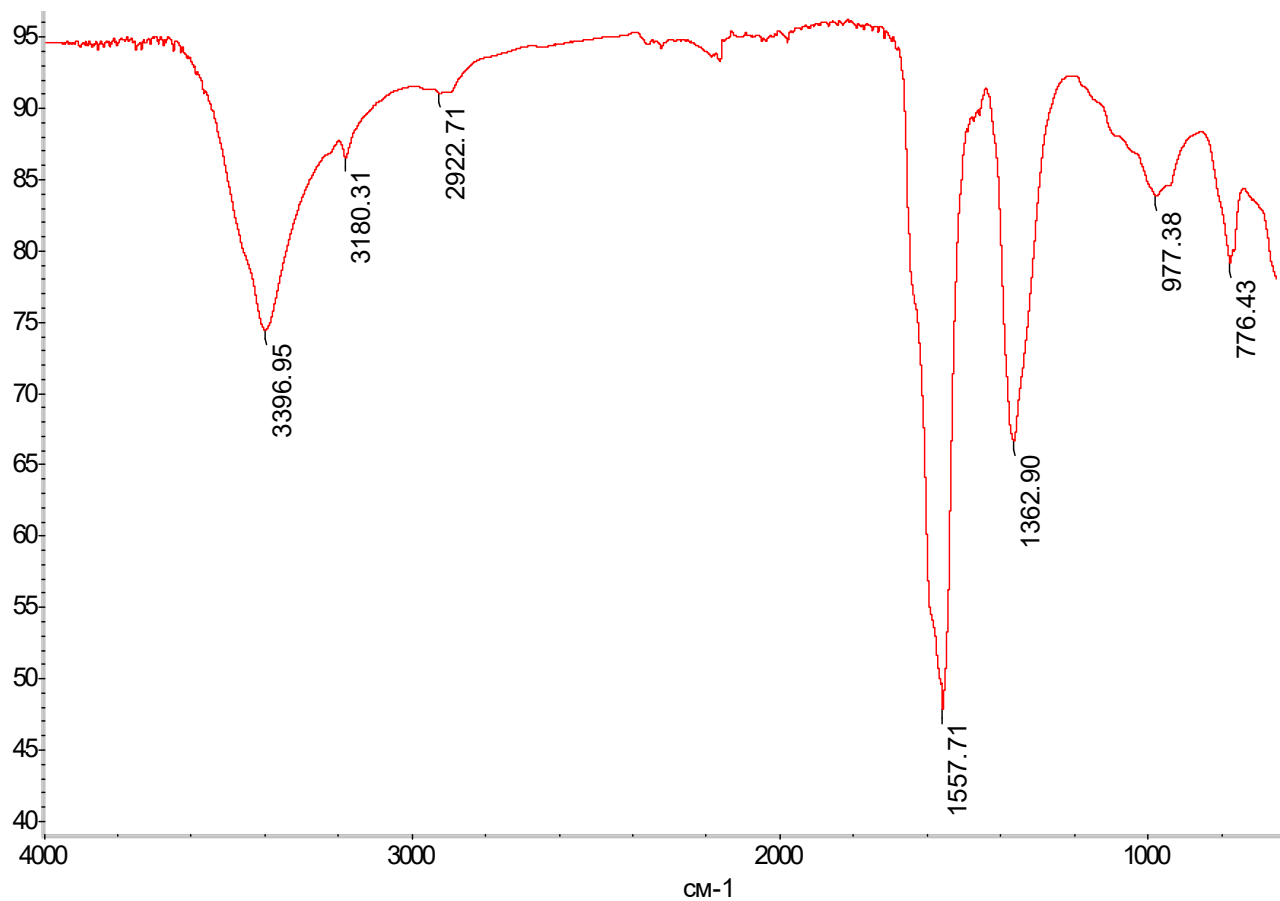


Рисунок 4.5 – FTIR-спектр АФС одержаної з п-ксилолу

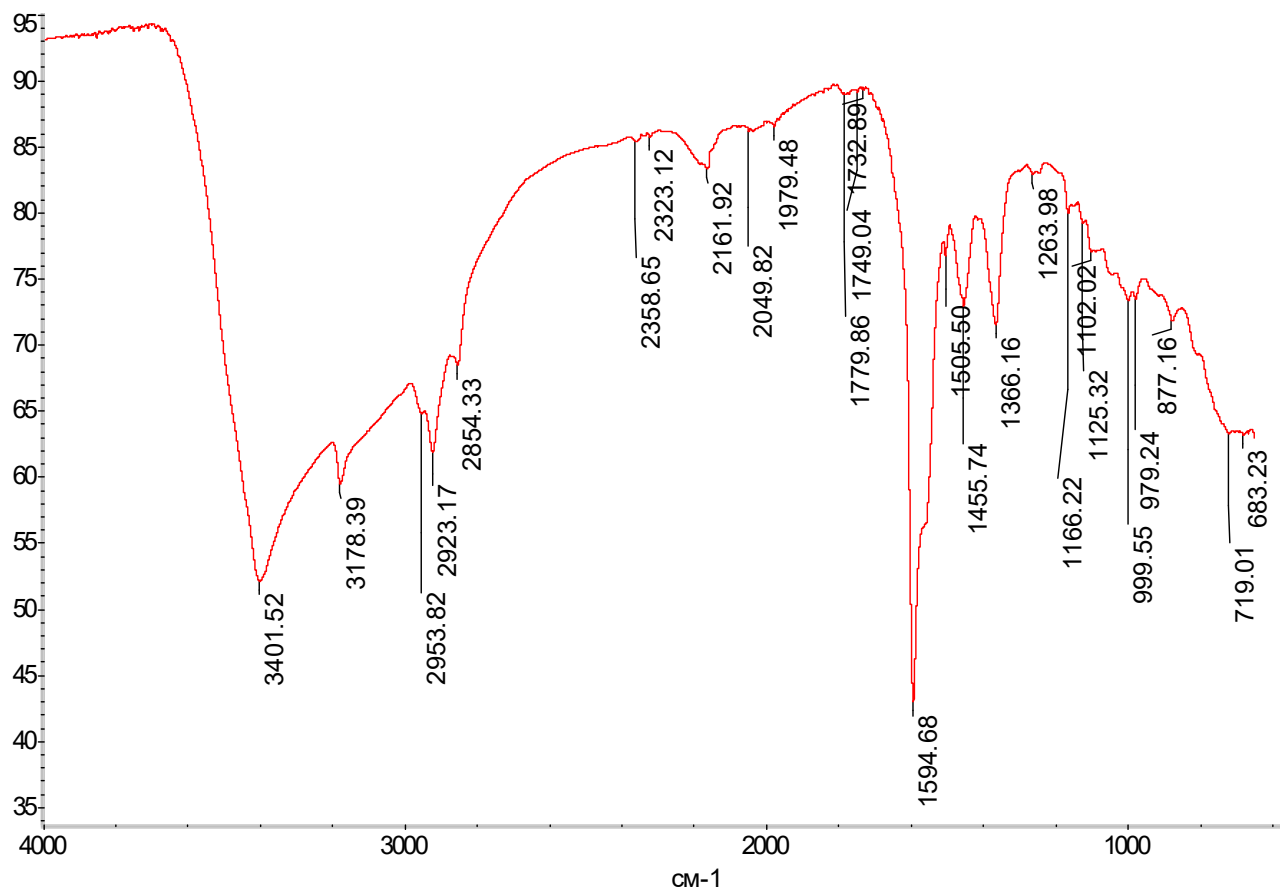


Рисунок 4.6 – FTIR-спектр АФС одержаної з нафтового сольвенту

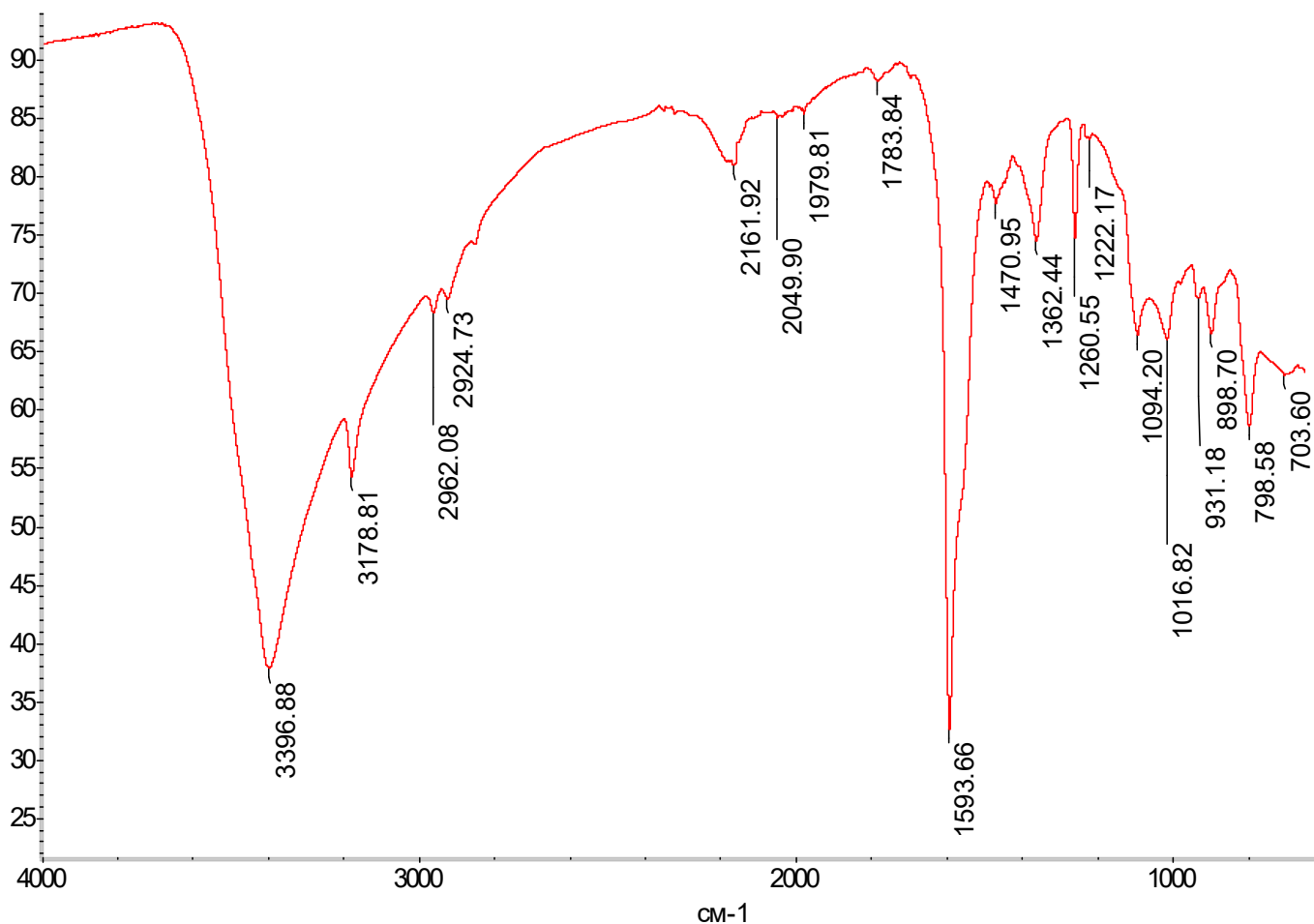
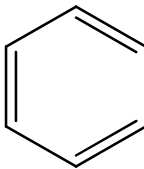


Рисунок 4.7 – FTIR-спектр АФС одержаної з н-октану

Таблиця 4.3 – Вихід смолоподібних продуктів (АФС) та їх FTIR-спектроскопічна характеристика

Розчинник	Вихід смолоподібних продуктів, г/100 г формальдегіду	Смути поглинання групи, cm^{-1}					
		–ОН	–CH ₃	–CH ₂ –		моно- і дизаміщені ацени	ди- і тризаміщені ацени
Толуол	80,0	3404 1371	3180	2924	1637 1593 1554	775	977
п-Ксилол	92,2	3397 1363	3180	2923	1558	776	977
Нафтовий сольвент	63,5	3402 1366	3178	2923	15945	719	979
н-Октан	35,2	3397 1362	3179	2925	1594	799	899

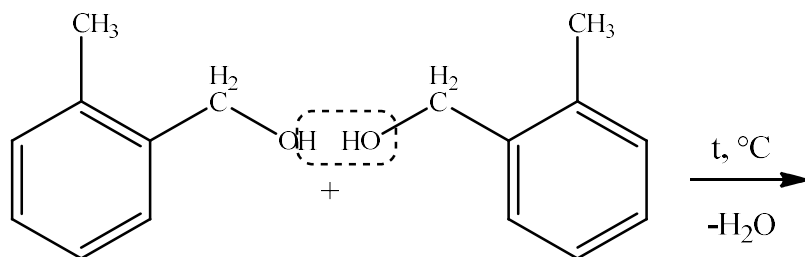
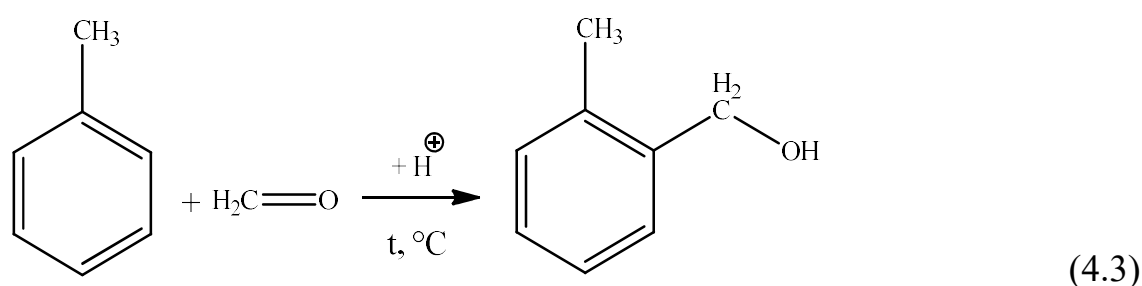
З результатів поданих у табл. 4.3 видно, що найбільший вихід АФС із чистих аренів (толуолу і п-ксилолу), при цьому спостерігається також незначне утворення смолоподібних продуктів із використанням аліфатичного розчинника (н-октану).

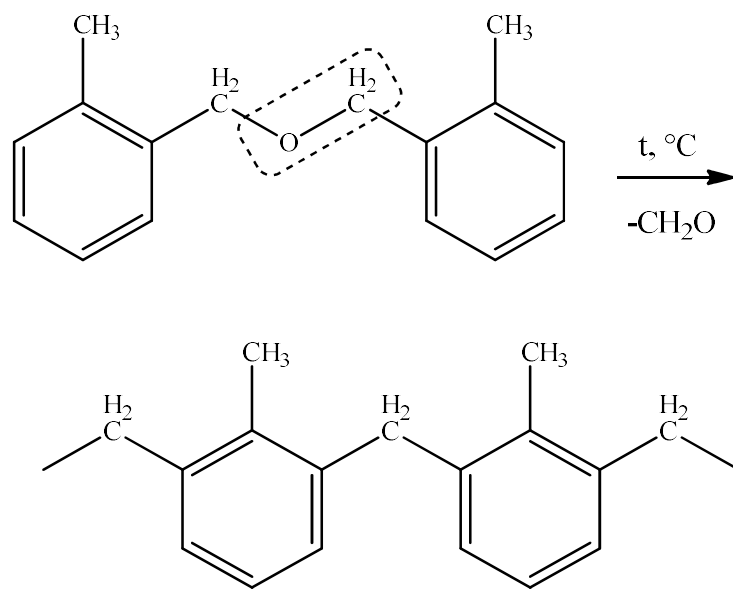
В спектрі (рис. 4.4) продукту, отриманого за участю толуолу знайдена смуга поглинання при 1554 см^{-1} , яка може бути віднесена до валентних коливань бензольного кільця. Окрім цього, спектр (рис. 4.4) містить смугу поглинання при 775 і 977 см^{-1} , що вказує на присутність у одержаній АФС фрагментів моно-, ди- та тризаміщених бензольних кілець.

Якщо смуга при 775 см^{-1} може бути віднесена до метильної ($-\text{CH}_3$) групи, що міститься в толуолі, то ди- та тризаміщені бензольні кільця вказують на взаємодію толуолу з молекулами формальдегіду з утворенням метиленових ($-\text{CH}_2-$) груп. Присутність у спектрі цих груп підтверджена смугою поглинання при 2924 см^{-1} .

Цікавим є той факт, що в спектрі АФС на основі толуолу знайдені смуги поглинання, які відповідають таким групам, як $-\text{OH}$ й $\text{C}-\text{OH}$ (3404 і 1370 см^{-1} , відповідно).

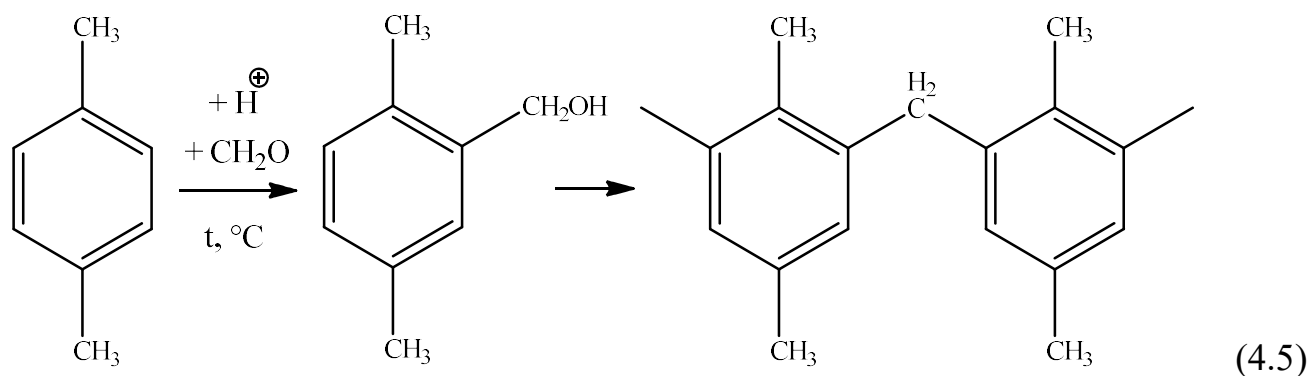
Наведене вище, дає можливість зробити припущення, що за умов процесу, який застосовують при модифікуванні гудрону формальдегідом, у присутності толуолу, між останнім і формальдегідом (каталізатор HCl) відбуваються такі реакції:





На присутність продуктів за рівнянням (4.3) вказують смуги поглинання при 3404 і 1370 cm^{-1} , що характеризують валентні коливання гідроксильних ($-\text{OH}$) і $-\text{CH}_2\text{OH}$ груп. У спектрі АФС на основі толуолу (рис. 4.4) відсутні смуги поглинання при 1270-1020 cm^{-1} , що вказує на те, що відщеплення формальдегиду за рівнянням (4.4) відбувається достатньо швидко з утворенням кінцевого продукту толуолформальдегідної смоли, і на це вказують смуги поглинання при 977 і 774 cm^{-1} (рис. 4.4, табл. 4.3).

Аналогічні результати отримані при взаємодії п-ксилолу з формальдегідом (рис. 4.5, табл. 4.3). Утворення ксилолформальдегідних олігомерів можна зобразити таким рівнянням:



Як і у випадку олігомеру на основі толуолу, олігомер на основі п-ксилолу містить у своїй структурі вільні $-\text{CH}_2\text{OH}$ групи (3397 і 1363 cm^{-1} , табл. 4.3), що вказує на

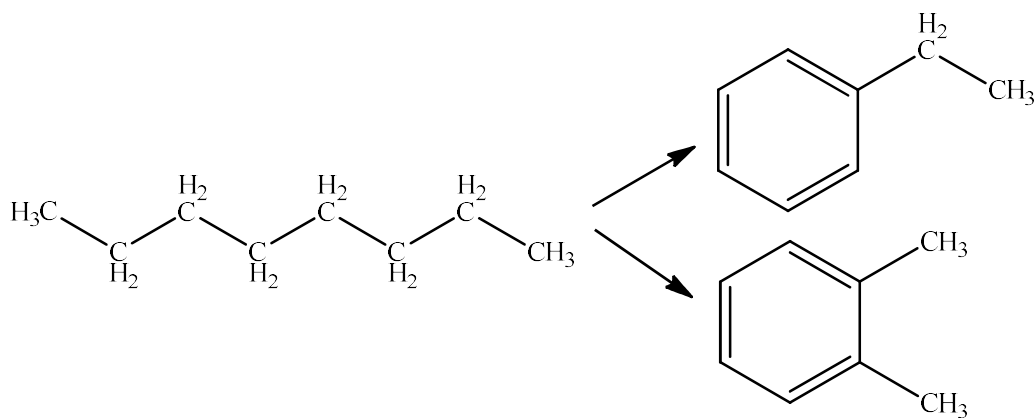
присутність суміші, яка складається з метиленових похідних п-ксилолу та кінцевого олігомеру.

Нафтовий сольвент, який складається із суміші ізомерів ксилолу, аналогічно реагує із формальдегідом, його спектр наведений на рис. 4.6, а інтерпретація – у табл. 4.3.

Отримані у присутності н-октану результати (табл. 4.3) вказують на ефективність його використання, як розчинника в процесі модифікування гудрону (Г1) формальдегідом. Отриманий за участі н-октану продукт являє собою порошкоподібну сполуку, спектр якої наведений на рис. 4.7, а інтерпретація спектру – у табл. 4.3. У спектрі продукту (рис. 4.7) знайдена смуга поглинання при 1595 см^{-1} , що може бути віднесена до валентних коливань бензольного кільця. Окрім цього, у спектрі знайдені смуги поглинання при 799 і 899 см^{-1} , характерні для валентних коливань ди- і тризаміщених ароматичних кілець. Поряд з цим, у спектрі присутні смуги поглинання при 3397 і 1362 см^{-1} , що вказують на наявність у продукті вільних $-\text{OH}$ і $-\text{CH}_2\text{OH}$ груп, а також смуга поглинання при 1094 см^{-1} , що відповідає аліфатичним етерам ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

Аналіз ІЧ-спектру чистого н-октану (рис. 4.8) вказує на те, що у вихідному н-октані відсутні смуги поглинання 3397 і 1362 см^{-1} , а також смуга поглинання при 1595 см^{-1} . Це вказує на те, що вихідний н-октан не містить у своїй структурі вільні гідроксильні групи та бензольні кільця.

З наведеного вище, можна зробити висновок, що за умов проведення експерименту має місце дегідроциклізація молекул н-октану з утворенням аренів такої структури:



(4.6)

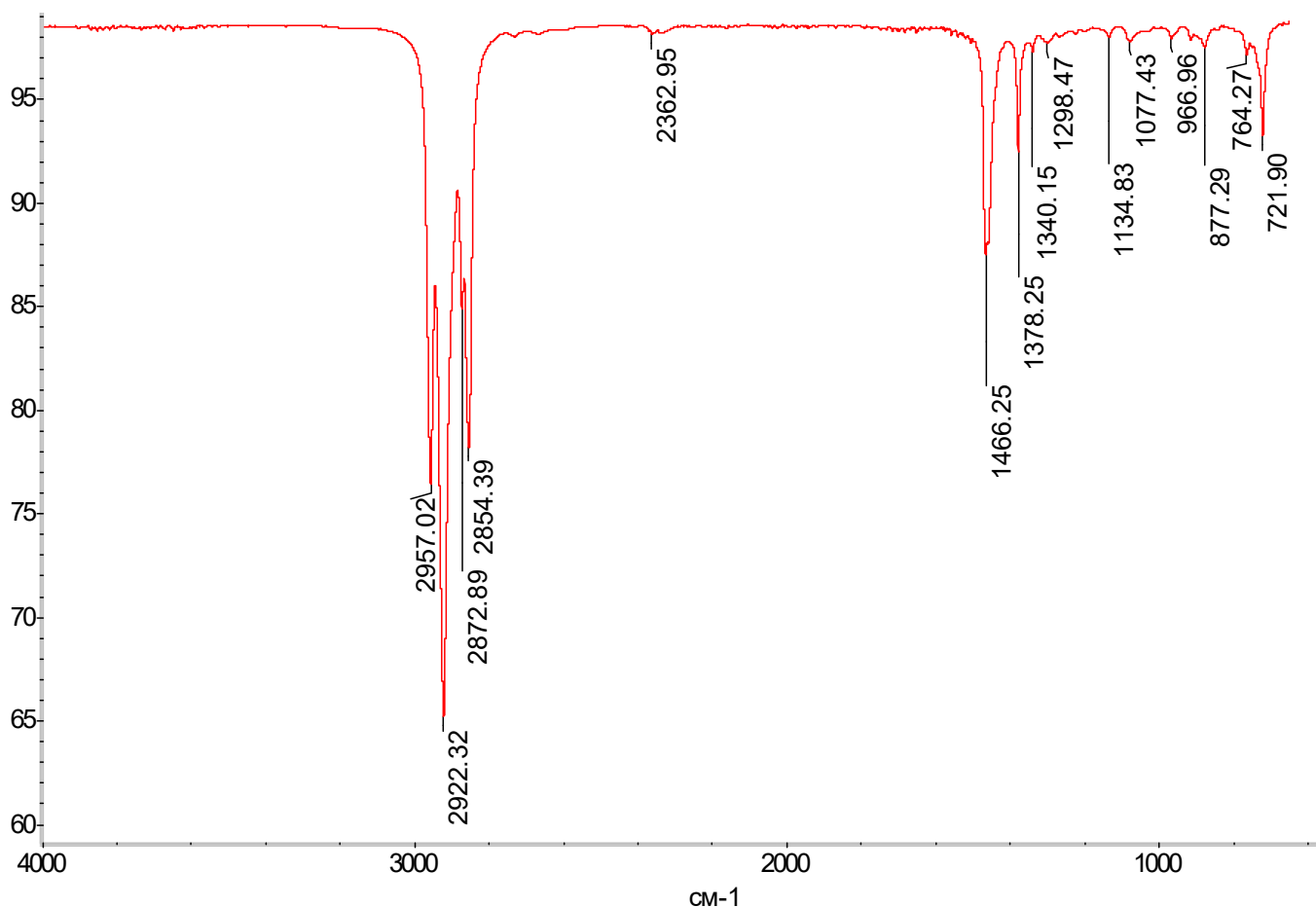
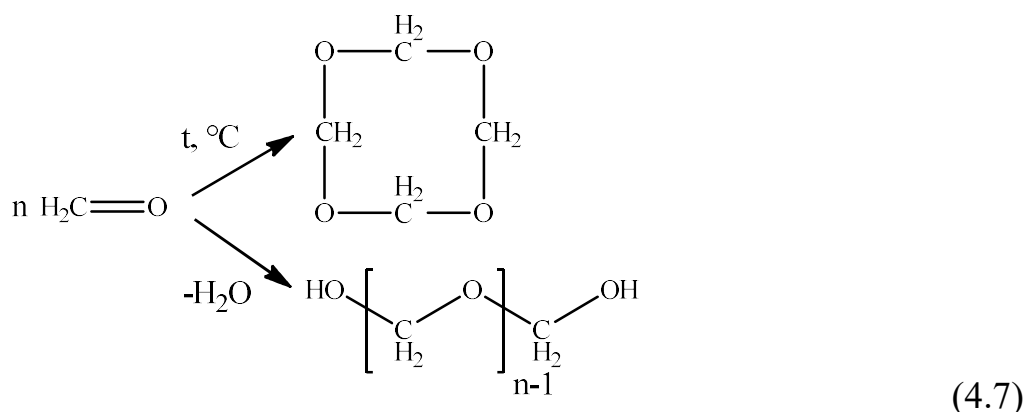


Рисунок 4.8 – FTIR-спектр н-октану

Каталізатором такої реакції може слугувати FeCl_3 , який утворюється внаслідок взаємодії хлоридної кислоти з металічною поверхнею ємності, що використовується для синтезу. На це вказує корозія внутрішньої поверхні використаної ємності. Утворені за рівнянням (4.6) ароматичні сполуки надалі взаємодіють із формальдегідом за рівняннями (4.3-4.5), як це мало місце у випадку толуолу, п-ксилолу і нафтового сольвенту. Окрім можливості переходу н-октану в ароматичні сполуки, який відбувається у присутності вищенаведеного каталізатора та під тиском, що створюється в ємності, можлива також конденсація молекул формальдегіду за рівняннями:



Проходження реакції 4.7 підтверджено смугами поглинання (рис. 4.7) при 3397, 1362 cm^{-1} , що вказує на наявність $-\text{OH}$ і $-\text{CH}_2\text{OH}$ груп, а також смугою поглинання при 1094 cm^{-1} , що може бути віднесена до етерного зв'язку (C–O–C).

Наведені вище результати вказують на важливу роль розчинника в процесі хімічного модифікування гудрону формальдегідом та пояснюють збільшення виходу модифікованого продукту внаслідок утворення олігомерних продуктів.

Формальдегід, який використовується для модифікування нафтового залишку в присутності кислого каталізатора (HCl конц.), за умов проведення досліджень (120 $^\circ\text{C}$, 3 год.) здатний взаємодіяти із сполуками, що входять у склад такого залишку та молекулами розчинника з утворенням АФС. Останні виконують роль модифікаторів і тим самим покращують експлуатаційні характеристики бітумних матеріалів (табл. 4.3).

На основі проведених досліджень, встановлена можливість використання формальдегіду у вигляді 37%-го формаліну для модифікування нафтових залишків у присутності органічних розчинників. Встановлено, що розчинники є найбільш ефективними при модифікуванні більш в'язких нафтових продуктів, зокрема, окиснених бітумів. Показано, що із усіх використаних розчинників найбільш ефективним виявився н-октан. FTIR-спектроскопічними дослідженнями встановлено, що у випадку використання як розчинника толуолу, п-ксилолу і нафтового сольвенту в процесі модифікування утворюються АФС. У випадку використання н-октану може мати місце дегідроциклізація молекул н-октану з утворенням аренів та конденсація молекул формальдегіду з утворенням як лінійних, так і циклічних етерів.

4.1.3 Вплив природи каталізатора процесу хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом

Ефективними каталізаторами процесу поліконденсації аренів з формальдегідом при одержанні АФС слугують кислоти та луги (Мощинская, 1970). У зв'язку з цим, для модифікування гудрону (Г1) формальдегідом як каталізатор вивчено:

- 1) концентрована хлоридна кислота;
- 2) концентрована сульфатна кислота;
- 3) концентрована ортофосфорна кислота;
- 4) льодяна оцтова кислота;
- 5) кристалічний гідроксид натрію.

Окрім цього, як каталізатор процесу модифікування використовували також відходи нафтопереробки, так звані «кислі» гудрони. Вибір «кислих» гудронів пов'язаний з тим, що вони характеризуються низьким значенням рН (сильно кислотним < 2). Оскільки містять у своєму складі вільну сульфатну кислоту та органічні сульфокислоти.

Вивчення впливу природи каталізатора проводили за фіксованих параметрів процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом, які подані у табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Фіксовані параметри процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом при вивченні впливу природи каталізатора

Змінний параметр процесу	Розмірність	Значення
Сировина	–	гудрон (Г1)
Кількість нафтового залишку	% мас. на сировину	100,0
Тип та вміст розчинника	–	немає
Кількість формаліну (в т.ч. формальдегіду)	% мас. на сировину	10,0 (3,7)
Тип каталізатора процесу	–	HCl; H ₂ SO ₄ ; H ₃ PO ₄ ; CH ₃ COOH; кислий гудрон; NaOH
Кількість каталізатора	% мас. на сировину	HCl – 2,5; H ₂ SO ₄ – 2,5; H ₃ PO ₄ – 2,5; CH ₃ COOH – 2,5; кислий гудрон – 5 та 10; NaOH – 1,0
Температура модифікування	°C	120
Тривалість модифікування	год.	3,0

Фізико-механічні властивості отримуваних продуктів одержаних за використання різних за природою каталізаторів подані у табл. 4.5 та рис. 4.9.

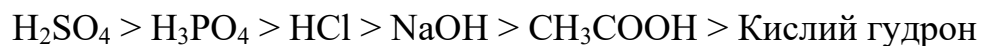
Таблиця 4.5 – Вплив природи каталізатора процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом на фізико-механічні властивості одержаних продуктів

Природа каталізатора	Кількість каталізатора, % мас. на Г1	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	Температура крижкості за Фраасом (ТК), °С	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	Однорідність (візуально)
* –	–	39,0	247	-18,0	3,0	(+)
** –	0	42,4	160	-18,0	2,5	(+)
HCl	2,5	52,0	55	-9,0	3,5	(+)
H ₂ SO ₄	2,5	76,0	35	-14,0	5,0	(+)
H ₃ PO ₄	2,5	54,8	48	-13,0	4,5	(+)
CH ₃ COOH	2,5	41,8	178	-18,0	3,0	(+)
NaOH	1,0	42,2	161	-17,0	2,5	(+)
Кислий гудрон	5,0	40,8	166	-19,0	2,5	(+)
Кислий гудрон	10,0	40,2	185	-21,0	2,5	(+)

*Наведено характеристику Г1.

**Експеримент проведено без використання каталізатора.

Із отриманих даних (табл. 4.5 та рис. 4.9) можна зробити висновок, що ефективність каталізаторів, виходячи із зменшення ТР та збільшення П25, можна розмістити у такий ряд:



Одержані результати також вказують на те, що проходження процесу поліконденсації теж можливе без використання каталізатора, але із невеликою ефективністю. Експериментальні дослідження показали, що проведення процесу модифікування без каталізатора і з використанням, як каталізатора CH₃COOH, NaOH та кислого гудрону не є ефективним. Отже, найефективнішим каталізатором

модифікування гудрону формальдегідом є неорганічні кислоти, причому H_2SO_4 значно активніша, за інші. Продукти (ГМФ) одержані із використанням концентрованої сульфатної кислоти володіють найвищим значенням ІП (90,0 °С; рис. 4.9).

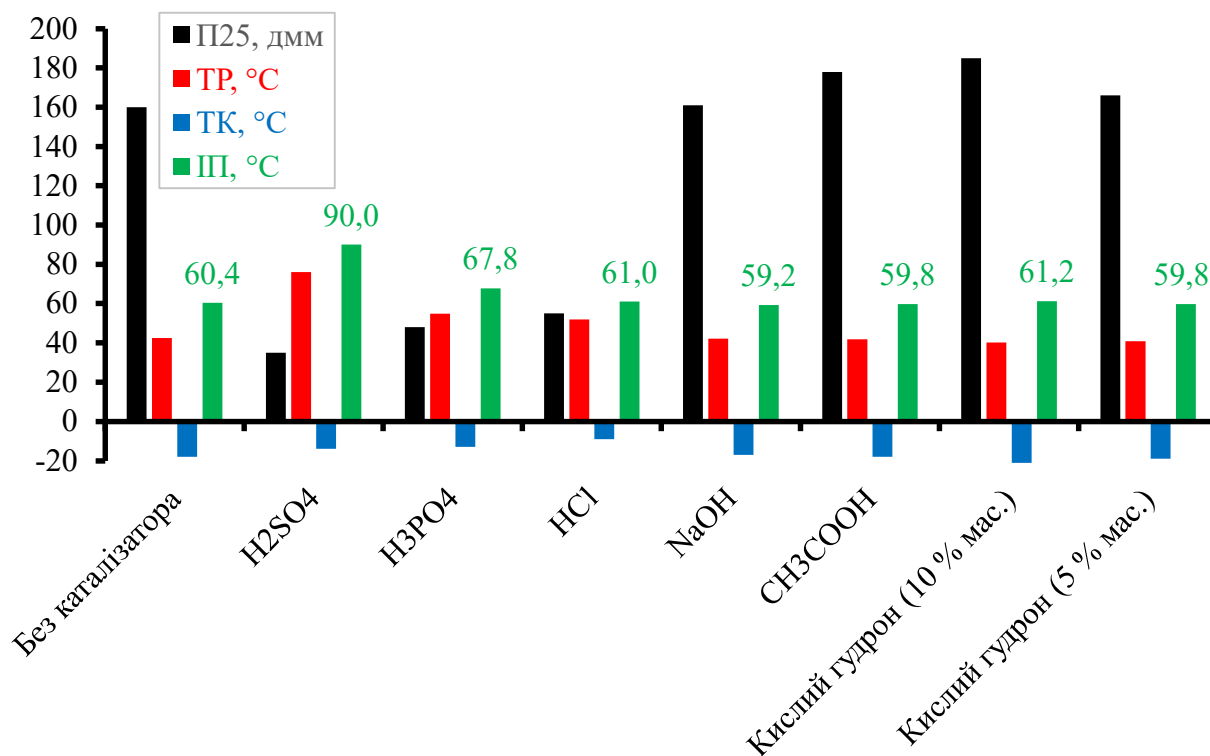


Рисунок 4.9 – Вплив природи каталізатора на процес хімічного модифікування гудрону формальдегідом на основні фізико-механічні властивості одержаних продуктів

Також, бітум, отриманий із використанням H_2SO_4 , характеризується найбільшим значенням зчеплюваності до поверхні кислого щебеню – Щ1 (табл. 4.5), але це швидше зв'язано з тим, що він має високу ТР.

Отже, оптимальними умовами процесу модифікування нафтових залишків формальдегідом з метою одержання бітумних матеріалів з максимальною ТР слід проводити у герметичній ємності без перемішування із використанням традиційної сировини виробництва бітумів – гудрону без використання розчинника / розбавлювача, а найефективнішим каталізатором процесу є концентрована сульфатна кислота.

4.2 Вплив технологічних параметрів на процес хімічного модифікування гудрону формальдегідом

4.2.1 Вплив кількості каталізатора на процес хімічного модифікування гудрону формальдегідом

Вивчення кількості каталізатора проводили за фіксованих параметрів процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом, які подані у табл. 4.6.

Таблиця 4.6 Фіксовані параметри процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом при вивченні впливу кількості каталізатора

Змінний параметр процесу	Розмірність	Значення
Сировина	–	гудрон (Г1)
Кількість нафтового залишку	% мас. на сировину	100,0
Тип та вміст розчинника	–	немає
Кількість формаліну (в т.ч. формальдегіду)	% мас. на сировину	10,0 (3,7)
Тип каталізатора процесу	–	H ₂ SO ₄
Кількість каталізатора	% мас. на сировину	0-10,0
Температура модифікування	°C	120
Тривалість модифікування	год.	3,0

Фізико-механічні властивості одержаних ГМФ за різних кількостей каталізатора (H₂SO₄) процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом подані у табл. 4.7 та рис. 4.10.

Таблиця 4.7 – Вплив кількості каталізатора процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом на фізико-механічні властивості одержаних продуктів

Кількість каталізатора (H ₂ SO ₄ конц.), % мас. на гудрон	Температура розм'якшення (ТР), °C	Пенетрація за 25 °C (П25), дмм	Температура крихкості за Фраасом (ТК), °C	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	Однорідність, візуально
1	2	3	4	5	6
*0	42,4	160	-18,0	2,5	(+)

Продовження таблиці 4.7

1	2	3	4	5	6
0,5	48,2	71	-16,5	3,0	(+)
1,0	57,0	46	-16,0	4,0	(+)
2,5	76,0	35	-14,0	5,0	(+)
5,0	82,6	24	-12,0	5,0	(+)
7,0	83,4	25	-11,0	–	(–)
10,0	84,8	23	-11,5	–	(–)

*Експеримент проведено без використання каталізатора.

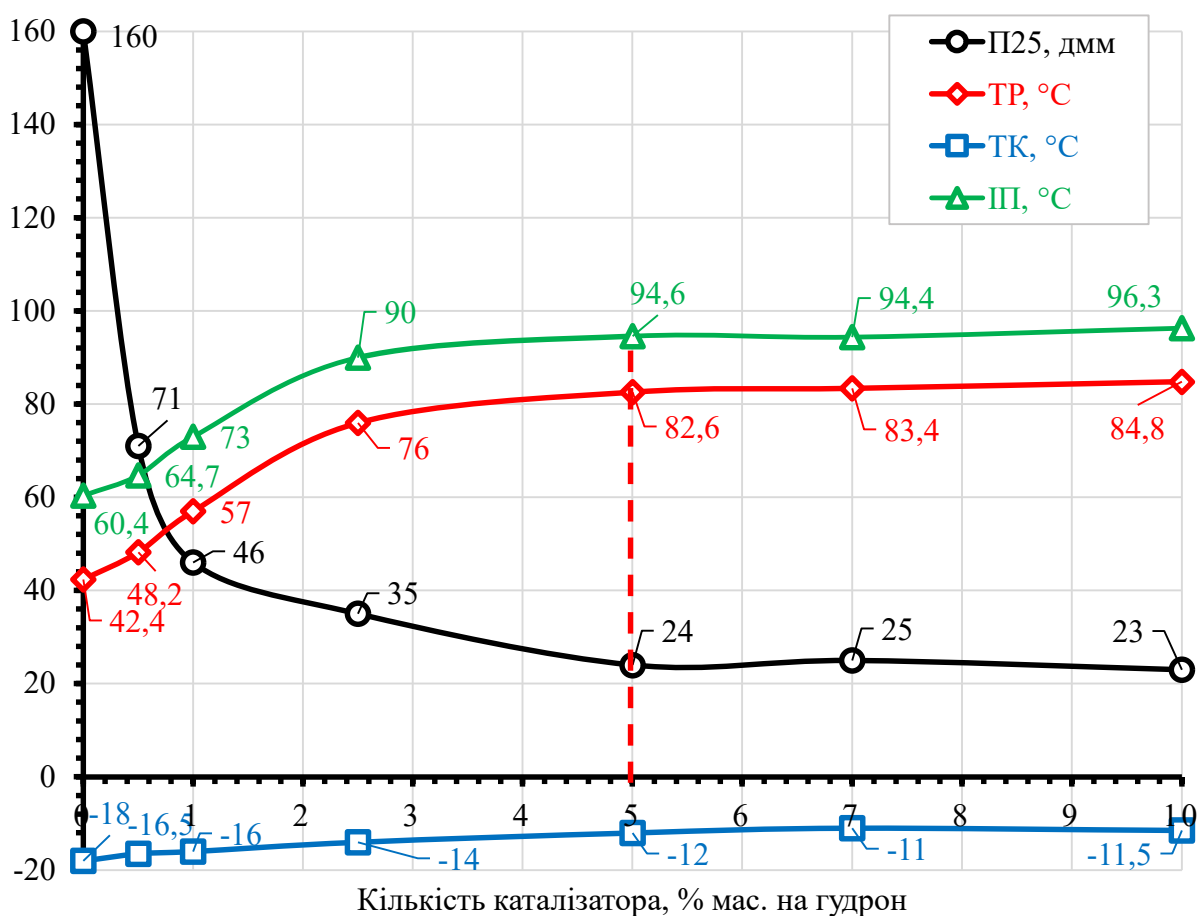


Рисунок 4.10 – Вплив кількості каталізатора процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом на основні фізико-механічні властивості одержаних продуктів

З результатів наведених у табл. 4.7 та на рис. 4.10 видно, що при кількості сульфатної кислоти, як каталізатора процесу модифікування гудрону (Г1) формальдегідом, більше 5,0 % мас. на сировину експлуатаційні властивості

практично не змінюються. За кількості сульфатної кислоти 7,0 % мас. одержаний ГМФ стає неоднорідним (спостерігалось утворення згустків). На нашу думку, це пов'язано з тим що збільшення кількості концентрованої сульфатної кислоти понад 7,0 % мас. інтенсифікує процеси сульфування САР, які складають основу гудрону. З проведених досліджень, можна зробити висновок, що доцільною кількістю концентрованої сульфатної кислоти, як каталізатора процесу модифікування гудрону формальдегідом, є – до 5,0 % мас. на сировину (Г1).

4.2.2 Вплив температури на процес хімічного модифікування гудрону формальдегідом

Наступним технологічним параметром процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом, який вивчався була – температура. Оскільки з літературних джерел відомо (**Мошинская, 1970**), що реакції поліконденсації аренів із формальдегідом можуть проходити вже за досить невисоких температур (40-60 °С). Тому вивчення впливу температури на процес модифікування гудрону формальдегідом вирішено було проводити в межах 40-160 °С. Вивчення температури модифікування проводили за фіксованих значень параметрів процесу, які подані у табл. 4.8.

Таблиця 4.8 – Фіксовані параметри процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом при вивченні впливу температури

Змінний параметр процесу	Розмірність	Значення
Сировина	–	гудрон (Г1)
Кількість нафтового залишку	% мас. на сировину	100,0
Тип та вміст розчинника	–	немає
Кількість формаліну (в т.ч. формальдегіду)	% мас. на сировину	10,0 (3,7)
Тип каталізатора процесу	–	H ₂ SO ₄
Кількість каталізатора	% мас. на сировину	2,5
Температура модифікування	°С	40-160
Тривалість модифікування	год.	3,0

Фізико-механічні властивості одержаних ГМФ за різних температур процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом подані у табл. 4.9 та рис. 4.11.

Таблиця 4.9 – Вплив температури процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом на фізико-механічні властивості одержаних продуктів

Температура, °C	Температура розм'якшення (ТР), °C	Пенетрація за 25 °C (П25), дмм	Температура крихкості за Фраасом (ТК), °C	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	Однорідність, візуально
40	43,4	140	-17,0	3,0	(+)
60	48,6	80	-16,5	3,5	(+)
80	78,4	32	-13,5	5,0	(+)
100	81,2	22	-14,0	5,0	(+)
120	76,0	35	-14,0	5,0	(+)
140	70,2	32	-15,5	5,0	(+)
160	75,6	26	-15,0	5,0	(+)

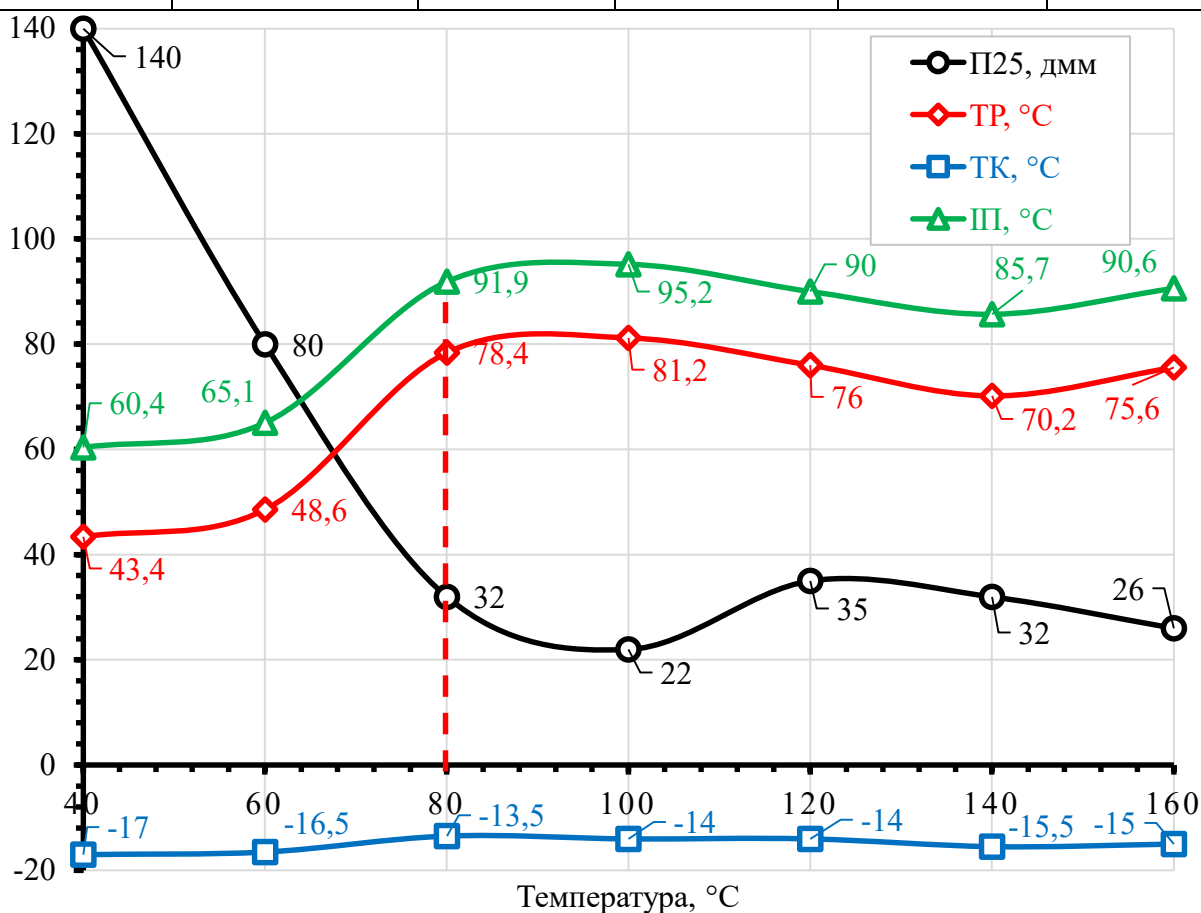


Рисунок 4.11 – Вплив температури процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом на основні фізико-механічні властивості одержаних продуктів

З результатів наведених у табл. 4.8 та рис. 4.11 видно, як температура впливає на процес модифікування до 100 °С (ТР збільшується до 81,2 °С), подальше збільшення температури не впливає на процес, навіть призводить до незначного зменшення ТР. Збільшення температури процесу модифікування призводить до значного зростання ТР, але практично не впливає ТК, що відповідно призводить до збільшення ІП (від 60,4 до 95,2 °С; рис. 3.29). Максимальне значення зчеплюваності з поверхнею кислого щебеню Щ1 (5 балів) досягається уже при температурі процесу модифікування 80 °С.

Отже, оптимальними температурами хімічного модифікування нафтових залишків формальдегідом варто вважати – 80-120 °С. Подальші дослідження по вивченню тривалості та кількості модифікатора (формаліну) вирішено було проводити за 100 °С.

4.2.3 Вплив тривалості на процес хімічного модифікування гудрону формальдегідом

Наступні дослідження були присвячені вивченню впливу тривалості (часу) процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом. Фіксовані параметри процесу при вивченні впливу тривалості подані у табл. 4.10.

Таблиця 4.10 – Фіксовані параметри процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом при вивченні впливу тривалості

Змінний параметр процесу	Розмірність	Значення
Сировина	–	гудрон (Г1)
Кількість нафтового залишку	% мас. на сировину	100,0
Тип та вміст розчинника	–	немає
Кількість формаліну (в т.ч. формальдегіду)	% мас. на сировину	10,0 (3,7)
Тип каталізатора процесу	–	H ₂ SO ₄
Кількість каталізатора	% мас. на сировину	2,5
Температура модифікування	°С	100
Тривалість модифікування	год.	0,5-4,0

Фізико-механічні властивості одержаних ГМФ за різної тривалості процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом подані у табл. 4.11 та рис. 4.12.

Таблиця 4.11 – Вплив тривалості процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом на фізико-механічні властивості одержаних продуктів

Тривалість, год.	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація при 25 °С (П25), 0,1·мм	Температура крижкості за Фраасом (ТК), °С	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	Однорідність, візуально
1	2	3	4	5	6
*0	39,0	247	-18,0	3,0	(+)
0,5	80,4	24	-15,0	5,0	(+)

Продовження таблиці 4.11

1	2	3	4	5	6
1,0	82,6	29	-14,0	5,0	(+)
2,0	84,0	26	-13,5	5,0	(+)
3,0	81,2	22	-14,0	5,0	(+)
4,0	76,8	26	-13,5	5,0	(-)

*Наведено характеристику вихідної сировини – Г1.

З результатів наведених у табл. 4.10 та рис. 4.12 видно, що основна кількість перетворень відбувається у перші 0,5 год., подальше збільшення тривалості процесу не призводить до суттєвої зміни експлуатаційних властивостей одержаних ГМФ.

Модифікатором даного процесу варто вважати не власне формалін, а суміш формаліну і концентрованої сульфатної кислоти у певному співвідношенні (формілюючий агент), які взаємодіють між собою (рівняння реакції 4.1) і утворюють високореакційноздатний метилольний карбкатион.

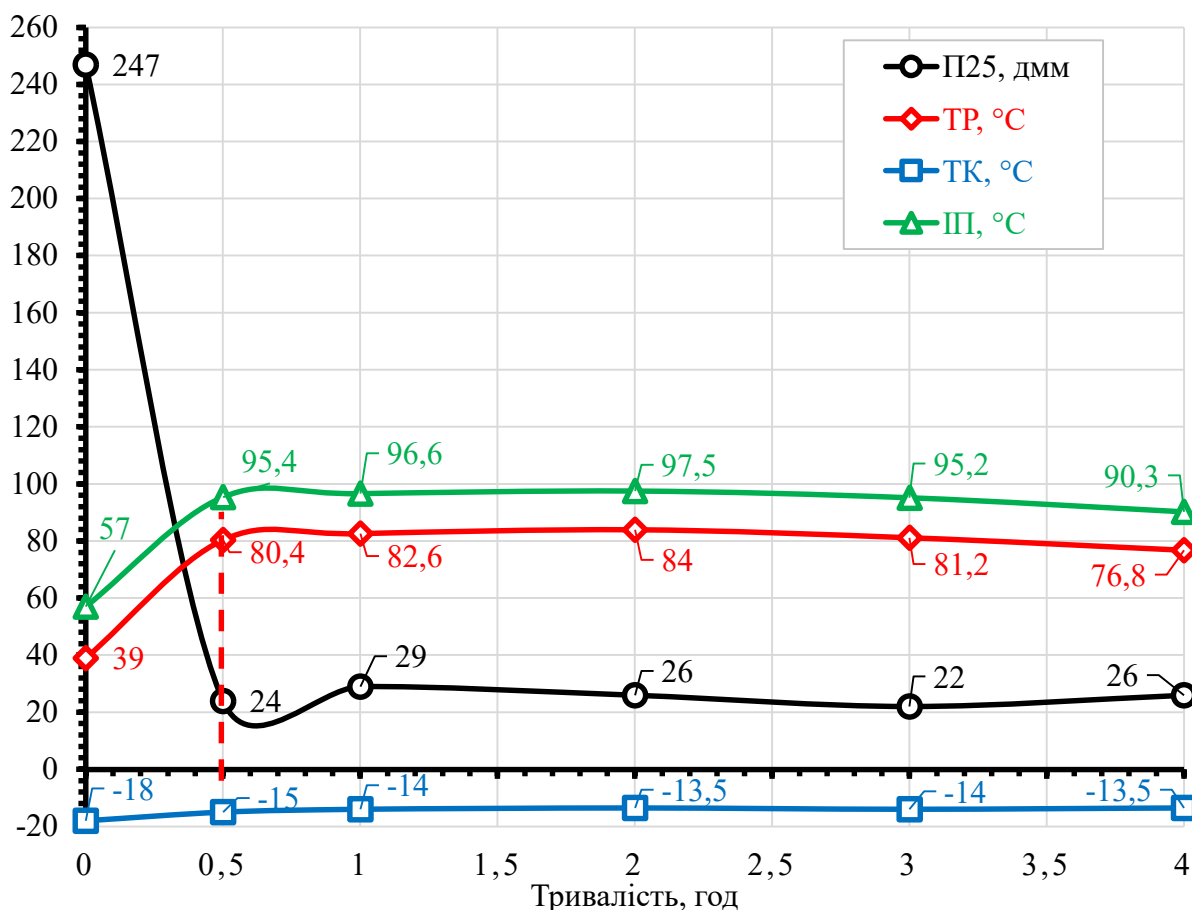


Рисунок 4.12 – Вплив тривалості процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом на основні фізико-механічні властивості одержаних продуктів

На нашу думку, основна кількість реакцій приєднання високореакційноздатного метилольного карбкатиону ($\text{H}_2\text{C}^{\oplus}\text{—OH}$) до складових гудрону (рівняння реакції 4.2) відбувається в перші 0,5 год. у герметичній ємності. Частина перетворень відбувається і під час вакуумного сушіння продуктів процесу.

Отже, оптимальною тривалістю процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом варто вважати – до 1,0 год.

4.2.4 Вплив кількості формальдегіду

Фіксовані параметри процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом при вивченні впливу кількості модифікатора (формаліну) подані у табл. 4.12.

Таблиця 4.12 – Фіксовані параметри процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом при вивченні впливу кількості модифікатора (формаліну)

Змінний параметр процесу	Розмірність	Значення
Сировина	–	гудрон (Г1)
Кількість нафтового залишку	% мас. на сировину	100,0
Тип та вміст розчинника	–	немає
Кількість формаліну (в т.ч. формальдегіду)	% мас. на сировину	0-20,0 (0-7,4)
Тип каталізатора процесу	–	H ₂ SO ₄
Кількість каталізатора	% мас. на сировину	2,5
Температура модифікування	°C	100
Тривалість модифікування	год.	0,5

Результати досліджень по впливу кількості формаліну процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом на фізико-механічні властивості одержаних продуктів подані у табл. 4.13 та рис. 4.13.

Таблиця 4.13 – Вплив кількості модифікатора (формаліну) процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом на фізико-механічні властивості одержаних продуктів

Кількість формаліну (в т.ч. формальдегіду), % мас. на гудрон	Температура розм'якшення (ТР), °C	Пенетрація за 25 °C (П25), дмм	Температура крихкості за Фраасом (ТК), °C	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	Однорідність, візуально
*0	40,0	195	-18,0	2,5	(+)
1,0 (0,37)	53,2	54	-16,0	3,5	(+)
2,5 (0,925)	69,6	40	-11,0	4,5	(+)
5,0 (1,85)	77,0	27	-10,0	5,0	(+)
10,0 (3,70)	80,4	24	-15,0	5,0	(+)
15,0 (5,55)	91,6	24	-12,0	5,0	(+)
20,0 (7,40)	92,2	22	-11,5	5,0	(-)

*Експеримент проведено без використання модифікатора.

З результатів даних наведених у табл. 4.12 та рис. 4.13 видно, що збільшення кількості формаліну (формальдегіду) до 5,0 % мас. на гудрон при фіксованій витраті каталізатора (концентрованої сульфатної кислоти) призводить до збільшення ТР (до 77,2 °С) і зменшення П25 (до 27 дмм), подальше збільшення витрати формаліну практично не впливає на ТР та П25. Також слід відзначити, що за кількості формаліну понад 20,0 % мас. на гудрон утворюється неоднорідний продукт (ГМФ). Зчеплюваність з поверхнею щебеню теж досягає свого максимального значення (4,5-5,0 балів) за витрати 2,5-5,0 % мас. на гудрон. Тому оптимальним значенням витрати формаліну (при вмісті каталізатора 2,5 % мас. на нафтовий залишок) є 2,5-5,0 % мас. на гудрон, що відповідає вмісту формальдегіду 0,925-1,85% мас. на гудрон та співвідношенню формалін / каталізатор (H₂SO₄ конц.) – 1-2.

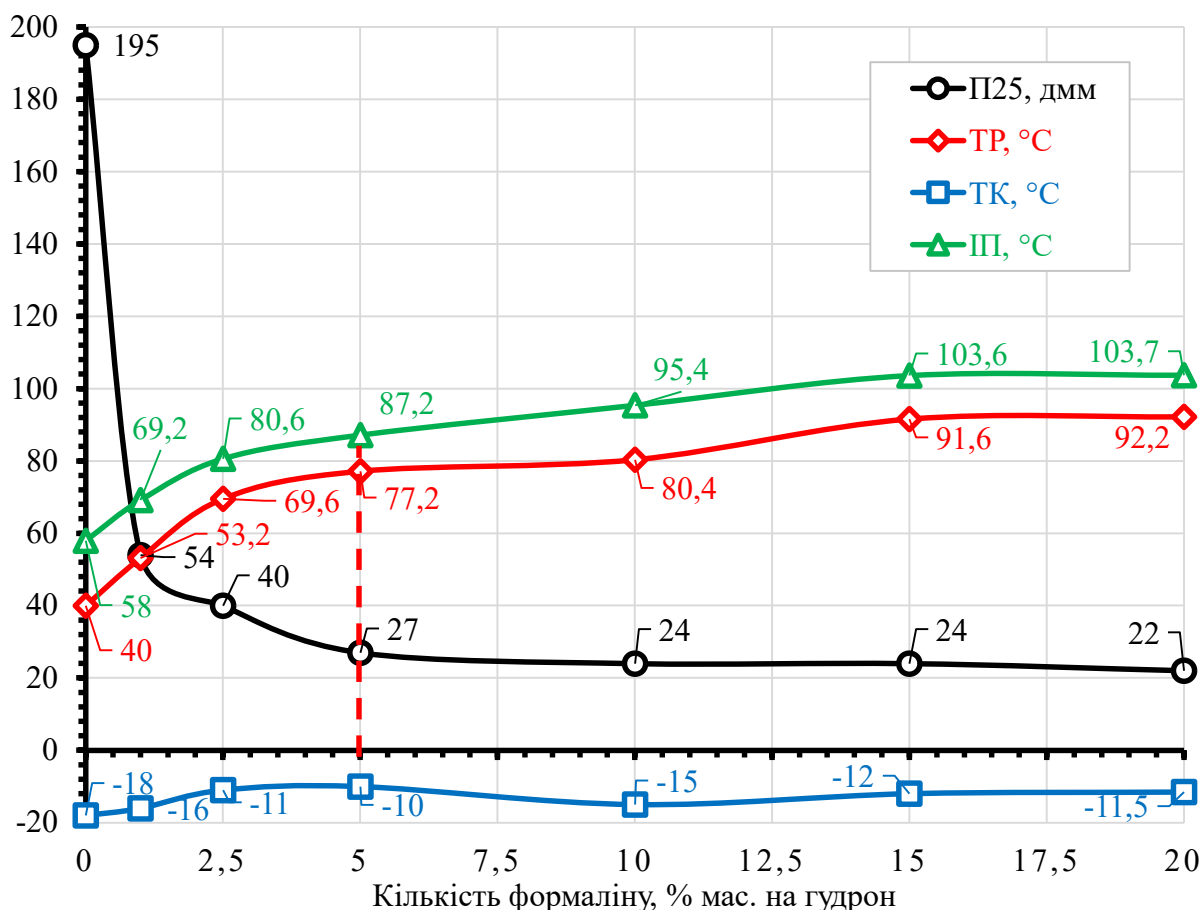


Рисунок 4.13 – Вплив кількості модифікатора (формаліну) процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом на основні фізико-механічні властивості одержаних продуктів

Як вище було сказано, модифікатором даного процесу варто вважати не власне формалін, а суміш формаліну і каталізатора (концентрованої сульфатної кислоти) у певному співвідношенні (формілюючий агент). Яке саме масове співвідношення формалін / каталізатор найефективніше для процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом вивчалось даліше. Вивчалися три значення масових співвідношень формалін / каталізатор (1, 2 та 4). Змінюючи кількість формаліну (від 1,0 до 15,0 % мас. на гудрон) підбирали необхідну кількість каталізатора, відповідно необхідного їх співвідношення. Інші умови та технологічні параметри процесу відповідали табл. 4.11.

Експериментальні результати досліджень по впливу кількості формілюючої суміші та співвідношення формалін / каталізатор (H_2SO_4 конц.) процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом на фізико-механічні властивості одержаних продуктів наведені у табл. 4.14 та рис. 4.14.

Таблиця 4.14 – Вплив кількості формілюючої суміші та масового співвідношення формалін / каталізатор (H_2SO_4 конц.) процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом на фізико-механічні властивості одержаних продуктів

Кількість формілюючого агента, % мас. на гудрон	Кількість, % мас. на гудрон		Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	Температура крижкості за Фраасом (ТК), °С	Інтервал пластичності, °С	Зчеплованість з поверхнею щебеню (ЩІ), балів	Однорідність, візуально
	формаліну (в т.ч. формальдегіду)	каталізатора (H_2SO_4 конц.)						
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Масове співвідношення формалін / каталізатор (H_2SO_4 конц.) = 1,0								
2,0	1,0 (0,37)	1,0	49,2	131	-17,0	66,2	3,0	(+)
5,0	2,5 (0,925)	2,5	69,6	40	-11,0	80,6	4,5	(+)
10,0	5,0 (1,85)	5,0	88,4	21	-6,5	94,9	5,0	(+)
20,0	10,0 (3,7)	10,0	95	19	0,5	94,5	5,0	(-)

Продовження таблиці 4.14

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Масове співвідношення формалін / каталізатор (H₂SO₄ конц.) = 2,0								
1,5	1,0 (0,37)	0,5	46,4	145	-17,0	63,4	2,5	(+)
3,75	2,5 (0,925)	1,25	58,6	50	-13,5	72,1	4,0	(+)
7,5	5,0 (1,85)	2,5	77,2	27	-10,0	87,2	5,0	(+)
15,0	10,0 (3,7)	5,0	87	21	-8,0	95	5,0	(+)
22,5	15,0 (5,55)	7,5	94,2	20	-2,5	96,7	5,0	(-)
Масове співвідношення формалін / каталізатор (H₂SO₄ конц.) = 4,0								
1,25	1,0 (0,37)	0,25	42,4	152	-17,5	59,9	2,5	(+)
3,125	2,5 (0,925)	0,625	48	105	-15,5	63,5	3,0	(+)
6,25	5,0 (1,85)	1,25	65,2	40	-10,5	75,7	3,0	(+)
12,5	10,0 (3,7)	2,5	80,4	24	-15,0	95,4	5,0	(+)
18,75	15,0 (5,5)	3,75	90,4	25	-7	97,4	5,0	(+)

З залежностей поданих на рис. 4.14 видно, що за однакових значень кількості формаліну із збільшенням масового співвідношення формалін / каталізатор від 1 до 4, ТР одержаних бітумів зменшується, а П25 – збільшується. Тобто доцільніше використовувати в процесі модифікування формілюючий агент (модифікатор) із співвідношення формалін / H₂SO₄ – 1,0.

Отже, оптимальна кількість формаліну у процесі хімічного модифікування гудрону формальдегідом – до 5 % мас. на гудрон, за масового співвідношення формалін / каталізатор рівним – 1.

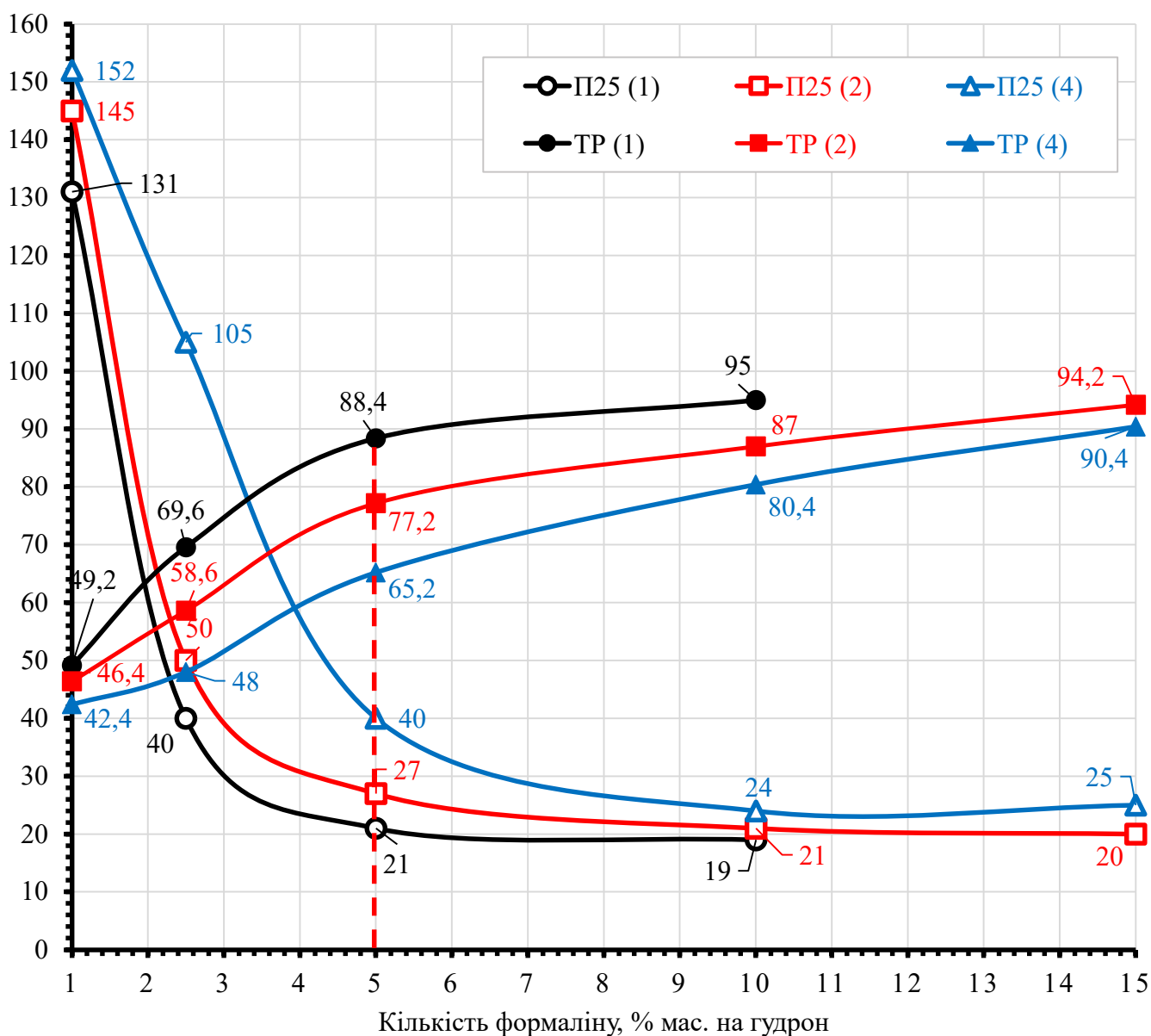


Рисунок 4.14 – Вплив кількості формаліну процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом за різних масових співвідношень формалін / каталізатор на основні фізико-механічні властивості одержаних продуктів

Підсумовуючи результати досліджень подані у підрозд. 4.2, оптимальними межами основних технологічних параметрів модифікування гудрону формальдегідом є:

- 1) кількість формаліну – до 5,0 % мас. на гудрон;
- 2) кількість каталізатора (концентрованої H_2SO_4) – до 5,0 % мас. на гудрон;
- 3) масове співвідношення формалін / каталізатор – 1;
- 4) температура модифікування – 80-120 °С;

5) тривалість модифікування – до 1 год.

4.3 Оптимізація експериментальних досліджень процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом

Вищеописані дослідження виконувалися зміною одного технологічного параметру процесу при фіксованих інших і дозволяють встановити лише тенденцію їх впливу, проте не показують точних оптимальних значень для одержання продуктів з необхідними П25 та ТР, за яких варто проводити процес.

Тому, для встановлення оптимальних значень основних технологічних параметрів модифікування, вирішено розробити експериментально-статистичну модель (ЕСМ), яка описує залежність основних функцій відклику від технологічних параметрів процесу. На основі ЕСМ можна прогнозувати оптимальні значення параметрів процесу модифікування.

Для розроблення ЕСМ процесу модифікування, а також перевірку її адекватності з наступним пошуком оптимальних значень технологічних параметрів було вибрано наступні інтервали зміни основних технологічних параметрів модифікування:

- 1) температура модифікування (X_1) – 60-140 °С;
- 2) тривалість модифікування (X_2) – 0,5-4,0 год.;
- 3) кількість формаліну (X_3) – 0,0-20,0 % мас. на гудрон;
- 4) кількість концентрованої сульфатної кислоти (X_4) – 0,5-7,0 % мас. на гудрон.

Під час опису ЕСМ процесу модифікування використовували наступні позначення функцій відклику:

- 1) Y_1 – пенетрація за 25 °С (П25), дмм;
- 2) Y_2 – температура розм'якшення (ТР), °С.

З метою побудови рівнянь залежності $Y_1 = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$ та $Y_2 = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$ відповідно, рівняння 4.1 та 4.2, використано пакет прикладних програм STATISTICA та практичні дані, що подані у табл. 4.15.

Таблиця 4.15 – Експериментальні дані, розрахункові значення функцій відклику та відносні похибки

№ з/п	Температура (X_1), °C	Тривалість (X_2), год.	Кількість формаліну (X_3), % мас. на гудрон	Кількість H_2SO_4 (X_4), % мас. на гудрон	Пенетрація за °C (П25), дмм		Температура розм'якшення (ТР), °C		Відносні похибки	
					Y_1	Y_1^{reg}	Y_2	Y_2^{reg}	ϵ_1	ϵ_2
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.	120	3	10	0,5	71	68,0169	48	52,43641	0,0420	0,0924
2.	120	3	10	1	46	54,5370	57	59,66193	0,1856	0,0467
3.	120	3	10	2,5	35	24,9148	76	76,42751	0,2881	0,0056
4.	120	3	10	5	24	11,6032	82	88,00026	0,5165	0,0732
5.	120	3	10	7	25	33,4069	83	82,52557	0,3363	0,0057
6.	60	3	10	2,5	80	74,4995	48	52,42433	0,0688	0,0922
7.	80	3	10	2,5	32	43,8276	78	70,55234	0,3696	0,0955
8.	100	3	10	2,5	22	27,2993	81	78,55340	0,2409	0,0302
9.	140	3	10	2,5	32	36,6739	70	64,17467	0,1461	0,0832
10.	100	0,5	10	2,5	24	10,2347	80	85,51511	0,5736	0,0689
11.	100	1	10	2,5	29	17,0077	82	84,19120	0,4135	0,0267
12.	100	2	10	2,5	26	25,5135	84	81,44073	0,0187	0,0305
13.	100	4	10	2,5	26	22,3651	76	75,52922	0,1398	0,0062
14.	100	0,5	1	2,5	54	61,2064	53	61,60066	0,1335	0,1623
15.	100	0,5	2,5	2,5	40	46,9350	69	67,70944	0,1734	0,0187
16.	100	0,5	5	2,5	27	28,2836	77	76,00359	0,0475	0,0129
17.	100	0,5	15	2,5	24	17,8575	91	85,59091	0,2559	0,0594
18.	100	0,5	1	1	131	111,2089	49	48,96553	0,1511	0,0007
19.	100	0,5	5	5	21	10,0534	88	82,29724	0,5213	0,0648
20.	100	0,5	1	0,5	145	131,4822	46	43,11683	0,0932	0,0627
21.	100	0,5	2,5	1,25	50	82,0303	58	57,39079	0,6406	0,0105

Продовження таблиці 4.15

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
22.	100	0,5	1	0,25	152	142,2950	42	39,88554	0,0638	0,0503
23.	100	0,5	2	0,625	105	111,0273	48	48,52168	0,0574	0,0109
24.	100	0,5	5	1,25	40	54,3013	65	65,18339	0,3575	0,0028
25.	100	0,5	15	3,75	25	39,4189	90	93,30174	0,5768	0,0367
Середні відносні похибки апроксимації ($\bar{\epsilon}$)									0,2565	0,0460

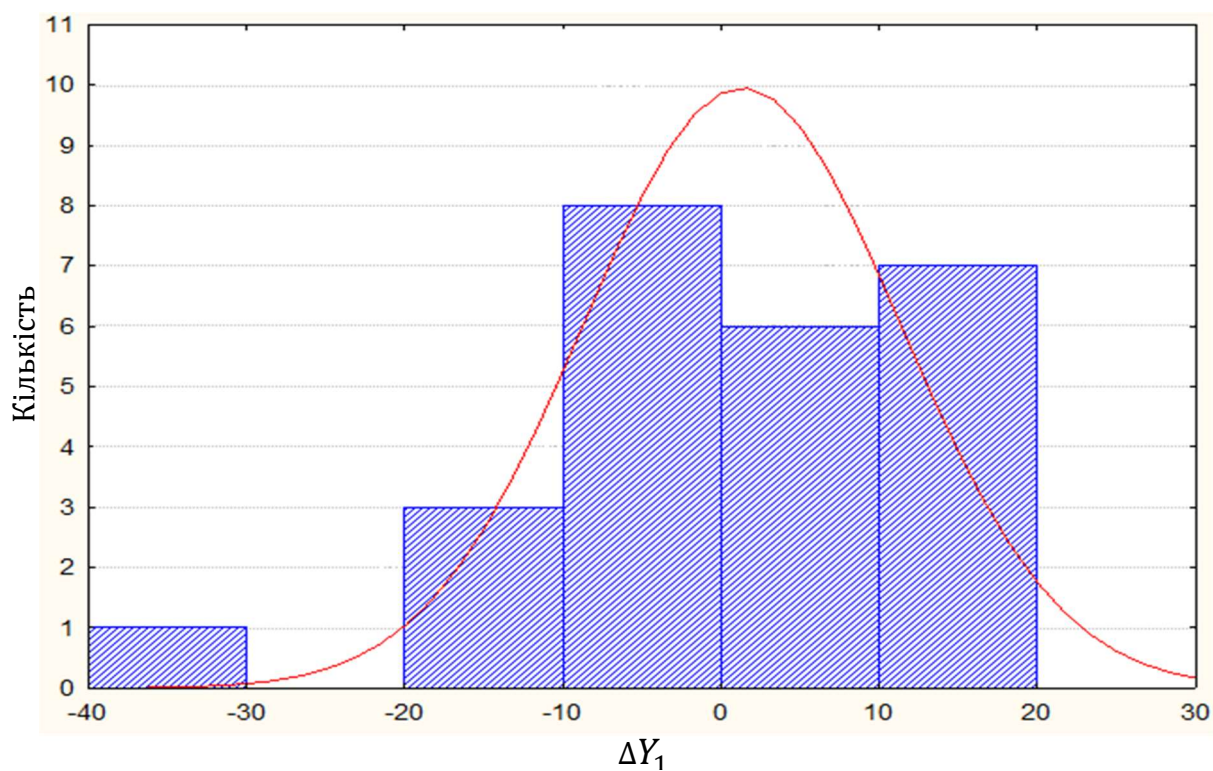
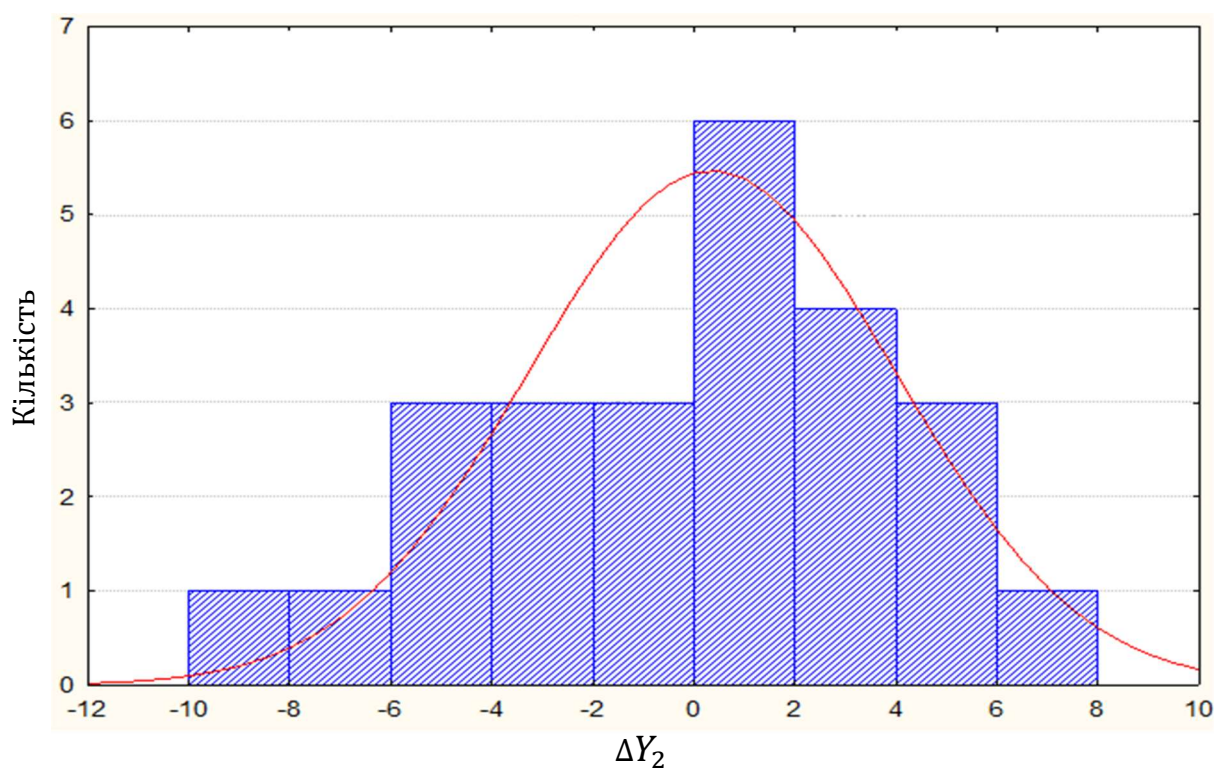
$$\begin{aligned}
Y_1 = & -0,585819 + 0,017680 \cdot X_1^2 - 3,367001 \cdot X_2^2 + 0,513433 \cdot X_3^2 + \\
& 3,605878 \cdot X_4^2 + 0,406048 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,376497 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,491145 \cdot X_1 \cdot X_4 - \\
& 1,79866 \cdot X_2 \cdot X_3 - 1,09356 \cdot X_2 \cdot X_4 + 2,904851 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0,234048 \cdot X_1 - \\
& 1,29842 \cdot X_2 + 19,97568 \cdot X_3 + 0,800819 \cdot X_4
\end{aligned} \quad (4.1)$$

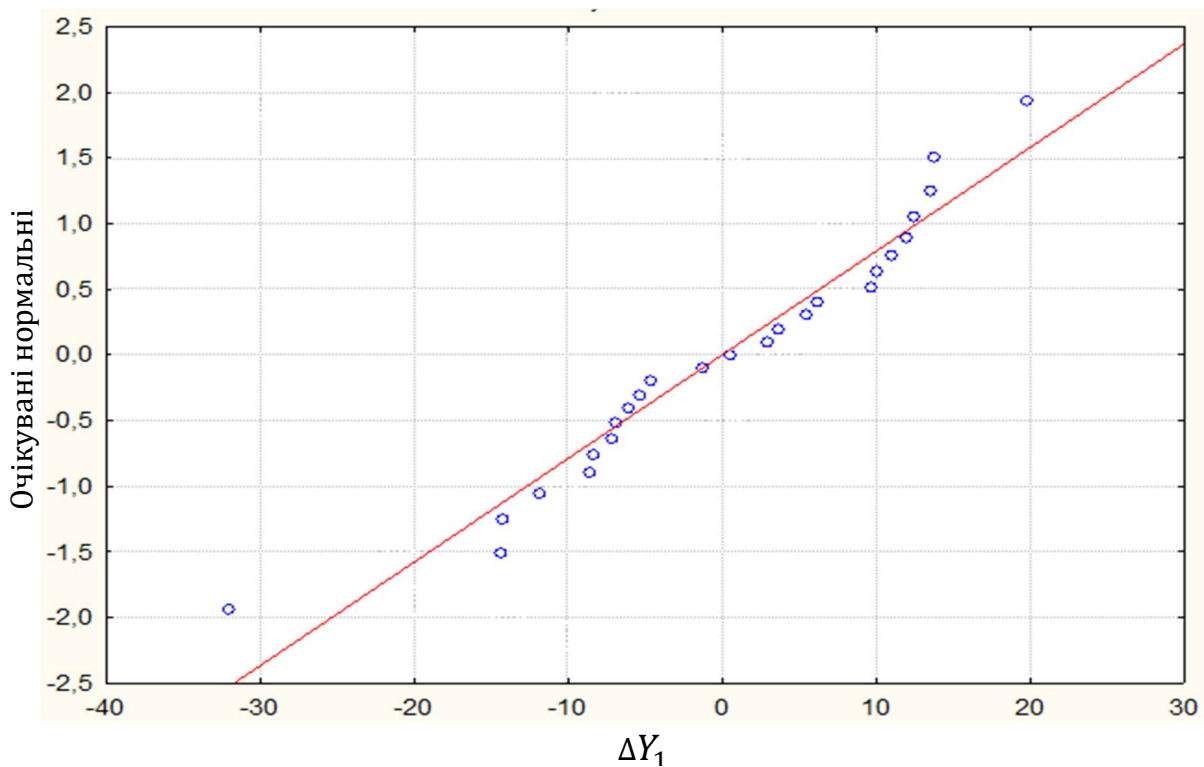
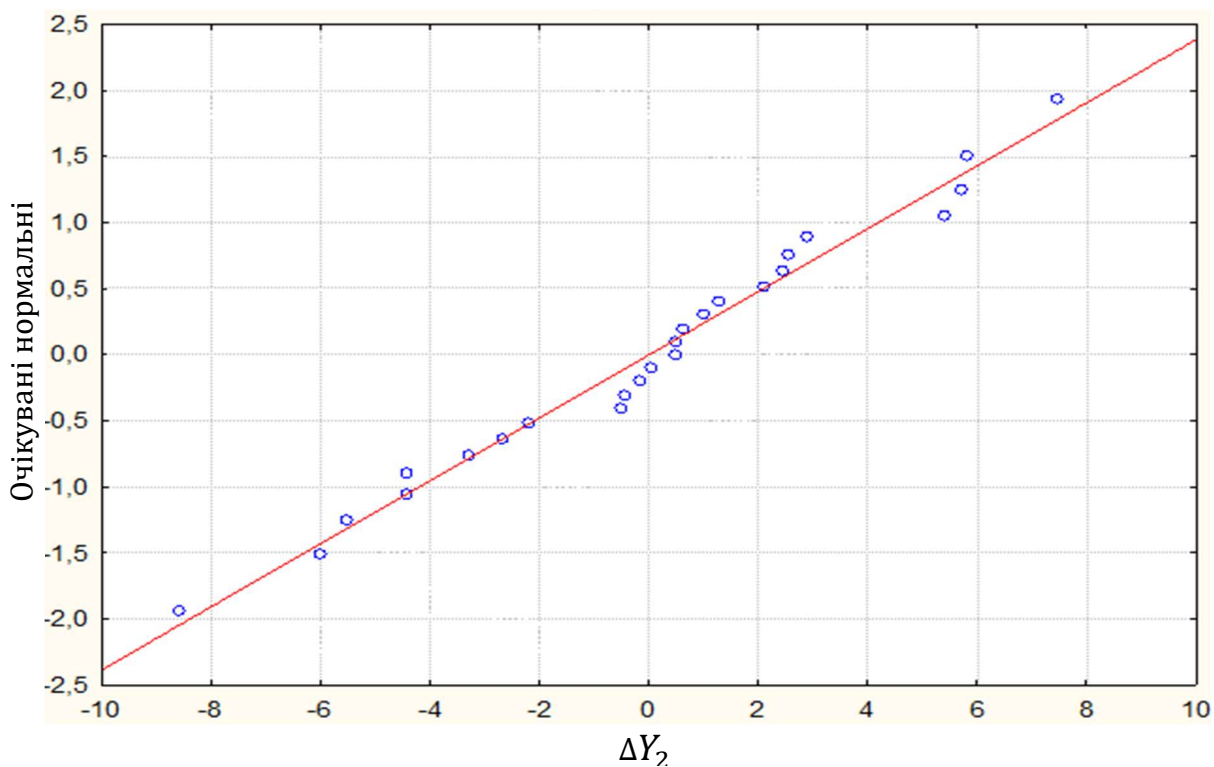
$$\begin{aligned}
Y_2 = & -0,761574 - 0,012659 \cdot X_1^2 - 0,068427 \cdot X_2^2 - 0,188714 \cdot X_3^2 - \\
& 1,63699 \cdot X_4^2 + 0,720539 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,108019 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,14059 \cdot X_1 \cdot X_4 - \\
& 7,12446 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,60106 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,160497 \cdot X_3 \cdot X_4 + 1,245711 \cdot X_1 - \\
& 1,85191 \cdot X_2 + 18,6988 \cdot X_3 + 0,233879 \cdot X_4
\end{aligned} \quad (4.2)$$

Використовуючи вищенаведені рівняння та підставляючи у них значення X_1, X_2, X_3 та X_4 , для кожного експериментального дослідження знаходили прогнозовані значення функцій відклику (Y_i^{reg}) та відносні похибки ЕСМ (ϵ_1 для Y_1 та ϵ_2 для Y_2), які також наведено у табл. 4.15. Далі проводили перевірку адекватності моделей, використовуючи регресійні функції відклику.

Для перевірки адекватності рівняння 4.1 та 4.2 встановлено наступні закономірності.

Основна частка залишків ($\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{reg} - Y_{ij}$), зображених на гістограмах (рис. 4.15 та 4.16) і пробіт-графіках (рис. 4.17 та 4.18), зосереджена навколо нуля, що вказує на першу обов'язкову ознаку адекватності одержаних рівнянь.

Рисунок 4.15 – Гістограма залишків ΔY_1 Рисунок 4.16 – Гістограма залишків ΔY_2

Рисунок 4.17 – Пробіт-графік залишків ΔY_1 Рисунок 4.18 – Пробіт-графік залишків ΔY_2

Середні відносні похибки апроксимації: $\bar{\varepsilon}_1 = 0,2565$ (25,65 %) і $\bar{\varepsilon}_2 = 0,0460$ (4,60 %).

Згідно з рекомендаціями (Цегелик, 2011) при $\bar{\varepsilon} = 0-10\%$ – точність прогнозу є висока, при $\bar{\varepsilon} = 10-20\%$ – доброю, а при $\bar{\varepsilon} = 20-50\%$ – задовільна. Виходячи з цього можна стверджувати, що побудовані моделі мають високу відповідність експериментальним даним.

Розрахункові значення критерію Фішера: $F_1 = 14,09$ і $F_2 = 14,86$.

Згідно з таблицею значень критерію Фішера (Harter та Owen, 1973), при рівні значимості $\alpha = 0,05$ критичні значення: $F_{1 cr} = F_{2 cr} = F(0,05; 24; 10) = 2,34$.

Тобто є меншими від розрахункових, що, в свою чергу, підтверджує адекватність моделі.

Значення коефіцієнтів детермінації: $R_1^2 = 0,9121$ і $R_2^2 = 0,9369$.

Тобто 91,21 % і 93,69 % зміни функцій відклику (Y_1 та Y_2 , відповідно) визначаються вибраними значеннями технологічних параметрів (X_1, X_2, X_3 та X_4).

Розрахункові значення критерію статистики: $S_1 = 14,09$ і $S_2 = 14,86$.

Згідно з таблицею значень критерію Фішера (Harter та Owen, 1973) при рівні значимості $\alpha = 0,05$ критичні значення дорівнюють: $S_{1 cr} = S_{2 cr} = S(0,05; 24; 10) = 2,60$.

Це вказує на статистичну значимість коефіцієнтів детермінації R_i^2 ($S_{1 cr} < S_1$).

Отримані дані свідчать про адекватність ЕСМ процесу модифікування гудрону формальдегідом, статистичну значимість результатів та наявність сильного зв'язку між функціями відклику (Y_1 та Y_2) і вибраними технологічними параметрами процесу (X_1, X_2, X_3 та X_4).

На основі рівнянь регресії (4.1 та 4.2) методом рівномірного пошуку значень функцій відклику знаходили оптимальні значення основних технологічних параметрів процесу, які можуть забезпечити необхідну температуру розм'якшення бітуму при максимальному значенні пенетрації за 25 °С:

- 1) ГМФ-1: $100 < Y_1 \leq 150$ та $45 \leq Y_2 \leq 51$ (відповідає в'язкому немодифікованому бітуму марки БНД 100/150 згідно ДСТУ 4044:2019);
- 2) ГМФ-2: $70 < Y_1 \leq 100$ та $Y_2 \geq 60$ (відповідає модифікованому бітуму марки БМПП 70/100-60 згідно ДСТУ 9116:2021);

3) ГМФ-3: $35 \leq Y_1 \leq 50$ та $Y_2 \geq 70$ (відповідає «високомодифікованому» бітуму марки БМПП 35/50-70 згідно ДСТУ 9116:2021).

Програми оптимізації процесів хімічного модифікування гудронів формальдегідом подані у додатку Г. Розрахункові оптимальні значення основних технологічних параметрів процесу та розрахункові (прогнозовані, Y_i^{reg}) значення функцій відклику наведено у табл. 4.16.

Таблиця 4.16 – Оптимальні технологічні параметри хімічного модифікування гудрону формальдегідом

Поз.	Температура (X_1), °C	Тривалість (X_2), год.	Кількість формаліну (X_3), % мас. на гудрон	Кількість H_2SO_4 (X_4), % мас. на гудрон	Пенетрація за °C (П25), дмм		Температура розм'якшення (TR), °C	
					Y_1	Y_1^{reg}	Y_2	Y_2^{reg}
Розрахункові значення								
–	110	0,6	1,0	1,1	–	139	–	47,0
–	105	0,6	1,9	1,7	–	88	–	60,6
–	110	0,8	3,0	3,2	–	48	–	80,0
Експериментальні значення								
ГМФ-1	110	0,6	1,0	1,1	144	–	48,0	–
ГМФ-2	105	0,6	1,9	1,7	89	–	59,0	–
ГМФ-3	110	0,8	3,0	3,2	47	–	83,4	–

Відносні різниці між експериментальними та прогнозованими значеннями складають: 1,1-3,4 % (для Y_1) і 2,1-4,1 % (для Y_2).

4.4 Властивості гудронів, модифікованих формальдегідом

4.4.1 Порівняння основних властивостей окиснених бітумів та гудронів, модифікованих формальдегідом

В цьому підрозділі проведено порівняння одержаних бітумних матеріалів – ГМФ із традиційними в'язучими в Україні – окисненими бітумами, які одержані на установці окиснення гудрону ПАТ «УКРТАТНАФТА» (рис. 4.19). Із двох відібраних зразків гудронів (Г1 та Г2) у різних проміжках часу за технологічних параметрів процесу окиснення (табл. 4.17) на промисловій установці було одержано два зразки окиснених бітумів, БО2 та БО5, відповідно. Фізико-механічні властивості гудронів (Г1 та Г2) та одержаних з них окиснених бітумів (БО2 та БО5) подані у табл. 4.19. Гудрони модифіковані формальдегідом (із Г1 одержано ГМФ-1, ГМФ-2 та ГМФ-3; Г2 – ГМФ-8 та ГМФ-9) одержані із використанням концентрованої сульфатної кислоти, як каталізатора процесу, за оптимальних значень основних технологічних параметрів процесу, знайдених у підрозд. 4.3 (табл. 4.16 та 4.18). Також у підрозд. 4.1 встановлено, що ефективними каталізаторами процесу є інші неорганічні кислоти (HCl та H_3PO_4). Тому для порівняння були одержані ГМФ із використанням концентрованих хлоридної та ортофосфорної кислот, як каталізаторів процесу за значень технологічних параметрів, що співпадають із значеннями при модифікуванні із використанням сульфатної кислоти (табл. 4.16). Масове співвідношення формалін / каталізатор для усіх ГМФ однакове і дорівнює – 1,0. Температура та тривалість модифікування теж суттєво не відрізняються і становлять 105-130 °С та 0,6-1,0 год., відповідно. Відрізняється тільки кількість модифікатора – формілюючого агенту (суміші формаліну і каталізатора). Для одержання бітумного матеріалу з приблизно однаковою ТР необхідна різна кількість формілюючого агенту в залежності від природи каталізатору, що використовується. Наприклад, з Г2 одержано ГМФ-8, ГМФ-10 та ГМФ-11, які характеризуються приблизно однаковими ТР, 52,4, 48,8, та 51,2 °С, відповідно. Відрізняються кількістю та складом формілюючого агенту: ГМФ-8 – 4,0 % мас. на сировину (2,0 % мас. формаліну та 2,0 % мас. концентрованої сульфатної кислоти); ГМФ-10 – 6,0 % мас. на сировину (3,0 % мас. формаліну та 3,0 % мас. концентрованої хлоридної кислоти); ГМФ-11 – 6,0 % мас. на сировину (3,0 % мас. формаліну та 3,0 % мас. концентрованої ортофосфорної кислоти).

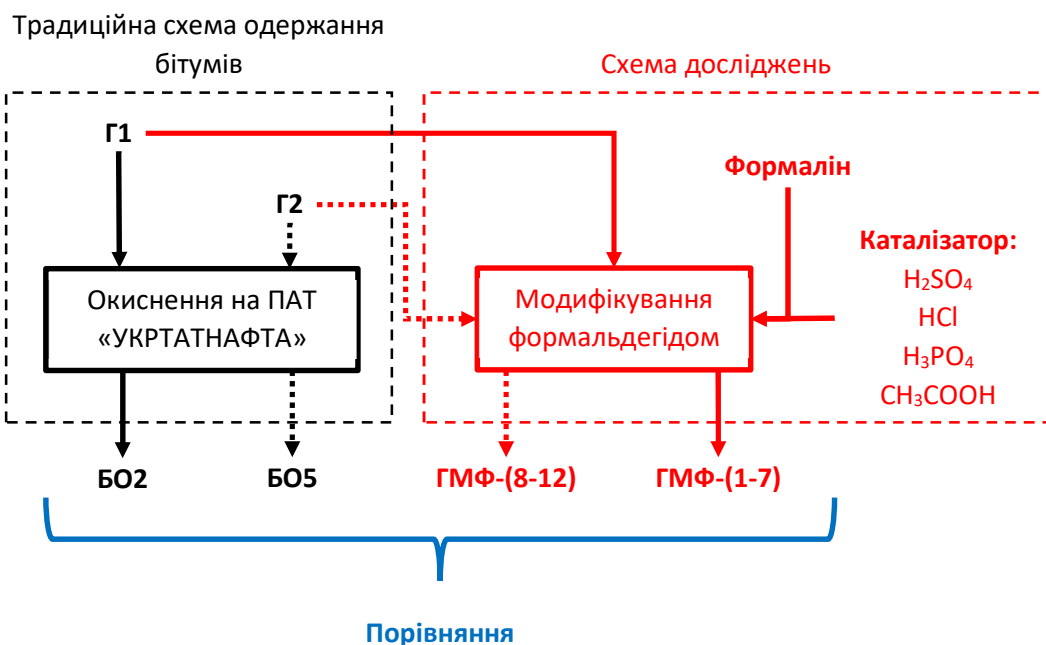


Рисунок 4.19 – Схема порівняння одержаних традиційних та досліджуваних в'язучих матеріалів

Таблиця 4.17 – Параметри керування процесом окиснення гудронів повітрям на ПАТ «УКРТАТНАФТА» (м. Кременчук)

Змінний параметр процесу	Розмірність	БО2	БО5
1	2	3	4
Сировина	–	Г1	Г2
Витрата сировини	м ³ /год.	45,0	13,0
	тонн/год.	45,0	13,0
Витрата повітря	м ³ /год.	4300	1300
	тонн/год.	5,547	1,677
Питома витрата	$\frac{\text{м}^3 \text{ повітря}}{\text{м}^3 \text{ сировини}}$	95,6	100
	$\frac{\text{тонн повітря}}{\text{тонн сировини}}$	0,123	0,129
Витрата азоту	м ³ /год.	260	75
Час окиснення	год.	2,5	8,6
Температура подачі сировини у колону окиснення	°С	178	171

Таблиця 4.19 – Фізико-механічні властивості гудронів, окиснених бітумів та гудронів, модифікованих формальдегідом

№ з/п	Показник	Г1	Г2	БО2	БО5	ГМФ-1	ГМФ-2	ГМФ-3	ГМФ-4	ГМФ-5	ГМФ-6	ГМФ-7	ГМФ-8	ГМФ-9	ГМФ-10	ГМФ-11	ГМФ-12	БНД 100/150 (згідно ДСТУ 4044:2019)	БНД 70/100 (згідно ДСТУ 4044:2019)	БМПА 70/100-55 (згідно ДСТУ 9116:2021)	БМПШ 35/50-70 (згідно ДСТУ 9161:2021)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
1	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	247	208	82	75	144	89	47	131	139	95	83	58	43	78	99	157	101-150	71-100	71-100	35-50
2	Температура розм'якшення (ТР), °С	39,0	41,2	47,2	48,8	48,0	59,0	83,4	47,4	46,4	51,6	58,8	52,4	72,0	48,8	51,2	43,1	41-47	45-51	≥ 55	≥ 65
3	Дуктильність за 25 °С (Д25), см	58,1	>100	>150	>150	42	16	4	59	79	111	134	15	12	>100	86	>100	≥ 70	≥ 60	–	–
4	Еластичність за 25 °С (Е25), %	–	–	10,5	8,5	14,6	16,7	17,3	11,2	22,0	18,5	19,3	14,6	14,6	16,5	24,6	23,6	–	–	≥ 55	≥ 55
5	Температура крихкості за Фраасом (ТК), °С	-18	-29	-12	-24	-17	-15	-9	-14	-20	-17	-14	-20	-17	-24	-23	-26	≤ -16	≤ -13	≤ -18	≤ -13
6	Індекс пенетрації (ІР)	0,62	0,69	-0,71	-0,51	1,45	2,49	4,61	0,89	0,80	0,95	2,22	-0,26	2,76	-0,40	0,98	0,15	-2 до 1		–	–

Продовження таблиці 4.19

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
7	Інтервал пластичності (П), °С	57,0	70,2	59,2	72,8	65,0	74,0	92,4	61,4	66,4	68,6	72,8	72,4	89,0	72,8	74,2	69,1	–	–	–	–
8	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	42	36	29	31	65	81	94	83	89	97	94	78	96	92	83	80	>16	>18	>75	>75
9	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	2,5	2,5	3,0	2,5	3,5	4,5	5,0	4,5	4,5	5,0	5,0	4,5	5,0	5,0	4,5	4,5	–	–	>4,5	>4,5
10	Опір твердінню за 163 °С (метод RTFOT)																				
10.1	Збільшення температури розм'якшення, °С	6,6	7,0	5,8	8,2	6,0	5,2	4,5	5,8	4,6	5,2	5,4	6,0	4,2	7,4	7,6	7,9	–	–	<6	<5
10.2	Залишкова пенетрація, °С	36,8	42,3	58,5	58,0	62,3	79,5	88,7	66,6	66,9	78,4	88,0	76,7	86,5	62,6	80,8	58,2	–	–	>75	>75
10.3	Зміна маси, % мас.	0,35	0,37	0,13	0,09	0,40	0,35	0,25	0,18	0,27	0,39	0,46	0,37	0,27	0,28	0,32	0,48	–	–	–	–

Відібрані гудрони Г1 та Г2 характеризуються високими значеннями П25 (247 та 208 дмм) та низькими значеннями ТР (39,0 та 41,2 °С), що не дозволяє їх використовувати, як в'язучі матеріали у дорожньому будівництві (табл. 4.19, рис. 4.20).

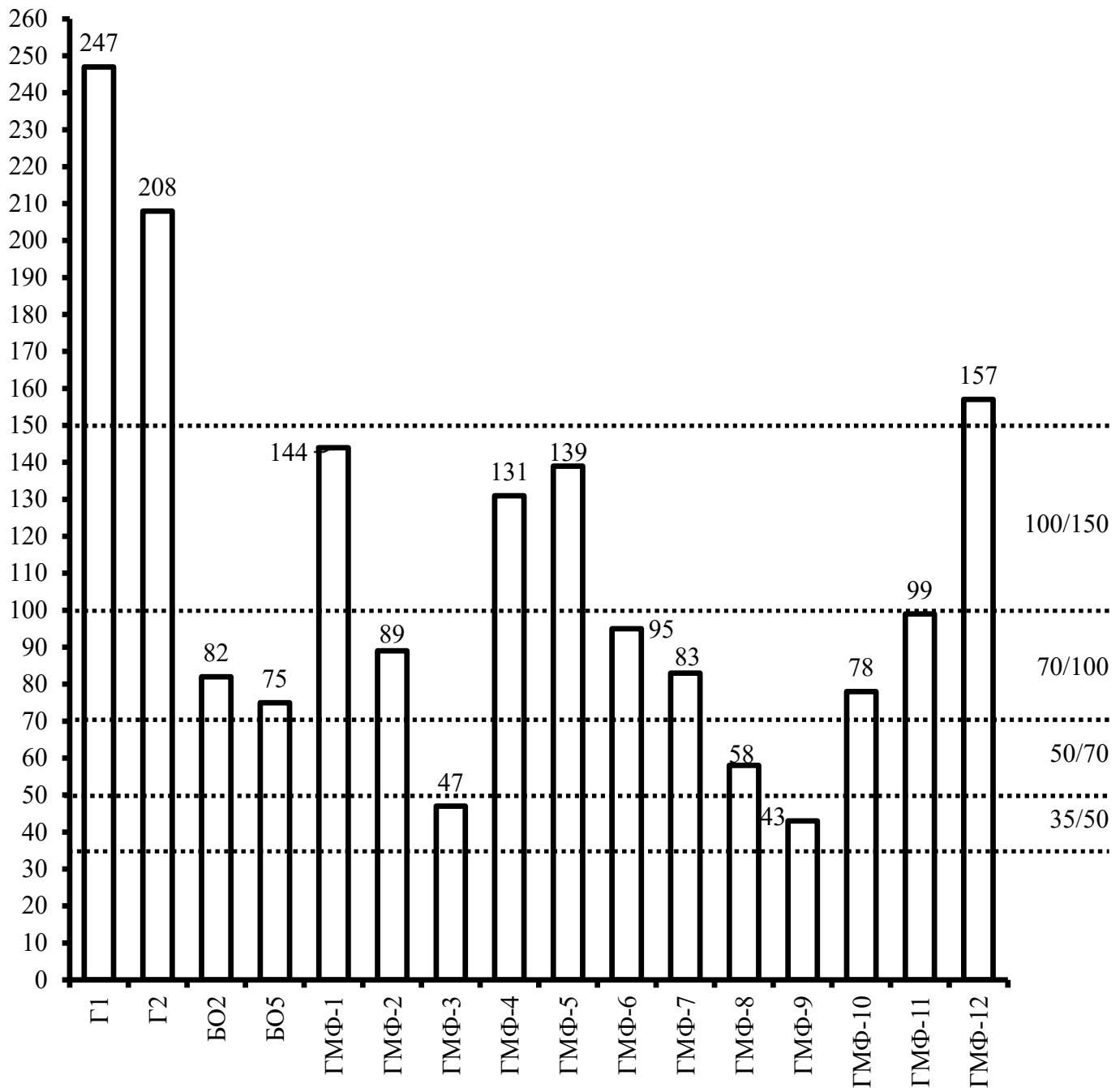


Рисунок 4.20 – Порівняння досліджуваних бітумів за пенетрацією за 25 °С (П25)

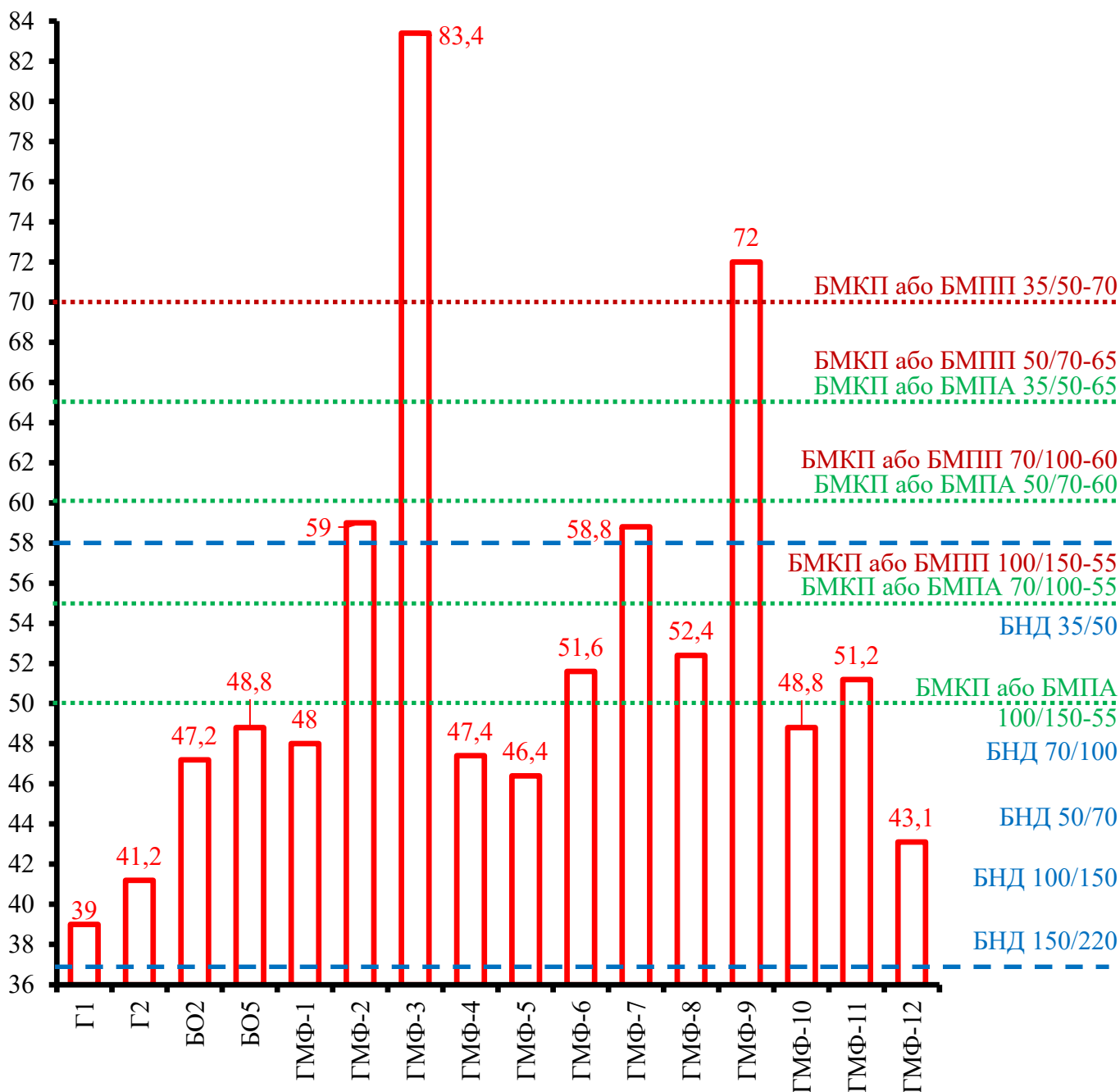


Рисунок 4.21 – Порівняння досліджуваних бітумів за температурою розм'якшення (TR)

Керуючись діючими нормативними документами одержані зразки ГМФ за основними фізико-механічними властивостями відповідають товарним маркам в'язучих матеріалів (табл. 4.19, рис. 4.20 та 4.21):

бітумам нафтовим дорожнім в'язким згідно ДСТУ 4044:2019

- БНД 150/220 – ГМФ-12;
- БНД 100/150 – ГМФ-1, ГМФ-4 та ГМФ-5;

- БНД 70/100 – ГМФ-2, ГМФ-6, ГМФ-7, ГМФ-10, ГМФ-11;
- БНД 50/70 – ГМФ-8;

бітумам модифікованим полімерами та комплексами добавок (за П25 і ТР) згідно **ДСТУ 9116:2021** і **ДСТУ 9133:2021**, відповідно

- БМПА і БМКА 70/100-55 – ГМФ-2, ГМФ-7;
- БМПП і БМКА 35/50-70 – ГМФ-3, ГМФ-9;

бітумам модифікованим синтетичними восками згідно **СОУ 42.1-37641918-068:2017**

- БМВ-С 60/90 – ГМФ-2, ГМФ-7;
- БМВ-С 40/60 – ГМФ-3, ГМФ-9;

бітумам модифікованим адгезійними добавками згідно **СОУ 45.2-00018112-067:2011**

- БНД-А 70/100 – ГМФ-6, ГМФ-7, ГМФ-10;
- БНД-А 35/50 – ГМФ-3, ГМФ-9.

Тобто даний метод дозволяє одержувати практично будь-які бітумні матеріали для дорожнього будівництва.

Інтенсифікація процесу модифікування (зниження П25 та збільшення ТР) залежить від кількості формілюючої суміші (суміші формалін / каталізатор). Для отримання бітумів з високою ТР (ГМФ-3 і ГМФ-9) необхідна більша кількість модифікатора (формілюючої суміші). Ці дані свідчать про високу гнучкість даного процесу, на відміну від традиційного процесу окиснення у якому неможливо одержати такі бітуми. Також перевагою процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом (табл. 4.18; до 1,0 год.) у порівнянні із окисненням (табл. 4.17; 2,5-8,6 год.) є значно менший час реакції.

Дані, які подані у табл. 4.19 та на рис. 4.20 і 4.21 підтверджують, що найефективнішими каталізаторами процесу хімічного модифікування гудронів формальдегідом є неорганічні кислоти. Якщо порівнювати неорганічні кислоти між собою, то їх ефективність можна розмістити у ряду: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{HCl}$. Якщо говорити про їх недоліки, то концентрована сульфатна кислота здатна до реакції сульфування ароматичних структур бітуму, а використання концентрованої хлоридної кислоти інтенсифікує процеси корозії обладнання, що потребує при будівництві

установки використання спеціальних дороговартісних сплавів. Концентрована ортофосфорна кислота позбавлена цих недоліків. Слід також відзначити про ще одну перевагу використання ортофосфорної кислоти, яка дозволяє одержати бітумні матеріали із вищими значеннями показника D_{25} , що вказує на пластифікуючу дію даної кислоти.

Суттєвою перевагою процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом є те, що одержані матеріали із приблизно однаковою T_R (рис. 4.21; 47,2-51,2 °C) володіють більшим значенням показника P_{25} у порівнянні із процесом окиснення. Це можна пояснити тим, що процес окиснення за 171-180 °C (табл. 4.17) гудрону киснем повітря призводить до термоокиснювальної деструкції парафінових та нафтових вуглеводневих структур (у процесі утворюються гази окиснення та чорний соляр), що призводить до збільшення твердості та зменшення пластичності одержаних продуктів. У процесі хімічного модифікування гудрону формальдегідом, який проходить за нижчих температур (табл. 4.18) і без участі кисню імовірність таких процесів значно нижча, ці парафінові та нафтові структури залишаються у продукті, що призводить до високих значень P_{25} . Такі бітумні матеріали (ГМФ) є хорошою сировиною процесу модифікування полімерами (наприклад SBS, терполімерами, восками та іншими) у яких суттєво знижується P_{25} . Також це дозволить зменшити вміст полімеру, який буде необхідний для доведення показника E_{25} до необхідних значень.

4.4.2 Адгезійні властивості гудронів, модифікованих формальдегідом

Ще однією суттєвою перевагою ГМФ є їх відмінні адгезійні властивості у порівнянні із БО. Для БО зчеплюваність із поверхнею скла – 29-31 %, а зчеплюваність із поверхнею кислого щебеню (Щ1) – 2,5-3,0 балів, для ГМФ – 65-97 % та 3,5-5,0 балів, відповідно (табл. 4.19). Для підтвердження цього було проведено вивчення відшарування в'язучого під дією води від традиційних кислих наповнювачів (Щ1) за методом RBT. Випробування за методом RBT проводили згідно **ДСТУ EN 12697-11:2018**. Тривалість обертання пляшок була – 6, 12, 24 та 48. Результати випробування зображені на рис. 4.22 та 4.23.

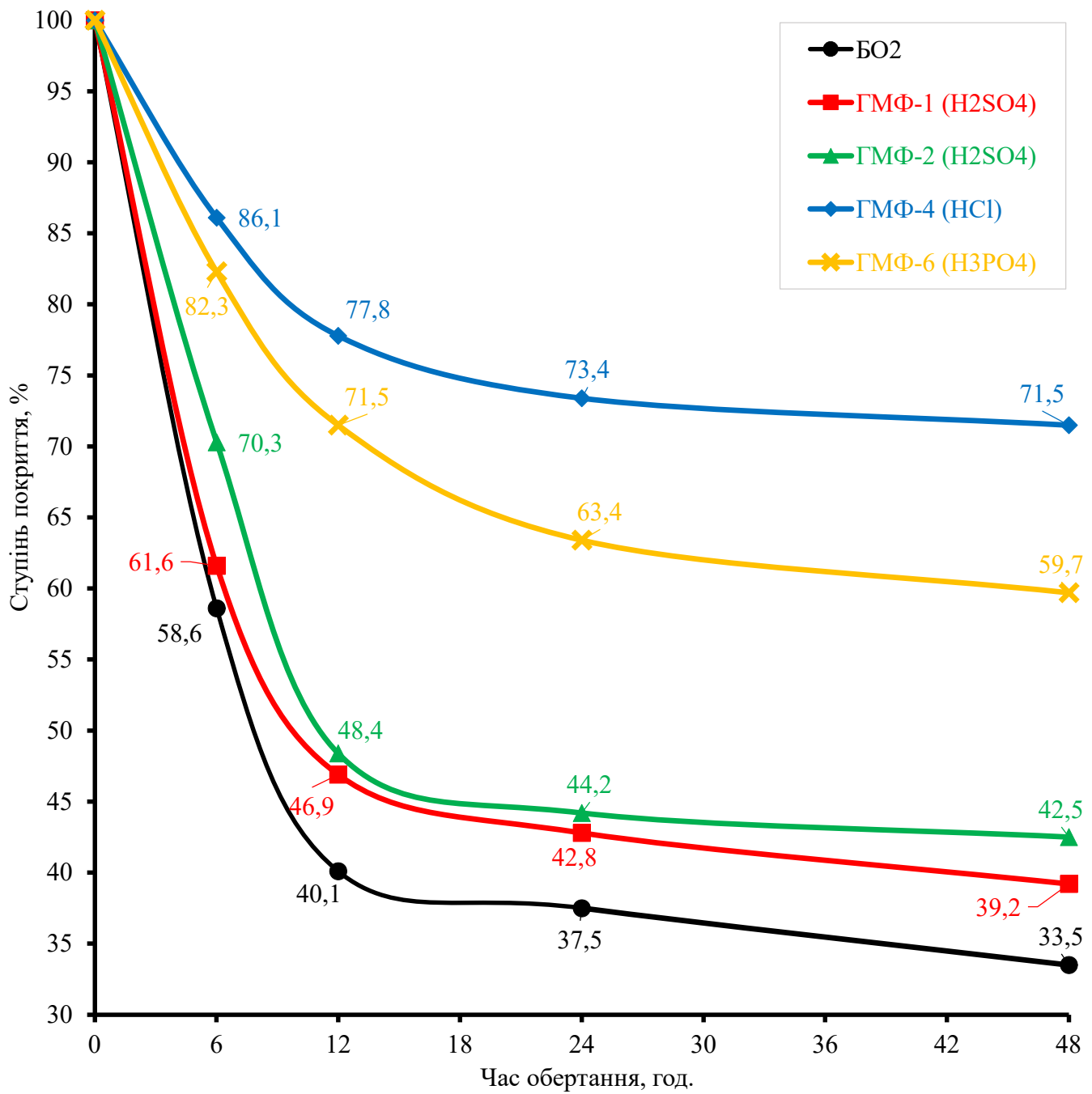


Рисунок 4.22 – Результати випробувань на відшарування ОБ2 і ГМФ від кислого щєбеню (Щ1) за методом RBT



Рисунок 4.23 – Візуальна оцінка площі поверхні кислого заповнювача (Щ1), покритої БО2 і ГМФ через 48 годин обертання за методом RVT

Ступінь покриття кислого щебеню (Щ1) досліджуваними бітумами (ГМФ) є вищим у порівнянні з результатами для окисненого бітуму (БО2). Впродовж перших 12 год. випробувань спостерігається інтенсивне зниження супення покриття щебеню бітумами, далі цей процес сповільнюється. Впродовж наступних 36 год. цей показник суттєво не змінюється. За 48 год. випробувань ступінь покриття щебеню ГМФ-1, ГМФ-2, ГМФ-4 та ГМФ-6 склав 39,2, 42,5, 59,7 та 71,5 % відповідно, а ступінь покриття щебеню БО2 – 33,5 %. Що свідчить про меншу схильність до відшарування

зразків ГМФ, а також, вони володіють більшою міцністю зчеплюваності з заповнювачем (щебенем) у порівнянні з окисненим бітумом (БО2).

Варто відзначити, що ступінь покриття кислого щебеню бітумами ГМФ-4 та ГМФ-6, які одержані із використанням, як каталізаторів процесу модифікування формальдегідом концентрованих хлоридної та ортофосфорної кислот, є значно вищим ніж у зразків (ГМФ-1 та ГМФ-2), які одержані із використанням концентрованої сульфатної кислоти. Найменше відшарування у випадку використання ГМФ-4 пов'язано з тим, що в процесі вакуумного сушіння цього зразка, хлоридна кислота вилучається із нього, а ортофосфорна та сульфатна – залишаються (оскільки мають високу температуру кипіння). Ці кислоти збільшують кислотність одержаних ГМФ і при контакті із кислим щебенем ці бітуми відшаровуються (кислий бітум і кислий щебінь – відштовхуються), на відміну від ГМФ-4, який не має у своєму складі кислоти. Тому ця особливість ГМФ буде врахована у подальших дослідженнях.

Дані моделювання технологічного старіння методом RTFOT (табл. 4.19) показали, що зразки гудронів (Г1 та Г2) та одержаних із них у промисловості окиснених бітумів (БО2 та БО5) характеризуються незадовільними значеннями збільшення ТР (> 6 °С) та залишковою П25 (< 75 %). Із збільшенням кількості модифікатора (формаліну) у ряді ГМФ-1 \rightarrow ГМФ-2 \rightarrow ГМФ-3 опір твердінню за 163 °С збільшується, про що свідчить зменшення зміни ТР та збільшення залишкової П25. Тобто ГМФ більш стійкі до процесів технологічного старіння у порівнянні із традиційними окисненими бітумами.

4.4.3 Структурно-реологічні властивості гудронів, модифікованих формальдегідом

В процесі хімічного модифікування гудрону формальдегідом у присутності неорганічних кислот (каталізатор) відбувається зміна групового складу сировини. Для підтвердження цього було проведено визначення групового складу Г1, ГМФ-1, ГМФ-2 та ГМФ-3 за методом Маркуссона, фізико-механічні властивості яких наведено у табл. 4.19. ГМФ суттєво відрізняються між собою за показниками П25 та

ТР: ГМФ-1 – 144 дмм та 48,0 °С, відповідно; ГМФ-2 – 89 та 59,0; ГМФ-3 – 47 та 83,4. Результати досліджень по визначенню групового складу досліджуваних зразків подано у табл. 4.20.

Таблиця 4.20 – Структурний тип бітумів за груповим складом

Зразок	Вміст, % мас.				Структурний тип
	карбени та карбоїди	оливи (О)	смоли (С)	асфальтени (А)	
Г1	0,2	52,4	30,7	16,7	II тип – «золь»
ГМФ-1	0,2	48,3	28,8	22,6	III тип – «золь-гель»
ГМФ-2	0,2	51,2	24,2	24,4	I тип – «гель»
ГМФ-3	0,2	52,8	21,5	25,5	I тип – «гель»

Результати досліджень наведені у табл. 4.20 вказують на те, що в процесі конденсації з формальдегідом, оливи практично не беруть участі. Основні, на нашу думку, перетворення в процесі модифікування відбуваються із смолами, які перетворюються у асфальтени, про що свідчить зменшення вмісту смол (із 30,7 до 21,5 % мас.) та збільшення вмісту асфальтенів (із 16,7 до 25,5 % мас.). Незмінний вміст карбенів та карбоїдів зі збільшенням кількості модифікатора – формаліну (із 1,0 до 3,0 % мас. на Г1; табл. 4.18) в процесі модифікування вказує на те, що вони не беруть участі в хімічних процесах модифікування та самі не утворюються із асфальтенів. Тобто хімізм процесу модифікування пов'язаний із перетворенням смол та асфальтенів, що є логічним, оскільки дані групи містять у своєму складі гетероатомні функційні групи (наприклад гідроксильні), які більш схильні до конденсації з формальдегідом. Для підтвердження цього були зняті FTIR-спектри для олив (рис. 4.24), смол (рис. 4.25) та асфальтенів (рис. 4.26) одержаних із Г1, ГМФ-1, ГМФ-2 та ГМФ-3.

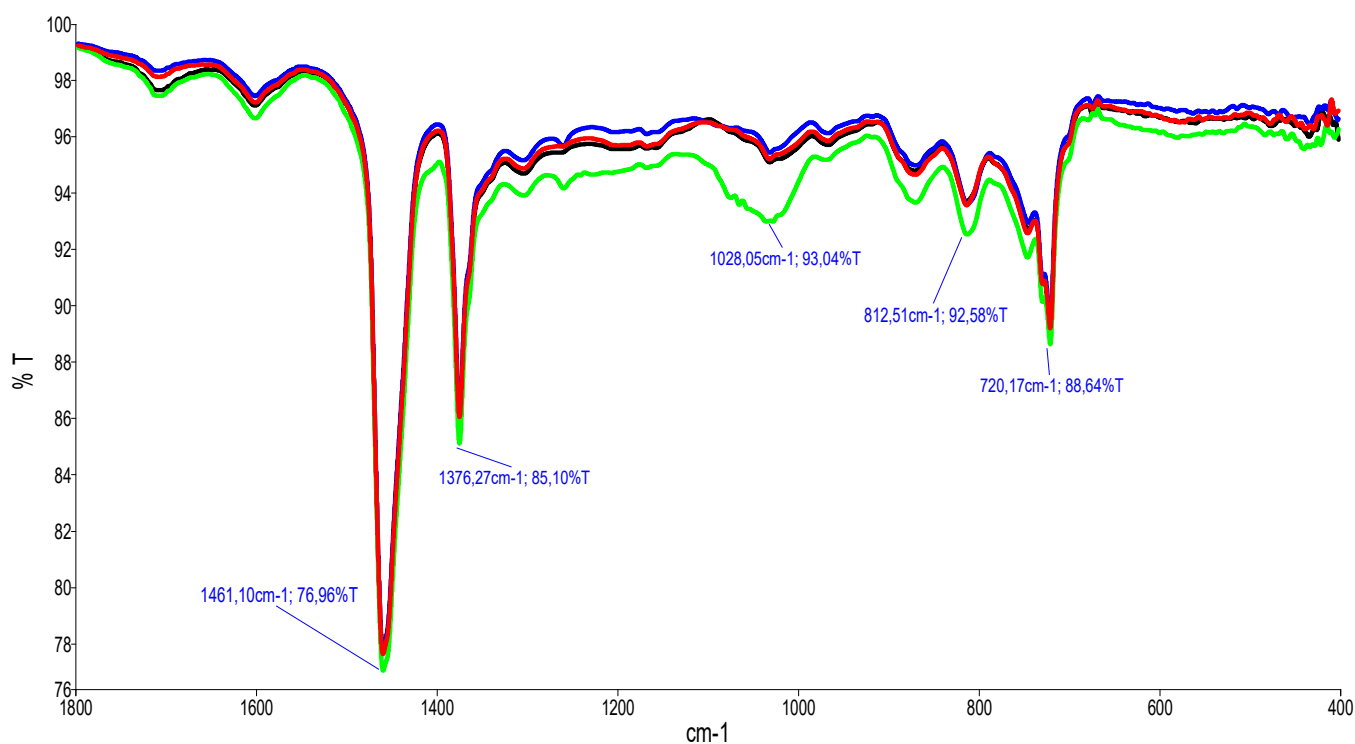


Рисунок 4.24 – FTIR-спектри оливок: Г1 – чорна лінія, ГМФ-1 – синя, ГМФ-2 – зелена, ГМФ-3 – червона

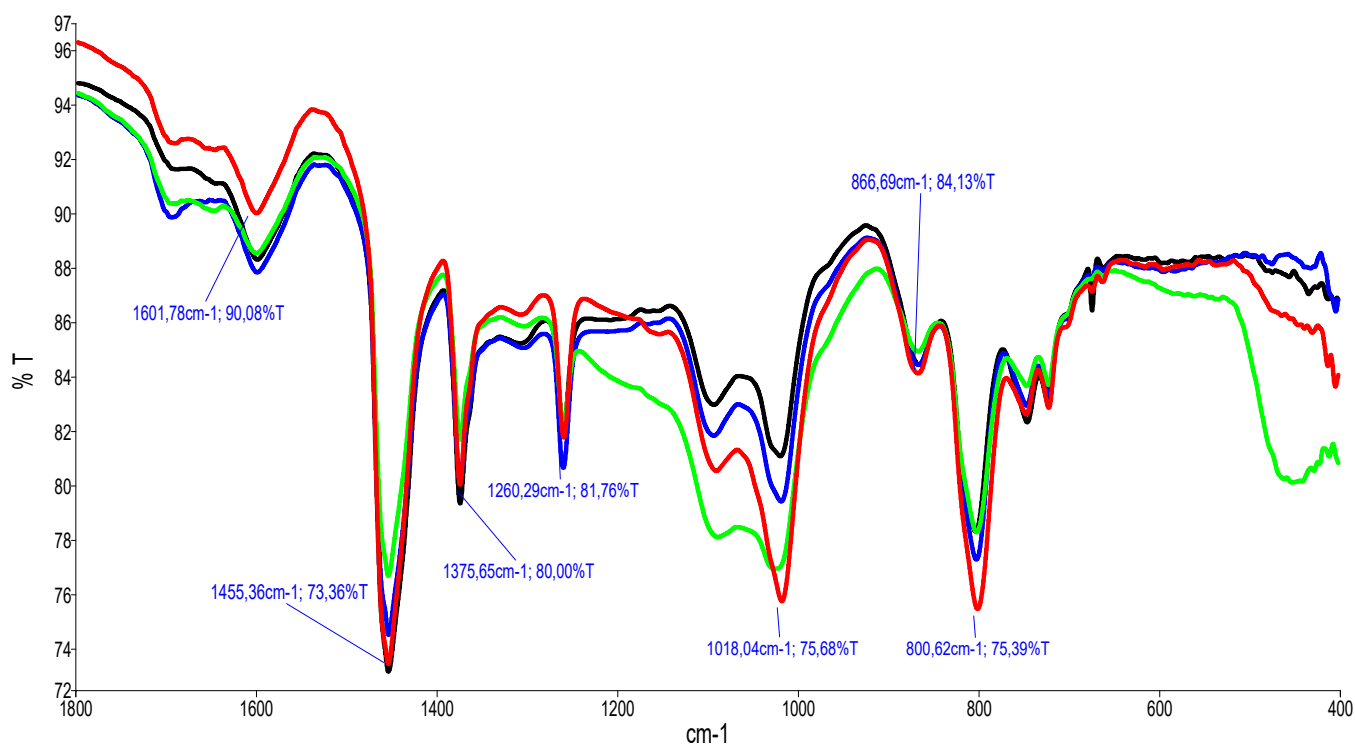


Рисунок 4.25 – FTIR-спектри смол: Г1 – чорна лінія, ГМФ-1 – синя, ГМФ-2 – зелена, ГМФ-3 – червона

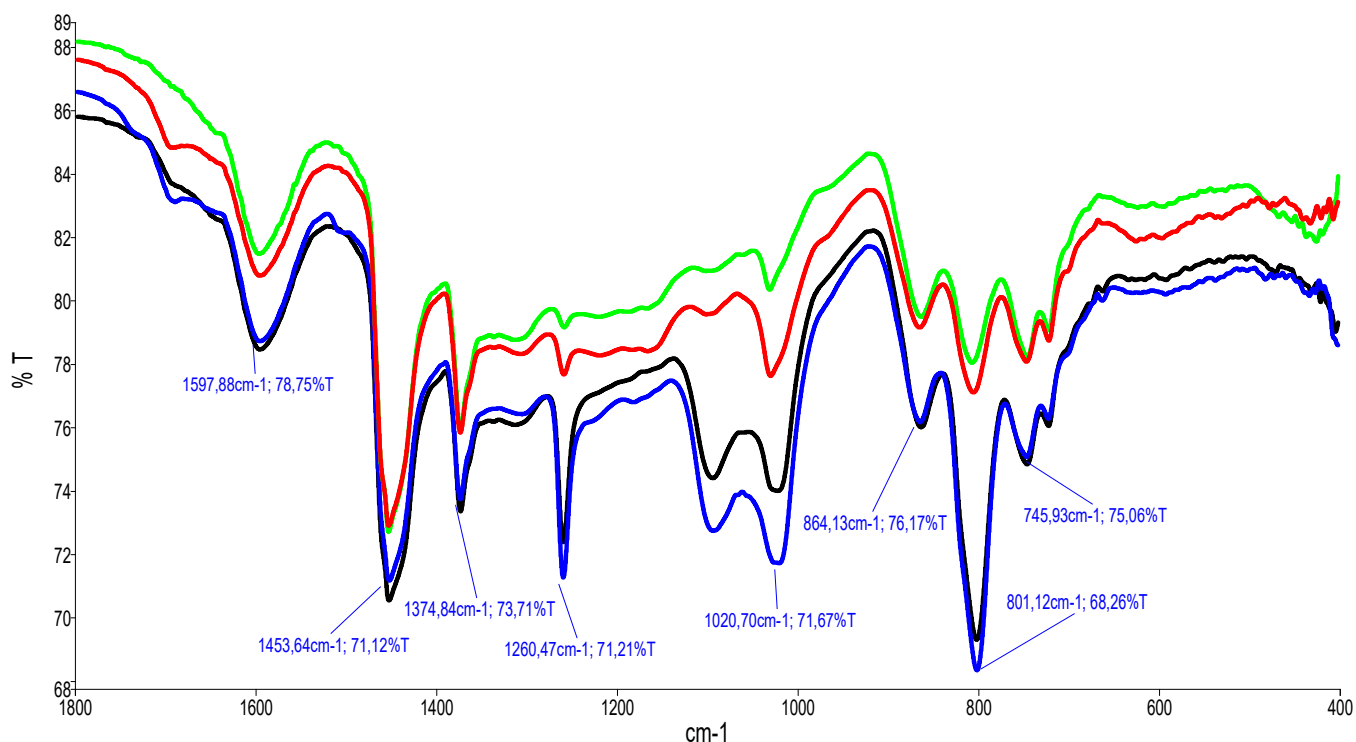


Рисунок 4.26 – FTIR-спектри асфальтенів: Г1 – чорна лінія, ГМФ-1 – синя, ГМФ-2 – зелена, ГМФ-3 – червона

Аналіз спектрів оливної фракції як вихідного, так і модифікованих продуктів (рис. 4.24), вказує на те, що оливні фракції у невеликій кількості містять ароматичні сполуки (смуга 1600 см⁻¹, коливання ароматичного кільця). Вказані ароматичні сполуки містять метильні замісники, на що вказує смуга поглинання за 1461 см⁻¹ та з'єднані між собою –СН₂– зв'язками (1376 см⁻¹). При чому –СН₂– ланок може бути 2 і більше, на що вказує смуга поглинання за 720 см⁻¹. Смуга поглинання за 812 см⁻¹, яка може бути віднесена до деформаційних коливань С–Н групи, вказує на те, що в таких оливних фракціях містяться, у невеликій кількості, 1,3-заміщені бензольні кільця. Тризаміщені бензольні кільця у всіх зразках доведені присутністю смуг поглинання за 840 см⁻¹. Тому можна зробити висновок, що в оливних фракціях відсутні продукти конденсації аренів з формальдегідом, що підтверджує раніше висунуті припущення.

В усіх зразках смол (рис. 4.25) виявлені смуги поглинання за 1602 см⁻¹, що вказує на присутність аренів. Ароматичні сполуки містять у своєму складі –СН₂– та –СН₃ групи, що підтверджено смугами поглинання за 1455 й 1375 см⁻¹, відповідно.

Поряд з тим, у наведених на рис. 4.25 спектрах, на відміну від спектрів, поданих на рис. 4.24, з'являється смуга поглинання при 1260 см^{-1} . Ця смуга знайдена як у смолах, виділених із гудрону (Г1), так і у смолах, модифікованих різною кількістю формальдегіду. Це вказує на те, що у виділених смолах містяться сполуки, в складі яких є атоми кисню, що утворюються внаслідок конденсації аренів з формальдегідом. Про те, що смуга поглинання за 1260 см^{-1} – це є сумарний вміст кисневмісних сполук, які знаходяться як у вихідному зразку Г1, так і у продуктах конденсації аренів з формальдегідом, вказують результати, наведені на рис. 4.26. У відповідності до рис. 4.26, у зразках із вмістом формальдегіду 2 і 3 % мас. в асфальтенах практично зникає ця смуга поглинання. Це можна пояснити, виходячи із міркувань про те, що за умов проведення модифікування відбувається подальше перетворення модифікованих продуктів із виділенням вільного формальдегіду, що призводить до зникнення кисневмісних фрагментів.

Виявлена у спектрах зразків смуга поглинання за 1090 см^{-1} (рис. 4.25) вказує на присутність монозаміщених похідних бензолу, при чому, як свідчать спектри, із збільшенням кількості використаного для реакції формальдегіду їх інтенсивність зменшується, що підтверджує хімічну взаємодію аренів з формальдегідом.

На більш глибокі хімічні перетворення у структурі зразків, аналогічно смузі поглинання за 1260 см^{-1} , вказує зменшення інтенсивності смуги поглинання за $1027\text{--}1018\text{ см}^{-1}$.

У всіх зразках виявлена смуга поглинання за $802\text{--}800\text{ см}^{-1}$, що вказує на присутність у смолах мета-дизаміщених похідних бензолу.

На присутність у структурі зразку, модифікованого 2 % формальдегіду, смуги за 460 см^{-1} свідчить наявність в ньому орто- та мета-дизаміщених похідних бензолу.

У всіх зразках (рис. 4.26) знайдені смуги поглинання за $1598\text{--}1597\text{ см}^{-1}$, які вказують на присутність заміщених ароматичних сполук. У всіх них містяться $-\text{CH}_2-$ і $-\text{CH}_3$ групи, на що вказують смуги поглинання при $1454\text{--}1453\text{ см}^{-1}$.

Атоми кисню, які входять в структуру асфальтенів, знайдені тільки у вихідному Г1 та модифікованому зразку, що містив 1 % мас. формальдегіду (1260 см^{-1}). У зразках із вмістом формальдегіду 2 і 3 % такі смуги є малої інтенсивності, що вказує на

глибокі перетворення отримуваних модифікованих продуктів з виділенням формальдегіду.

У зразках з 2 і 3 % мас. формальдегіду відсутні смуги поглинання за 1094 см^{-1} , які вказують на відсутність моно-заміщених похідних бензолу. Про глибокі перетворення модифікованих продуктів також вказують смуги поглинання за $1030\text{--}1020\text{ см}^{-1}$.

Із збільшенням кількості модифікатора зменшується інтенсивність смуги поглинання за $864\text{--}863\text{ см}^{-1}$, що відповідає тетра-заміщеним похідним бензолу та вказує на формування структури асфальтенів.

Зміна групового складу в процесі модифікування гудрону формальдегідом призводить до зміни структурного типу одержаних бітумних матеріалів (табл. 4.20). Зі збільшенням кількості формаліну у процесі модифікування одержуються бітумні матеріали, які більш схильні до I типу – «гель», що є цілком логічним, оскільки збільшується кількість асфальтенів у продуктах модифікування. Це підтверджено результатами з визначення структурних типів бітумів за розрахунковими критеріями (табл. 4.21).

Сировина процесу модифікування – гудрони (Г1 та Г2) характеризується структурним типом на межі «золь» і «золь-гель» (в залежності від розрахункового критерію). Окиснені бітуми (БО2 та БО5) більш схильні до змішаного структурного типу – «золь-гель». ГМФ в залежності від кількості модифікатора проявляють різні структурні типи. Наприклад, ГМФ-3 і ГМФ-9 одержаний за найбільшої кількості формаліну (3,0 % мас. на сировину; табл. 4.18) за усіма трьома розрахунковими критеріями проявляє гелеподібну поведінку. Також слід відзначити, що ГМФ одержані за використання, як каталізатора процесу модифікування – концентрованої сульфатної кислоти теж більш схильні до структурного типу – «гель».

Таблиця 4.21 – Структурні типи бітумів за розрахунковими критеріями

Зразок	Визначення структурного типу за критеріями					
	ПІ, °С	Структурний тип	ІР	Структурний тип	ПЗ	Структурний тип
Г1	0,62	Ш тип – «золь-гель»	57,0	Ш тип – «золь-гель»	0,12	Ш тип – «золь-гель»
Г2	0,69	Ш тип – «золь-гель»	70,2	Ш тип – «золь-гель»	0,08	ІІ тип – «золь»
БО2	-0,71	Ш тип – «золь-гель»	59,2	Ш тип – «золь-гель»	0,05	ІІ тип – «золь»
БО5	-0,51	Ш тип – «золь-гель»	72,8	Ш тип – «золь-гель»	0,06	ІІ тип – «золь»
ГМФ-1	1,45	І тип – «гель»	65,0	Ш тип – «золь-гель»	0,19	І тип – «гель»
ГМФ-2	2,49	І тип – «гель»	74,0	Ш тип – «золь-гель»	0,56	І тип – «гель»
ГМФ-3	4,61	І тип – «гель»	92,4	І тип – «гель»	2,77	І тип – «гель»
ГМФ-4	0,89	Ш тип – «золь-гель»	61,4	Ш тип – «золь-гель»	0,12	Ш тип – «золь-гель»
ГМФ-5	0,80	Ш тип – «золь-гель»	66,4	Ш тип – «золь-гель»	0,10	Ш тип – «золь-гель»
ГМФ-6	0,95	Ш тип – «золь-гель»	68,6	Ш тип – «золь-гель»	0,07	ІІ тип – «золь»
ГМФ-7	2,22	І тип – «гель»	72,8	Ш тип – «золь-гель»	0,07	ІІ тип – «золь»
ГМФ-8	-0,26	Ш тип – «золь-гель»	72,4	Ш тип – «золь-гель»	0,58	І тип – «гель»
ГМФ-9	2,76	І тип – «гель»	89,0	І тип – «гель»	0,58	І тип – «гель»
ГМФ-10	-0,40	Ш тип – «золь-гель»	72,8	Ш тип – «золь-гель»	0,09	Ш тип – «золь-гель»
ГМФ-11	0,98	Ш тип – «золь-гель»	74,2	Ш тип – «золь-гель»	0,10	Ш тип – «золь-гель»
ГМФ-12	0,15	Ш тип – «золь-гель»	69,1	Ш тип – «золь-гель»	0,08	Ш тип – «золь-гель»

Реологічні дослідження за 60, 70 та 80 °С проводили згідно з ДСТУ EN 13302:2019. Для випробувань використовували Г2, ГМФ-8, ГМФ-10 та ГМФ-11 із П25 та ТР – 208 та 41,2; 58 та 52,4; 78 та 48,8; 99 та 51,2 °С, відповідно. Дані ГМФ одержані із використанням різних каталізаторів (табл. 4.18), а саме ГМФ-8 – H₂SO₄, ГМФ-10 – HCl, ГМФ-11 – H₃PO₄. Результати випробувань подано на рис. 4.27-4.29.

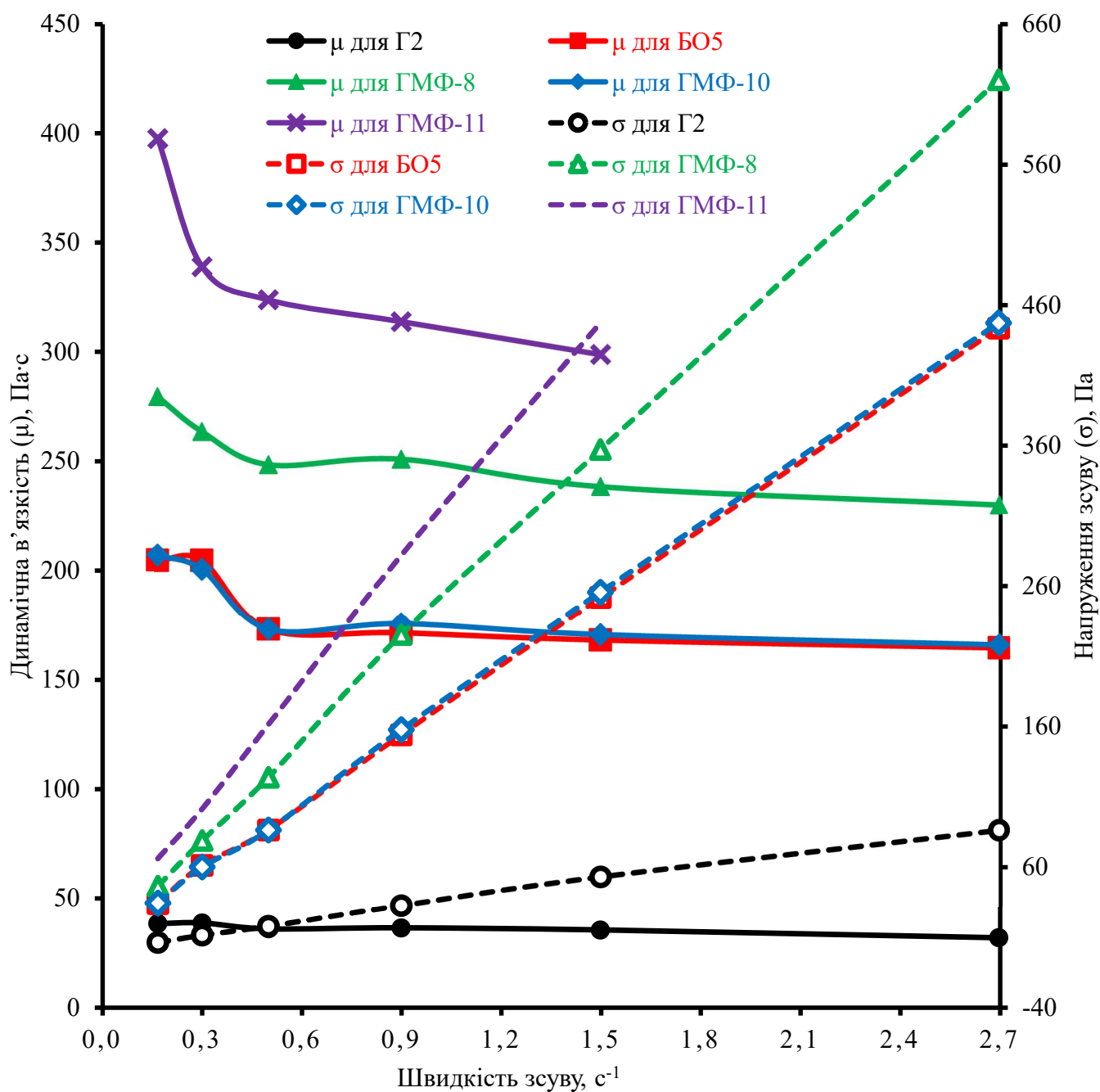


Рисунок 4.27 – Залежність динамічної в'язкості (μ) та напруження зсуву (σ) досліджуваних бітумів від швидкості зсуву за 60 °C

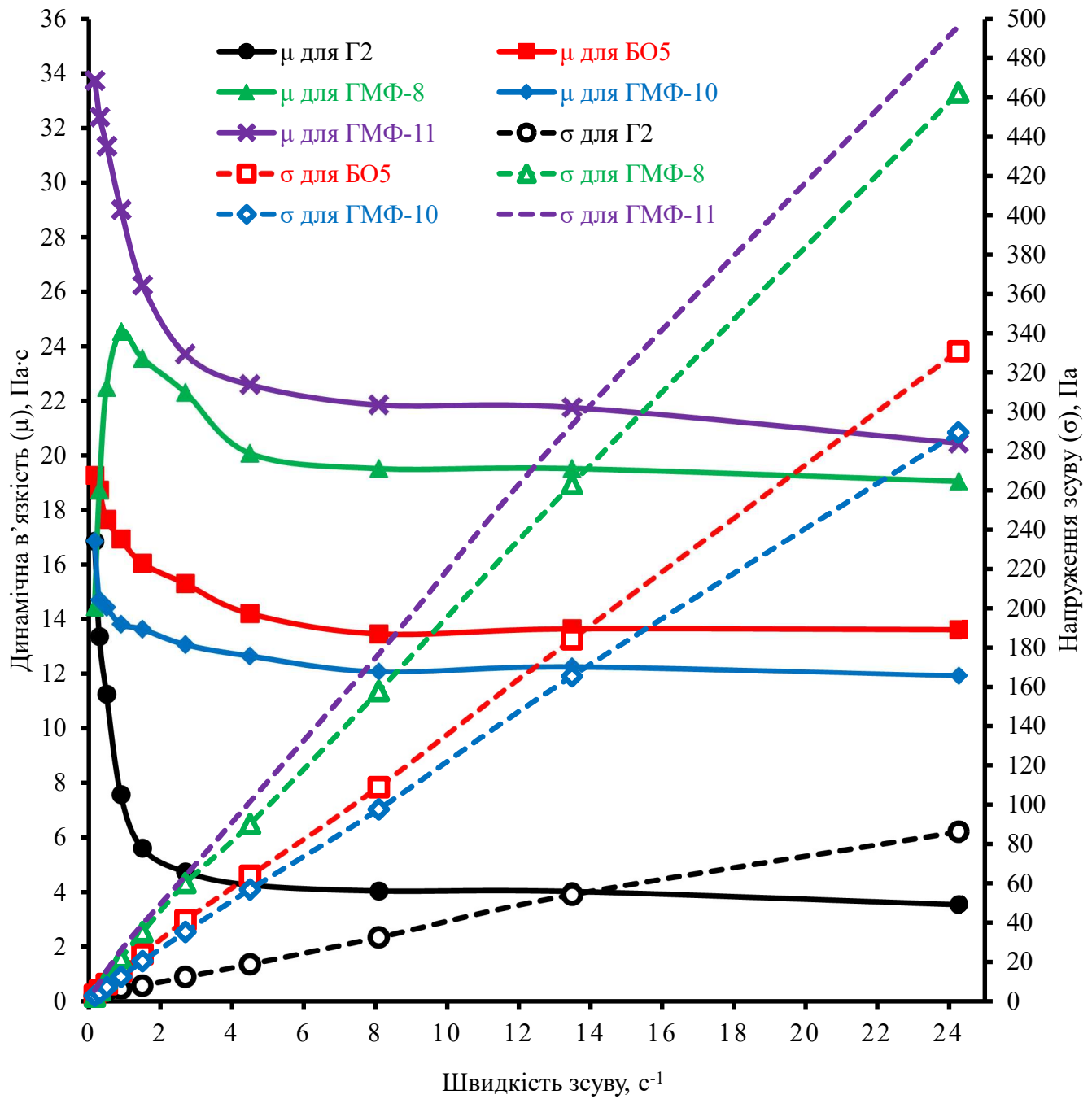


Рисунок 4.28 – Залежність динамічної в'язкості (μ) та напруження зсуву (σ) досліджуваних бітумів від швидкості зсуву за 80 °С

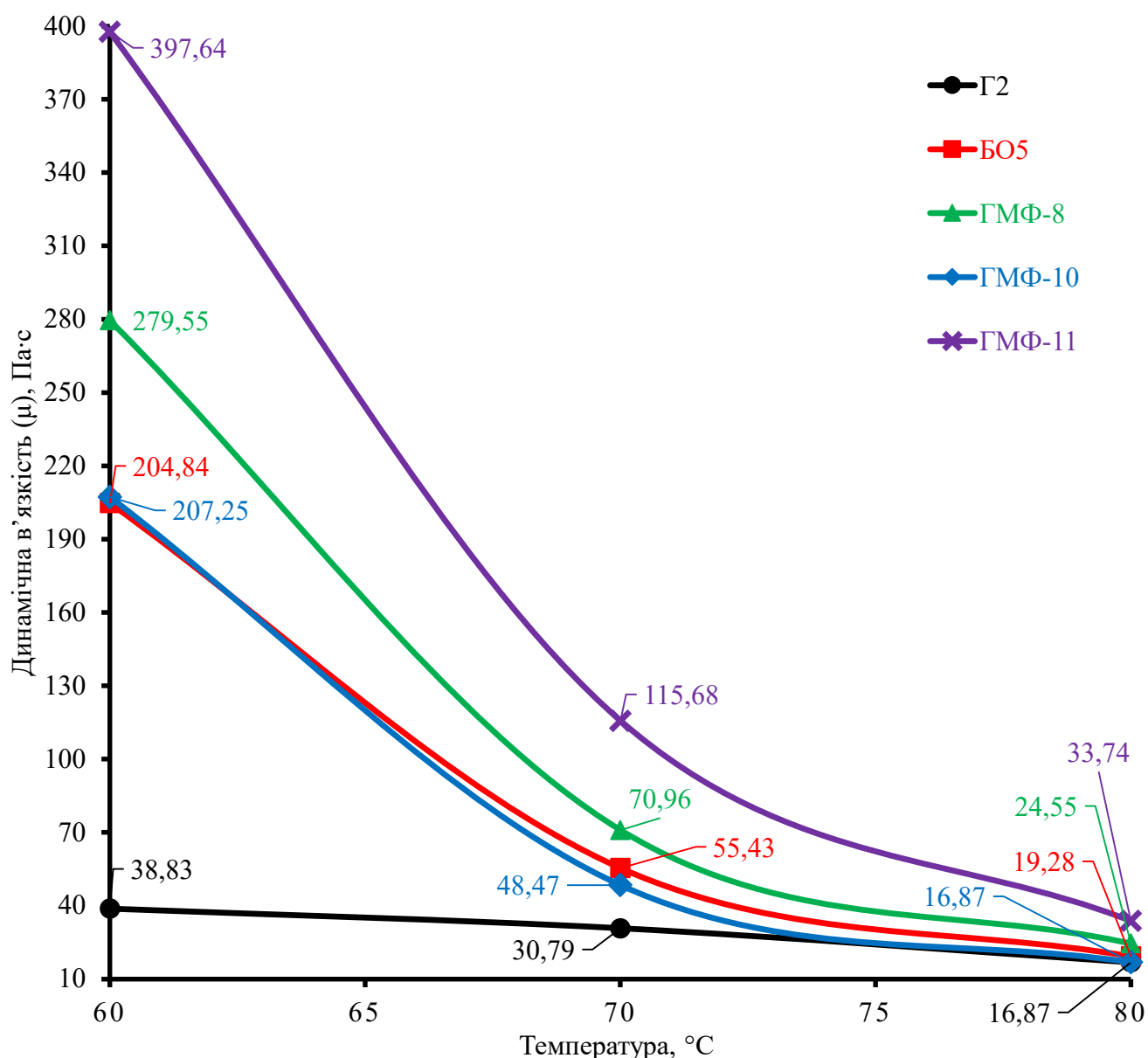


Рисунок 4.29 – Вплив температури (у інтервалі 60-80 °C) на динамічну в'язкість (μ) досліджуваних бітумів

Згідно ДСТУ EN 12591:2017 для бітуму 100/150 динамічна в'язкість за 60 °C повинна бути більше 55, для бітумів 70/100 – ≥ 90 , 50/70 – ≥ 145 , 35/50 – ≥ 225 Па·с. Динамічна в'язкість за 60 °C є фундаментальною властивістю в'язучого, яка характеризує теплостійкість покриття, тобто стійкість до колієутворення за високих температур експлуатації покриття. ТР є емпіричним аналогом цього показника і не завжди відображає поведінку в'язучого за високих температур експлуатації. ГМФ-10 та ГМФ-11 за показником П25 відносяться до бітуму марки 70/100, а ГМФ-8 – 50/70 (табл. 4.18). У процесі окиснення на ПАТ «УКРТАТНАФТА» гудрону (Г2)

динамічна в'язкість за 60 °С збільшується із 38,8 до 204,8 Па·с та одержується бітум 70/100. Процес хімічного модифікування гудрону формальдегідом дозволяє значно збільшити динамічну в'язкість за 60 °С одержаних продуктів (особливо при використанні, як каталізатора процесу ортофосфорної кислоти).

Слід також підкреслити те, що при використанні, як каталізатора процесу модифікування гудрону формальдегідом концентрованої хлоридної кислоти, вона в процесі вакуумного сушіння вилучається із бітумного матеріалу, оскільки має низьку температуру кипіння (48 °С), на відміну від сульфатної та ортофосфорної кислот, які мають високі температури кипіння і відповідно залишаються після вакуумного сушіння у ГМФ (особливо сульфатна). Це суттєво, на нашу думку, впливає на реологічні властивості одержаних бітумних матеріалів, що і підтверджено експериментальними дослідженнями.

ГМФ-10, який одержаний при використанні HCl за реологічними властивостями практично ідентичний окисненому бітуму (BO5), оскільки криві на рис. 4.27-4.29 практично накладаються. П25 та TP для BO5 та ГМФ-10 теж значно не відрізняються (табл. 4.17).

ГМФ-11, одержаний із використанням H_3PO_4 відзначається найбільшими значенням в'язкості (рис. 4.27-4.29), при тому володіє із усіх досліджуваних бітумних матеріалів найвищими значеннями П25 – 99 дмм. Тобто ортофосфорна кислота виконує пластифікуючу функцію, що є важливим чинником за низьких температур експлуатації таких матеріалів і призводить до зменшення інтенсивності розтріскування такого покриття.

Більша твердість та менша пластичність ГМФ-8 підтверджена дослідженнями реології (рис. 4.27-4.29). Володіючи найменшим значенням П25 (58 дмм) і найвищим значенням TP (52,4 °С) положення в'язкісно-температурної кривої не є найвищим (рис. 4.29). Це також підтверджує більшу схильність до утворення гелеподібних структур. При використанні такого типу в'язучого також бажане додаткове використання пластифікуючих добавок.

4.5 Асфальтобетонні суміші та асфальтобетони із використанням гудронів, модифікованих формальдегідом

Підібрані склади ЩМАС-15 наведені в табл. 4.22.

Таблиця 4.22 – Склад ЩМАС-15

Матеріал	Вміст, % мас.
Щебінь, фракція 10-15 мм	50,0
Щебінь, фракція 5-10 мм	20,0
Щебневий відсів, фракція 0,071-5 мм	15,0
Вапняковий мінеральний порошок марки МП I згідно ДСТУ Б В.2.7-121:2014	15,0
Разом	100,0
Целюлозна стабілізуюча добавка Celbit згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015	0,4
Бітум (БО2, БО5, ГМФ-1, ГМФ-2, ГМФ-3, ГМФ-4, ГМФ-8, ГМФ-10, ГМФ-11 та ГМФ-12)	6,5

У складі ЩМАС-15, що наведений в табл. 4.22, змінними є лише типи бітумних матеріалів (БО2, БО5, ГМФ-1, ГМФ-2, ГМФ-3, ГМФ-4, ГМФ-8, ГМФ-10, ГМФ-11 та ГМФ-12). Вміст самого в'язучого в ЩМАС -15 був сталим за використанням різних варіантів в'язучого. Температурні режими виготовлення та ущільнення ЩМАС-15 відповідали таблиці 5 ДСТУ **Б В.2.7-127:2015** та таблиці 2 ДСТУ **Б В.2.7-319:2016**.

Фізико-механічні властивості ущільнених зразків ЩМА-15 з використанням різних бітумів наведено в табл. 4.23. Показник стікання в'язучого з ЩМАС-15 для всіх складів був не більший ніж 0,2 % за масою згідно з ДСТУ **Б В.2.7-127:2015**. Вимоги до фізико-технічних показників ЩМА-15 регламентувались згідно ДСТУ **Б В.2.7-127:2015**. Зміна 1 для кліматичного району А-2 (що включає в себе Львівську область).

Таблиця 4.23 – Фізико-механічні властивості ЩМА-15 із використанням окиснених бітумів (для порівняння) і гудронів, модифікованих формальдегідом

Показник	Б02	Б05	ГМФ-1	ГМФ-2	ГМФ-3	ГМФ-4	ГМФ-8	ГМФ-10	ГМФ-11	ГМФ-12	ЩМА-15 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015
Сировина модифікування	–	–	Г1				Г2				–
Тип каталізатора	–	–	H ₂ SO ₄		НСІ	H ₂ SO ₄	НСІ	H ₃ PO ₄	CH ₃ COOH	–	–
Фізико-механічні властивості ЩМА											
Середня густина, г/см ³	2,41	2,37	2,39	2,37	2,38	2,40	2,37	2,37	2,35	2,37	–
Водонасичення, % об.	1,5	2,3	2,0	2,3	2,5	2,1	1,5	1,0	1,5	1,0	1,0-3,0
Границя міцності при стиску (МПа) за температури:											
20 °С	2,7	3,5	1,5	1,4	2,2	2,6	4,0	3,1	2,9	3,2	≥ 2,1
50 °С	1,7	1,2	0,6	0,7	1,0	1,1	1,2	0,9	1,0	0,7	≥ 0,6
Границя міцності при стиску (МПа) після водонасичення за температури:											
20 °С	–	–	–	–	–	2,2	–	–	–	–	–
50 °С	1,8	0,9	1,3	1,7	2,3	1,2	0,9	0,7	0,6	0,8	–

Аналізуючи дані табл. 4.23 спостерігаємо, що усі ЩМА із використанням ГМФ відповідають нормативним вимогам до ЩМА-15 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015.

Видно, що на фізико-механічні властивості ЩМА-15 впливає сировина модифікування. Із використанням ГМФ-8, ГМФ-10, ГМФ-11 та ГМФ-12, які одержано із гудрону – Г2, ЩМА-15 володіють кращими показниками водонасичення

та міцності за 20 та 50 °С, у порівнянні із ГМФ-1, ГМФ-2, ГМФ-3 та ГМФ-4, які одержані із Г1.

ЩМА-15 із використанням ГМФ-8, ГМФ-10, ГМФ-11 та ГМФ-12 характеризуються низькими значеннями водонасичення (1,0-1,5 % об.), що підтверджує хорошу адгезійну здатність цих бітумних матеріалів до поверхні традиційних кислих наповнювачів АБ.

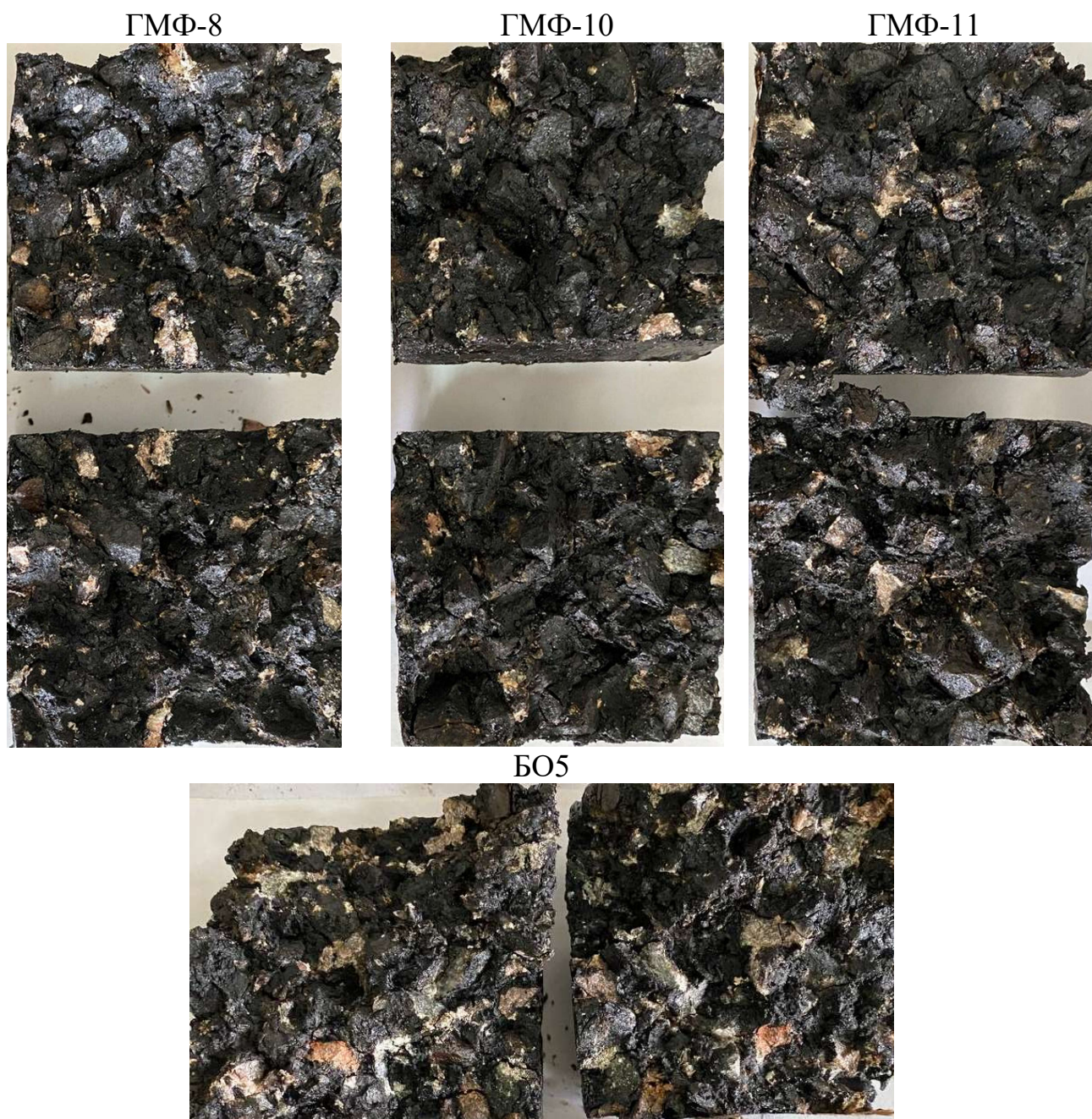


Рисунок 4.30 – Фотографії розколених циліндричних кернів ЩМА-15 після тривалого водонасичення (білі фрагменти на фотографіях вказують на адгезійне відшарування бітуму від поверхні кислого щебеню)

На фотографіях (рис. 4.30) розколених циліндричних кернів після тривалого водонасичення для ЩМА-15 одержаних із ГМФ-8, ГМФ-10 та ГМФ-11 спостерігається менше світлих ділянок у порівнянні із зразком одержаним із окисненого бітуму (БО5). Світлі ділянки на фотографіях показують ділянки відшарування в'язучого матеріалу від поверхні кислого щебеню. Тобто ці фотографії ще раз підтверджують, що ГМФ володіють кращою стійкістю до відшарування (адгезією) від мінеральних наповнювачів у порівнянні із окисненими бітумами.

4.6 Висновки до розділу 4

Встановлено, що розчинники ефективні лише при модифікуванні більш в'язкої сировини, а саме бітуму, а не нафтового залишку – гудрону. Оскільки при модифікуванні бітуму без розчинника, температура розм'якшення збільшується на 6,0 °С, а при використанні у кількості 40 % мас, як розчиннику, толуолу, нафтового сольвенту або н-октану збільшується на бітум на 11,2, 11,4 та 12,2 °С, відповідно. При модифікуванні гудрону без розчинника, температура розм'якшення збільшується на 13,0 °С, а при використанні розчинників збільшується на 9,2-14,2 °С. Тому найдоцільніше на нафтопереробних заводах отримувати дорожні бітуми методом хімічного модифікування формальдегідом, використовуючи як сировину нафтові залишки (гудрони) без застосування розчинників.

Досліджено вплив різних типів каталізаторів на процес хімічного модифікування нафтових залишків формальдегідом, а саме концентрованих сульфатної, хлоридної, ортофосфорної та оцтової кислот, гідроксиду натрію і кислих гудронів. Встановлено, що найефективнішими каталізаторами модифікування гудрону формальдегідом є неорганічні кислоти, причому H_2SO_4 значно активніша за інші. Продукти одержані із використанням концентрованої сульфатної кислоти володіють найвищим значенням інтервалу пластичності (90 °С і більше).

Встановлено вплив основних технологічних параметрів модифікування гудрону формальдегідом (кількості каталізатора (концентрованої H_2SO_4) та модифікатора (формаліну), температури і тривалості) на основні фізико-механічні властивості

одержаних продуктів. На основі експериментальних досліджень розроблено ЕСМ процесу і встановлено оптимальні значення основних технологічних параметрів для одержання в'язучих матеріалів (ГМФ) з різною пенетрацією та температурою розм'якшення, тобто різних марок.

Проведено повне випробування ГМФ із використанням різних каталізаторів процесу. Встановлено, що ГМФ, у порівнянні із традиційними окисненими бітумами, володіють вищими значеннями пенетрації за однакових температур розм'якшення, що є їх перевагою. Також слід відзначити, що одержані продукти характеризуються значно вищими значеннями зчеплюваності з поверхнями скла та щебеню у порівнянні із окисненими бітумами. Це вказує на відмінну адгезію між таким типом в'язучого і кислим наповнювачем АБ. Це також підтверджено динамічним методом на відшарування бітуму від щебеню під дією води – RVT.

Проведено груповий хімічний аналіз ГМФ одержаних за різних кількостей модифікатора (суміші формаліну і H_2SO_4). Встановлено, що оливи, карбени і карбоїди практично не беруть участі у процесі хімічного модифікування гудрону. Основні перетворення в процесі модифікування відбуваються із смолами, які перетворюються у асфальтени, про що свідчить зменшення вмісту смол та збільшення вмісту асфальтенів. Ці перетворення підтверджено аналізом FTIR-спектрів ГМФ.

Розроблено склади щебенево-мастикових асфальтобетонних сумішей та проведено випробування зразків циліндричних кернів щебенево-мастикових асфальтобетонів із використанням ГМФ. Встановлено, що щебенево-мастикові асфальтобетони відповідають за основними фізико-механічними властивостями вимогам до марки ЩМА-15 згідно з ДСТУ Б В.2.7-127:2015.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Братичак, М.М., Гунька, В. М., Демчук, Ю. Я., Присяжний, Ю. В., & Сідун. Ю. В. (2022) Феноло- та ареноформальдегідні смоли. Синтез, властивості та застосування: монографія. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 268.
2. **Gunka, V.**, Hrynychuk, Y., Demchuk, Y., Donchenko, M., Prysiazhnyi, Y., Reutskyu, V., & Astakhova, O. (2023). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular

- Organic Compounds from Petroleum Residues. 7. Study of the Structure of Formaldehyde Modified Tars. *Chemistry & Chemical Technology*, 17(1), 211-220.
3. **Gunka, V.**, Bilushchak, H., Prysiazhnyi, Y., Demchuk, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Shyshchak, O. & Bratychak, M. (2021). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 4. Determining the optimal conditions for tar modification with formaldehyde and properties of the modified products. *Chemistry & Chemical Technology*, 16(1), 142–149.
 4. **Gunka, V.**, Prysiazhnyi, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., Shyshchak, O., Poliak, O. & Bratychak, M. (2021). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 3. Tar Modified with Formaldehyde. *Chemistry & Chemical Technology*, 15(4), 608-620.
 5. Bratychak, M., **Gunka, V.**, Prysiazhnyi, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., & Shyshchak, O. (2021). 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. *Chemistry & Chemical Technology*, 15(2), 274-283.
 6. Pstrowska, K., **Gunka, V.**, Prysiazhnyi, Y., Demchuk, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Marek Kułazyński & Bratychak, M. (2022). Obtaining of Formaldehyde Modified Tars and Road Materials on Their Basis. *Materials*, 15(16), 5693.
 7. Demchuk, Y., **Gunka, V.**, Sidun, I., & Solodkyy, S. (2021). Comparison of Bitumen Modified by Phenol Formaldehyde Resins Synthesized from Different Raw Materials. In *Proceedings of EcoComfort 2021* (pp. 95-102). Cham: Springer International Publishing.
 8. **Gunka, V.**, Demchuk, Y., Sidun, I., Kochubei, V., Shved, M., Romanchuk, V., & Korchak, B. (2020). Chemical modification of road oil bitumens by formaldehyde. *Petroleum & Coal*, 62(2).
 9. **Gunka, V.**, Sidun, I., Solodkyy, S., & Vytrykush, N. (2019). Hot asphalt concrete with application of formaldehyde modified bitumen. In *Proceedings of CEE 2019: Advances in Resource-saving Technologies and Materials in Civil and Environmental Engineering* 18 (pp. 111-118). Springer International Publishing.

5 ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ НАФТОВИХ ЗАЛИШКІВ І БІТУМІВ МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ

На рис. 5.1 наведена схема проведення досліджень, що будуть описані у цьому розділі. Буде запропоновано процес хімічного модифікування гудрону та окиснених бітумів у дві стадії послідовно:

- 1) малеїновим ангідридом;
- 2) олігомерами, які здатні взаємодіяти із малеїнізованими нафтовими залишками або бітумами.

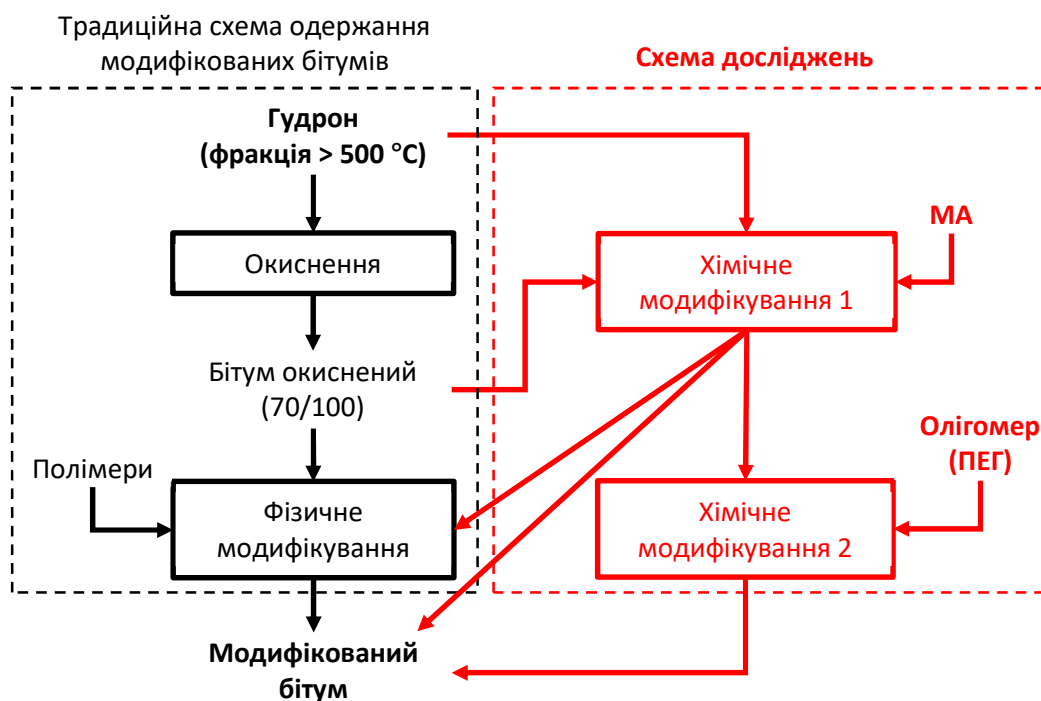


Рисунок 5.1 – Схема проведення досліджень послідовного модифікування нафтових залишків і бітумів малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями

Спочатку доцільно було вивчити вплив сировини та технологічних параметрів (кількість МА, тривалість та температура) на процес модифікування нафтових залишків МА.

5.1 Хімічне модифікування нафтових залишків і бітумів малеїновим ангідридом

5.1.1 Вибір сировини процесу хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів малеїновим ангідридом

Згідно літературних даних (Singh et al., 2013) модифікування нафтових залишків МА проводили у атмосфері азоту, щоб запобігти побічним реакціям окиснення подвійного зв'язку у МА.

Як сировина процесу модифікування МА були випробувані один зразок гудрону (Г1) та три зразки окисненого бітуму (БО2, БО3 та БО4). При проведенні досліджень було встановлено, що за нижче 130 та вище 150 °С одержані БПС суттєво відрізняються за своїми експлуатаційними властивостями. Тому вивчення впливу сировини проводили за двох температур, а саме 130 та 170 °С (табл. 5.1). На нашу думку, це зумовлено різним хімізмом процесу модифікування за 130 та 170 °С. За низьких температур (130 °С) процес модифікування проходить внаслідок утворення π - π комплексів МА із асфальтенами. Інтенсифікація хімічної взаємодії МА з бітумом за реакцією Дільса-Альдера проходить за значно вищих температур (170 °С).

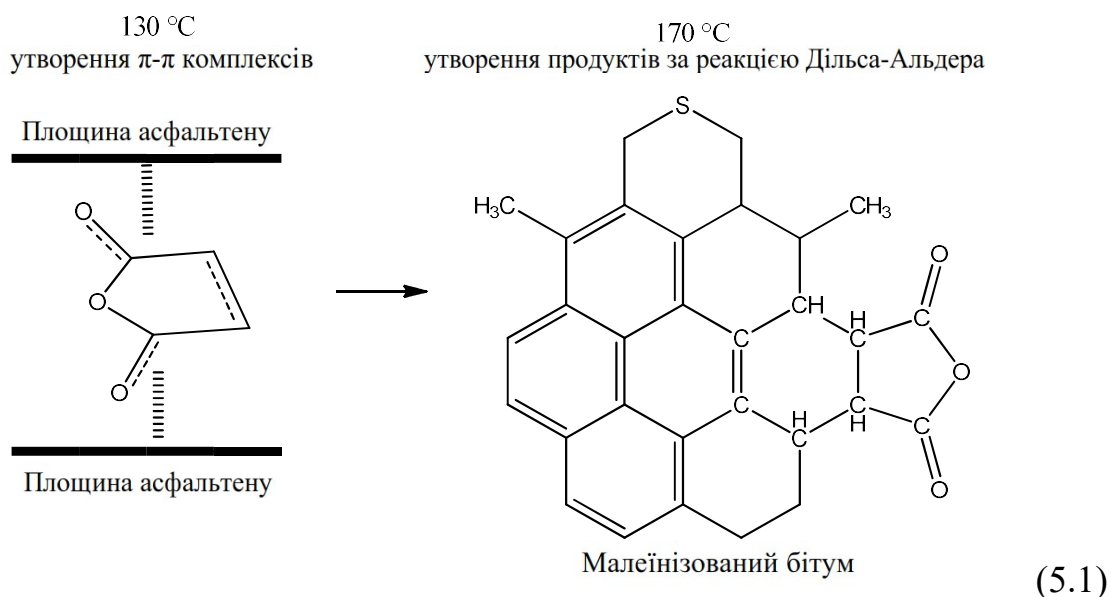
Таблиця 5.1 – Фізико-механічні властивості гудронів і бітумів, модифікованих МА

Сировина	Кількість МА, % мас. на сировину	Тривалість модифікування, хв.	Температура модифікування, °С	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	Температура крихкості за Фраасом (ТК), °С	Інтервал пластичності (ІП), °С	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (ЩП), балів
1	2	3	4	5	6	7	8	9
До модифікування								
БО2	–	–	–	47,2	82	-12,0	59,2	3,0
БО3	–	–	–	46,0	71	-10,0	56,0	2,5
БО4	–	–	–	46,0	89	-13,5	59,5	4,5

Продовження таблиці 5.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Г1	–	–	–	39,0	247	-18,0	44,0	2,5
Після модифікування								
БО2	2,0	30	130	60,6	31	-10,0	70,6	4,5
			170	54,6	34	-11,0	65,6	5,0
БО3		30	130	60,2	27	-10,0	70,2	4,0
			170	52,4	32	-5,0	57,4	4,5
БО4		60	130	54,2	49	-9,0	63,2	5,0
			170	51,0	50	-9,5	60,5	5,0
Г1		30	130	47,2	98	-19,5	66,7	3,0
			170	44,6	105	-17,0	61,6	3,5
		120	130	46,4	100	-18,5	64,9	3,5

Встановлено, що за 130 °С одержано бітумні матеріали із усіх видів сировини, що характеризуються вищими значеннями ТР, у порівнянні із 170 °С (табл. 5.1): ТР для БО2 за 130 – 60,6, а за 170 – 54,6; БО3 130 – 60,2, 170 – 52,4; БО4 130 – 54,2, 170 – 51,0; Г1 130 – 47,2, 170 – 44,6. Також із одержаних результатів можна зробити висновок, що різниця між ТР для різних зразків вихідної сировини є неоднаковою, для БО3 та БО4 вона є досить великою, 6,0 та 7,8 °С, відповідно. Для зразків БО4 та Г1 різниця ТР є порівняно невеликою, а саме 3,2 та 2,6 °С. Ці результати вказують на те, що хімізм процесу модифікування нафтових залишків залежить також від складу вихідної сировини. За 170 °С при модифікуванні усіх зразків нафтових залишків спостерігалось активне спінювання, яке закінчувалося через 15-20 хв. з моменту введення МА у суміш. Керуючись вищенаведеними фактами, на нашу думку, зміна хімізму в залежності від температури проходить за наступною схемою:



Більш детально вплив температури на хімізм модифікування нафтових залишків МА буде описано при вивченні впливу температури.

Також слід відзначити, що внаслідок хімічного модифікування гудрону (Г1; нафтова фракція > 500 °C) можна одержати продукт, що за основними експлуатаційними властивостями відповідає бітуму 70/100 (табл. 5.1). Тобто дана технологія дозволяє використовувати як сировину – залишки від вакуумної дистиляції нафтової сировини. Це може усунути на нафтопереробних заводах із ланцюга одержання бітумних матеріалів такі енергозатратні процеси, як окиснення та глибоку вакуумну дистиляцію нафтових залишків.

Якщо порівнювати зразки окиснених бітумів (БО2, БО3 та БО4) між собою, то найкраще взаємодіють із МА БО2 та БО3. Тому, саме ці зразки окиснених бітумів використовували при вивченні впливу технологічних параметрів на процес.

Також слід відзначити, що бітумні матеріали, одержані внаслідок модифікування, характеризуються набагато кращими адгезійними властивостями з традиційними кислими мінеральними наповнювачами АБ у порівнянні із вихідними зразками. Наприклад, зчеплюваність гудрону із поверхнею щебеню зростає із 2,5 до 3,5 балів.

Надалі вивчали вплив технологічних параметрів процесу модифікування окисненого бітуму МА, а саме кількість модифікатора, тривалість та температуру.

5.1.2 Вплив технологічних параметрів на процес хімічного модифікування бітумів малеїновим ангідридом

5.1.2.1 Вплив кількості малеїнового ангідриду на процес хімічного модифікування бітумів

Вплив кількості МА на основні фізико-механічні властивості одержаних в процесі модифікування продуктів подано в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих різною кількістю МА

Вміст МА, % мас. на БОЗ	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	Температура крихкості за Фраасом (ТК), °С	Інтервал пластичності (ІП), °С	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів
–	46,0	71	-10,0	56,0	2,5
1,0	49,2	44	-11,0	60,0	3,5
2,0	52,2	34	-8,5	60,5	4,5
3,0	52,4	30	-7,0	59,0	4,0
4,0	53,2	31	-6,0	59,0	4,5
5,0	54,4	29	-6,5	60,5	4,5

Фіксовані технологічні параметри модифікування: 150 °С; 60 хв.

Введення МА до 2,0 % мас. у окиснений бітум (БОЗ) збільшує ТР одержаного модифікованого бітуму (до 52,2 °С), при подальшому збільшенні кількості МА ТР одержаних бітумних матеріалів практично не змінюється. Ідентична залежність спостерігається і з іншим важливим експлуатаційним показником для дорожніх бітумів – зчеплюваністю з поверхнею щебеню. Зчеплюваність з поверхнею кислого щебеню (Щ1) зростає із 2,5 до 4,5 балів при додаванні МА до 2 % мас. Значення зчеплюваності з поверхнею щебеню (4,5 бали) відповідає вимогам до бітумів модифікованих адгезійними добавками. Тобто керуючись одержаними результатами в подальшому у окиснені бітуми, модифіковані МА, не потрібно буде водити

високовартісні адгезиви. Отже, оптимальною кількістю МА для модифікування окиснених бітумів слід вважати – 2 % мас на бітум.

5.1.2.2 Вплив тривалості на процес хімічного модифікування бітумів малеїновим ангідридом

Вплив тривалості процесу модифікування на основні фізико-механічні властивості БОМА подано у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Фізико-механічні властивості БОМА одержаних за різної тривалості процесу модифікування

Тривалість модифікування, хв.	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	Температура крижкості за Фраасом (ТК), °С	Інтервал пластичності (ІП), °С	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів
–	46,0	71	-10,0	56	2,5
15	50,0	40	-10,5	60,5	4,5
30	53,4	35	-9,0	62,0	4,0
60	52,2	34	-8,5	60,5	4,5
120	50,6	37	-5,5	55,5	4,5
180	51,2	35	-4,0	54,0	4,5

Фіксовані технологічні параметри модифікування: 2,0 % мас. МА на БО3; 150 °С.

Керуючись ТР, процес модифікування за 150 °С окисненого бітуму МА доцільно проводити – 30 хв., оскільки подальше збільшення тривалості не призводить до збільшення ТР, а навіть зменшується. Також збільшення тривалості модифікування понад 30 хв. погіршує ТК. Зменшення ТР та збільшення ТК приводить до зменшення ІП. Отже підсумовуючи, оптимальною тривалістю модифікування окисненого бітуму слід вважати – 30 хв.

5.1.2.3 Вплив температури на процес хімічного модифікування бітумів малеїновим ангідридом

Вплив температури процесу модифікування на основні фізико-механічні властивості БОМА подано у таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – Фізико-механічні властивості БОМА одержаних за різної температури

Температура модифікування, °С	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	Температура крихкості за Фраасом (ТК), °С	Інтервал пластичності (ІП), °С	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів
–	46,0	71	-10,0	56	2,5
110	59,4	35	-10,5	69,9	4,0
130	60,2	27	-10,0	70,2	4,0
150	53,4	35	-9,0	62,0	4,0
170	52,4	32	-5,0	57,4	4,5
190	55,6	33	-4,5	59,5	4,5

Фіксовані технологічні параметри модифікування: 2,0 % мас. МА на БОЗ; 30 хв.

Як уже було сказано, з поміж усіх технологічних параметрів найбільше впливає температура процесу. При низьких температурах модифікування (110-130 °С) спостерігається значне зростання ТР – до 60,2 °С (табл. 5.4). За вищих температур модифікування (150-190 °С) одержуються бітумні матеріали із значно меншою теплостійкістю (ТР – 52,4-55,6 °С; табл. 5.4). Це вказує на те, що взаємодія МА із складовими компонентами окисненого бітуму (БОЗ) за нижчих температур модифікування (110-130 °С) проходить за іншим хімізмом, в порівнянні із вищими температурами (150-190 °С).

Для встановлення хімізму процесу модифікування бітуму МА проводили FTIR-спектральні дослідження для вихідного окисненого бітуму (БОЗ) та трьох зразків бітумів, які одержані за різних температур модифікування (130, 150 та 170 °С). Технологічні параметри процесу одержання та основні експлуатаційні характеристики цих зразків подано у табл. 5.4. FTIR-спектри БОЗ та БОЗ модифікованого 2,0 % мас. МА за 130 (БОМА-130-1), 150 (БОМА-150) та 170 °С

(БОМА-170-1) подано на рис. 5.2. Ідентифікацію смуг поглинання на FTIR-спектрах проводили із використанням літературних джерел (Bettahar et al., 2021 Li et al., 2016; Nandiyanto et al., 2019; Tucureanu et al., 2016).

В структурі БОЗ смуга за 1603 cm^{-1} вказує на присутність бензольних кілець. Бензольні кільця знаходяться не у вільному стані, а заміщені різноманітними метиленовими групами ($-\text{CH}_2-$), про що свідчать смуги коливання за 1456 , 1306 , 1030 , 865 , 810 , 795 , 745 та 721 cm^{-1} . В структурі бітуму також знайдені вільні $-\text{CH}_3$ групи за 1376 cm^{-1} .

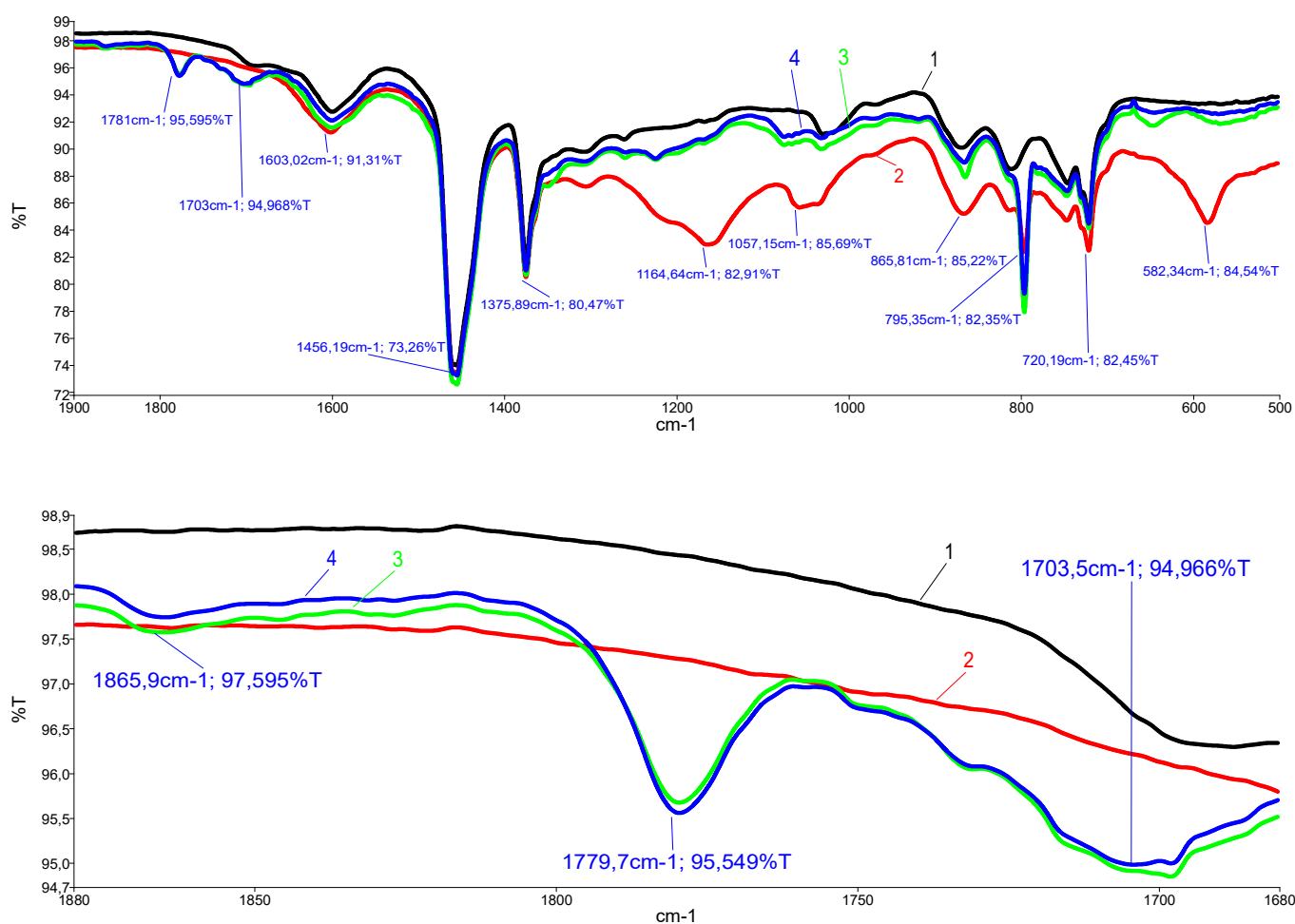


Рисунок 5.2 – FTIR-спектри: 1 – БОЗ; 2 – БОМА-130-1; 3 – БОМА-150; 4 – БОМА-170-1

При модифікуванні окисненого бітуму (БОЗ) МА за $130\text{ }^\circ\text{C}$ (БОМА-130-1), в FTIR-спектрі такого продукту знайдена смуга поглинання за 1603 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням бензольного кільця та заміщеним бензольним кільцям за 1030 ,

865, 810, 795, 745 та 721 cm^{-1} . Метиленові групи ($\nu -\text{CH}_2-$) підтверджені присутністю смуг поглинання за 1456 та 1306 cm^{-1} . Вільна $-\text{CH}_3$ група, яка зв'язана з бензольними кільцями, доказана валентними коливаннями за 1376 cm^{-1} . Поряд з тим, на відміну від FTIR-спектру БОЗ, в спектрі БОМА-130-1 знайдені смуги поглинання за 1164, 1057 та 582 cm^{-1} . Такі смуги поглинання можуть бути віднесені до МА (1164 cm^{-1}), валентних коливань карбонільної групи в МА (1062 cm^{-1}) та подвійного зв'язку в такому ангідриді (583 cm^{-1}). Це вказує на те, що за температури модифікування 130 $^{\circ}\text{C}$ окисненого бітуму (БОЗ) не відбувається приєднання молекул МА до молекул окисненого бітуму за реакцією Дільса-Альдера (рівняння реакції 1.1; рис. 5.3). МА в такій суміші знаходиться у вільному стані. Тому, на нашу думку, за нижчих температур модифікування (110-130 $^{\circ}\text{C}$) збільшення температури розм'якшення до 60,2 $^{\circ}\text{C}$ (табл. 5.4) спричиняє утворення π - π комплексів (рівняння 1.2; рис. 5.3).

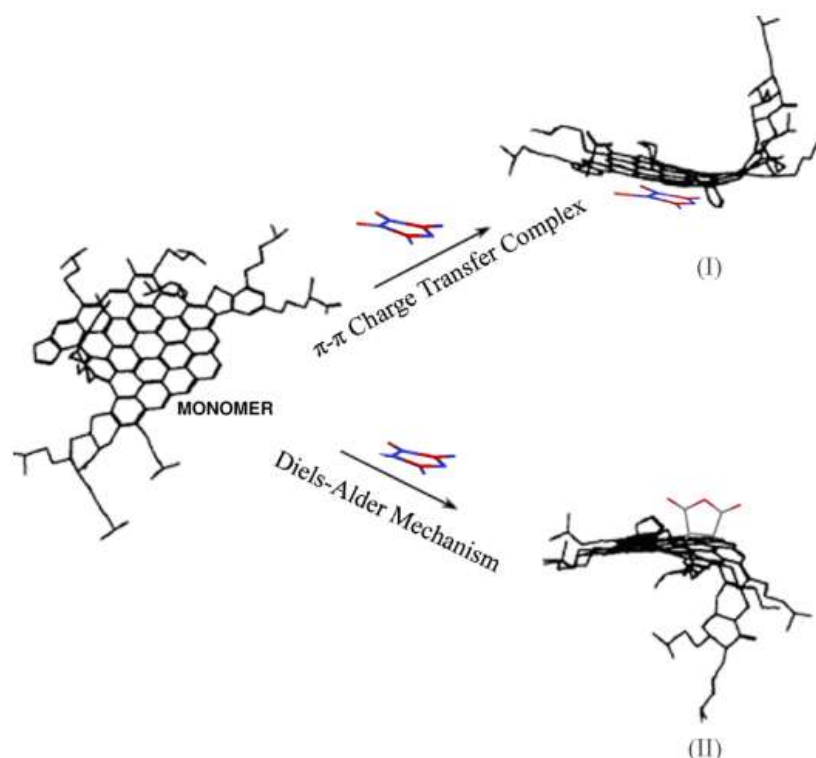


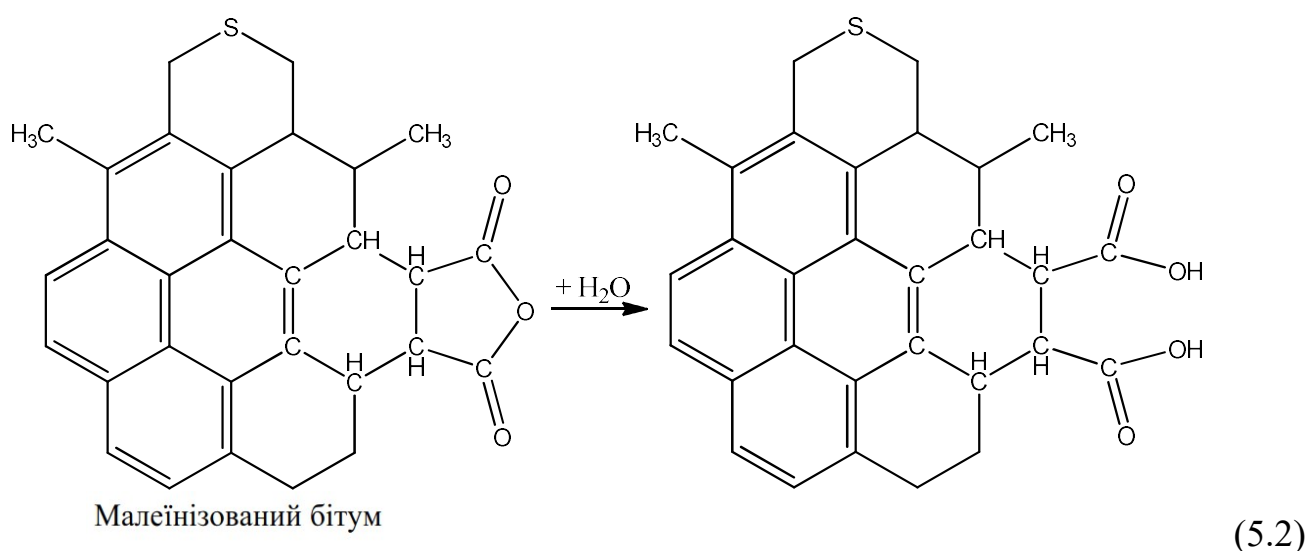
Рисунок 5.3 – Просторова модель хімізму процесу модифікування бітумів МА (Kang et al., 2010): I – утворення π - π комплексів; II – за реакцією Дільса-Альдера

У випадку модифікування бітуму МА за температури 150 (БОМА-150) або 170 $^{\circ}\text{C}$ (БОМА-170-1), крім вищеназваних смуг поглинання, які відносяться до

бензольного кільця, заміщених бензольних кілець, метиленових та метильних груп, відсутня смуга поглинання за 582 см^{-1} . Це вказує на те, що за вищевказаних температур має місце приєднання молекул МА до бітуму та руйнування утворених π - π комплексів. На присутність фрагментів МА в структурі бітуму вказує смуга поглинання за 1057 см^{-1} , яка може бути віднесена до валентних коливань карбонільної групи у приєднаному до бітуму фрагменті МА. Це підтверджує, що хімічна взаємодія молекул МА відбувається за температур $150\text{ }^\circ\text{C}$ і вище.

Також відомо, що кополімери за участю МА (Бітум-МА) демонструють типові смуги ангідридних груп приблизно за $1770\text{-}1850\text{ см}^{-1}$, що пояснюється симетричним та асиметричним розтягуванням $\text{C}=\text{O}$ зв'язку (Bettahar et al., 2021). У спектрі БОЗ та БОМА-130-1 ці смуги відсутні (рис. 5.2), це ще раз доводить, що за $130\text{ }^\circ\text{C}$ бітум не взаємодіє із МА.

Відомо, що МА є гігроскопічний тобто здатний поглинати воду і ця вода може вступати в хімічні перетворення, які відбуваються у процесі модифікування. Розкриття ангідридного кільця та утворення карбоксильних груп за температур 150 (БОМА-150) та $170\text{ }^\circ\text{C}$ (БОМА-170-1), внаслідок гідролізу за рівнянням реакції 5.2, підтверджено характерною смугою поглинання близько 1780 см^{-1} (рис. 5.2).



Не розкриття ангідридного кільця МА підтверджено смугою поглинання близько 1865 см^{-1} (рис. 5.2). Тобто в процесі модифікування проходить часткове розкриття

ангідридного кільця МА приєднаного до бітуму, що пов'язано, на нашу думку, із нестачею води для повного гідролізу ангідридного кільця.

Для порівняння теплостійкості структури модифікованих бітумів, які одержані при модифікуванні за 130 (БОМА-130-1) та 170 °С (БОМА-170-1) проводили прогрівання даних зразків у тонкій плівці за методом RTFOT (ДСТУ Б EN 12607-1:2015). Температура прогрівання методом RTFOT становила 163 °С. Характеристики бітумів до та після моделювання процесу технологічного старіння за методом RTFOT подано у табл. 5.5.

Таблиця 5.5 – Моделювання процесів технологічного старіння методом RTFOT для БОЗ, БОМА-130-1 та БОМА-170-1

Показник	До RTFOT			Після RTFOT		
	БОЗ	БОМА-130-1	БОМА-170	БОЗ/RTFOT	БОМА-130-1/RTFOT	БОМА-170-1/RTFOT
Зміна маси, % мас.	–	–	–	0,03	0,23	0,55
Температура розм'якшення (TR) після RTFOT, °С	46,0	60,2	52,4	52,2	51,4	55,2
Пенетрація за 25 °С (П25) після RTFOT, дмм	71	27	32	55	38	35
Зміна температури розм'якшення (ΔTR), °С	–	–	–	6,2	мінус 8,8	2,8
Залишкова пенетрація, %	–	–	–	77,5	140,7	109,4

З даних наведених у табл. 5.5 видно, що для зразка БОМА-130-1, який одержаний при модифікуванні МА окисненого бітуму (БОЗ) за нижчої температури – 130 °С, в процесі прогрівання за 163 °С (методом RTFOT) спостерігається його аномальна поведінка – відбувається зменшення теплостійкості (температура розм'якшення зменшується на 8,8 °С). Для порівняння для зразків БОЗ і БОМА-170-1 температура розм'якшення збільшується на 6,2 та 2,8 °С, відповідно. Оскільки температура

прогрівання методом RTFOT (163 °C) значно вища за температуру одержання БОМА-130-1 (130 °C), в процесі прогрівання відбувається руйнування структури (π - π комплексів) із значним зменшенням теплостійкості даного зразка.

Отже, збільшення температури призводить до безповоротної деструкції утвореної структури (π - π комплексів) і інтенсифікації взаємодії МА із бітумом за реакцією Дільса-Альдера.

Також слід врахувати те, що в подальшому для приготування АБС ця температура також не повинна бути більшою 130 °C, що досить проблематично, оскільки більшість технологій приготування АБС проходить за значно вищих температур. Отже, вибір температури процесу модифікування бітумів МА досить складний і вимагає ґрунтовного підходу.

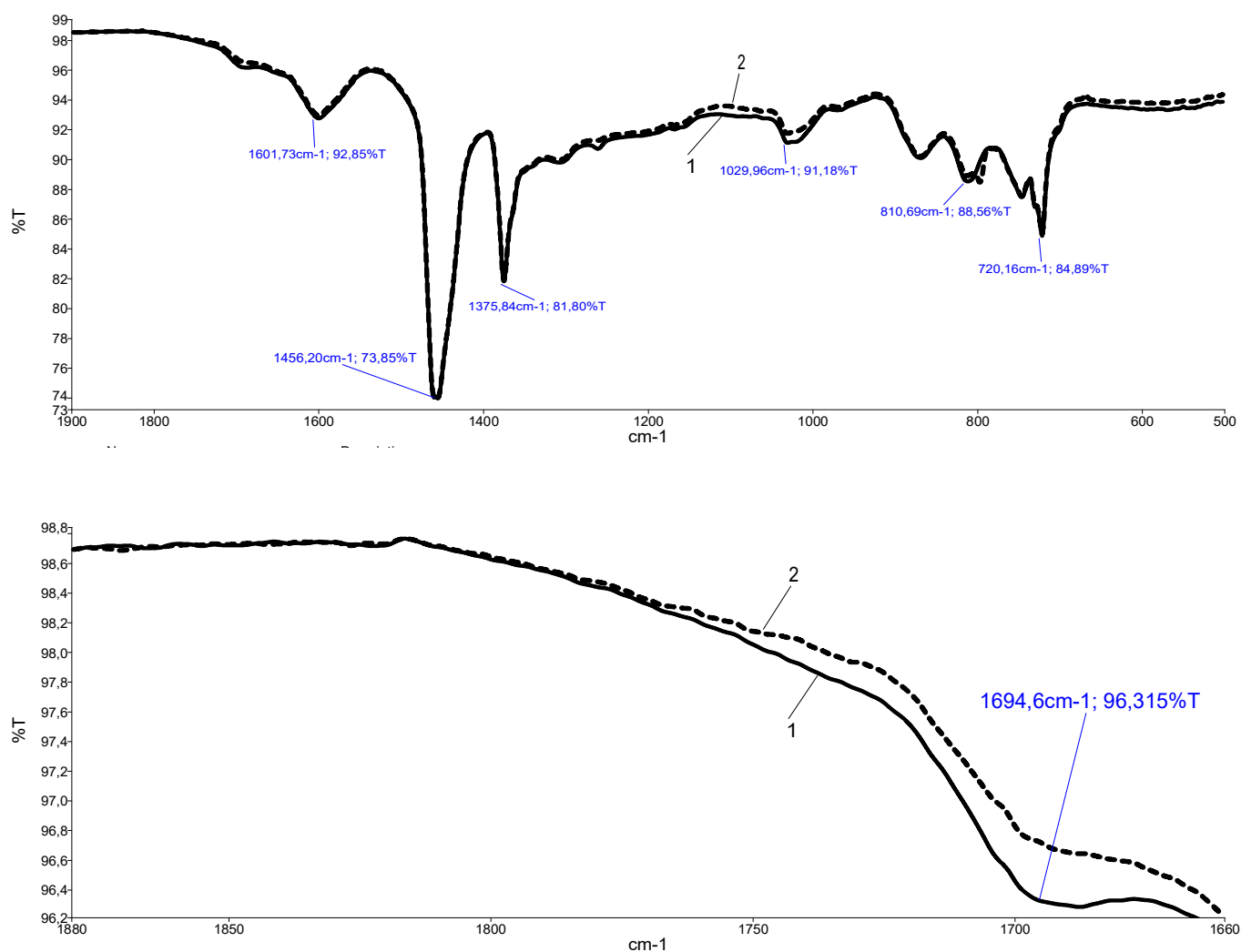


Рисунок 5.4 – FTIR-спектри: 1 – БОЗ; 2 – БОЗ/RTFOT

Також для підтвердження теплостійкості структури БОМА за різних температур модифікування порівнювали FTIR-спектри до та після процесу прогрівання бітумних матеріалів за 163 °С методом RTFOT (БОЗ – рис. 5.4, БОМА-130-1 – рис. 5.5 та БОМА-170-1 – рис. 5.6).

Аналіз рис. 5.4 вказує на те, що прогрівання окисненого бітуму (БОЗ) за 163 °С практично не впливає на структуру бітуму, оскільки FTIR-спектри суттєво не змінюються. Валентні коливання за 1602 cm^{-1} та 1456 cm^{-1} вказують на те, що в бітумі містяться ароматичні кільця. Такі кільця є 1,2,4-заміщеними (868 cm^{-1}), 1-3-заміщеними (811 cm^{-1}) та монозаміщеними (745 та 720 cm^{-1}). Ароматичні кільця з'єднані між собою $-\text{CH}_2-$ групами, на що вказує присутність в спектрі смуг за 1375 cm^{-1} .

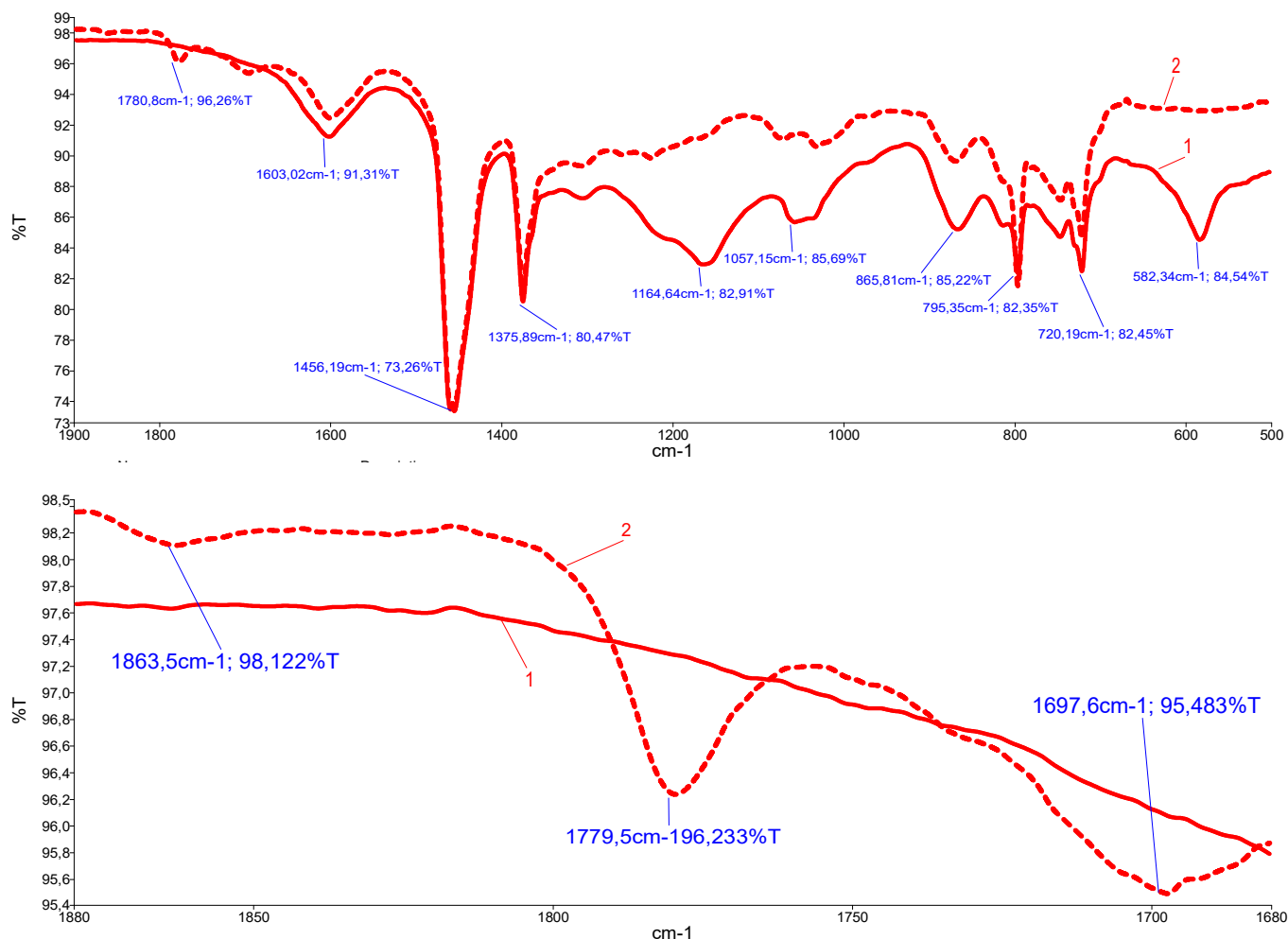


Рисунок 5.5 – FTIR-спектри: 1 – БОМА-130-1; 2 – БОМА-130-1/RTFOT

Аналіз FTIR-спектрів БОМА-130-1 (одержаного за 130 °С) до та після прогрівання методом RTFOT за 163 °С показує їх суттєву відмінність (рис. 5.5). Оскільки збільшення температури суміші приводить до взаємодії МА, що міститься в суміші у вільному стані, з молекулами окисненого бітуму (БОЗ). Про це свідчить відсутність у спектрі смуги поглинання за 1165 cm^{-1} , що може бути віднесена до вільного МА, та смуги поглинання за 582 cm^{-1} , яка характеризує подвійний зв'язок в МА. Одночасно в спектрі БОМА-130-1/RTFOT появляється смуга поглинання за 1780 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням карбонільної групи в приєднаному до бітуму МА. Поряд з цим, за умов досліду можливе часткове окиснення молекул бітуму до кислотних груп, на що вказує присутність в спектрі БОМА-130-1/RTFOT смуги поглинання близько 1700 cm^{-1} , яка може бути віднесена до валентних коливань в кислотах.

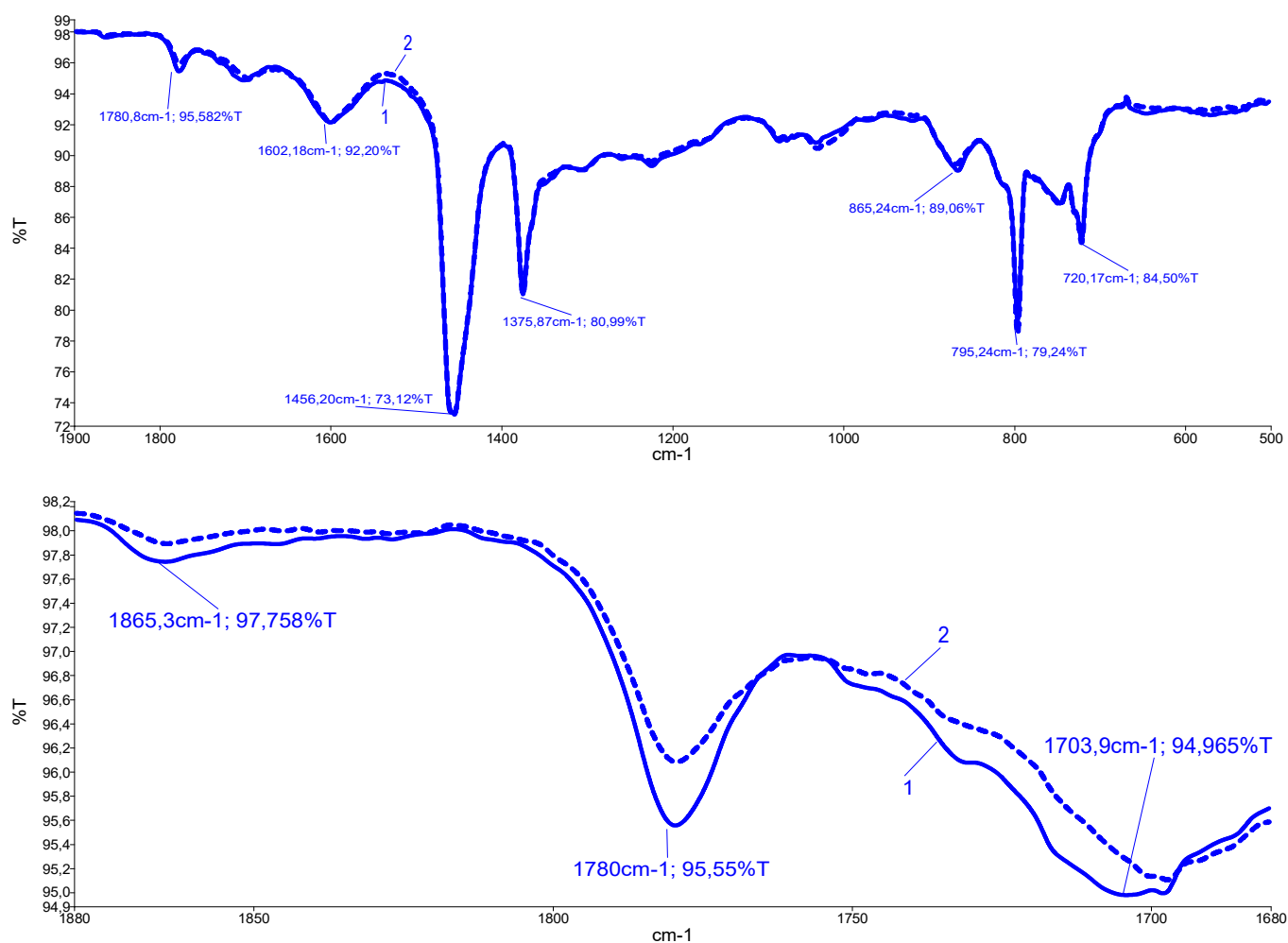


Рисунок 5.6 – FTIR-спектри: 1 – БОМА-170-1; 2 – БОМА-170-1/RTFOT

FTIR-спектри БОМА-170-1 до та після прогрівання за 163 °С методом RTFOT (рис. 5.6) та БОМА-130-1/RTFOT (рис. 5.5) практично однакові. Це вказує на стабільність хімічної структури продуктів, що також підтверджує стабільність БОМА-170-1 до технологічного старіння (табл. 5.5). Зменшення інтенсивності після прогрівання методом RTFOT смуги поглинання за 1780 см⁻¹ (характеризує карбоксильну групу у розірваному кільці МА) і збільшення смуги поглинання за 1865 см⁻¹ (характеризує не розірване кільце МА) про проходження реакції 5.1 у зворотному напрямку із виділенням води.

Також показано різну реологічну поведінку БО4 і БОМА отриманих за 130 та 170 °С (рис. 5.7-5.9). Для визначення динамічної в'язкості за 60, 70 та 80 °С використовували БО4, БОМА-130-2 та БОМА-170-2, технологічні параметри одержання та їх характеристика подані у табл. 5.6. Для одержання зразків БОМА-130-2 та БОМА-170-2 використовувалася інша сировина (БО4) у порівнянні з попередніми дослідженнями.

Таблиця 5.6 – Фізико-механічні властивості БО4, БОМА-130-2 та БОМА-170-2

Зразок	Температура, °С	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	Температура крихкості за Фраасом (ТК), °С
БО4	–	46,0	89	-13,5
БОМА-130-2 (одержаний за 130 °С)	130	54,2	49	-9,0
БОМА-170-2 (одержаний за 170 °С)	170	51,0	50	-9,5

Інші технологічні параметри модифікування: 2,0 % мас. МА на БО4; 60 хв.

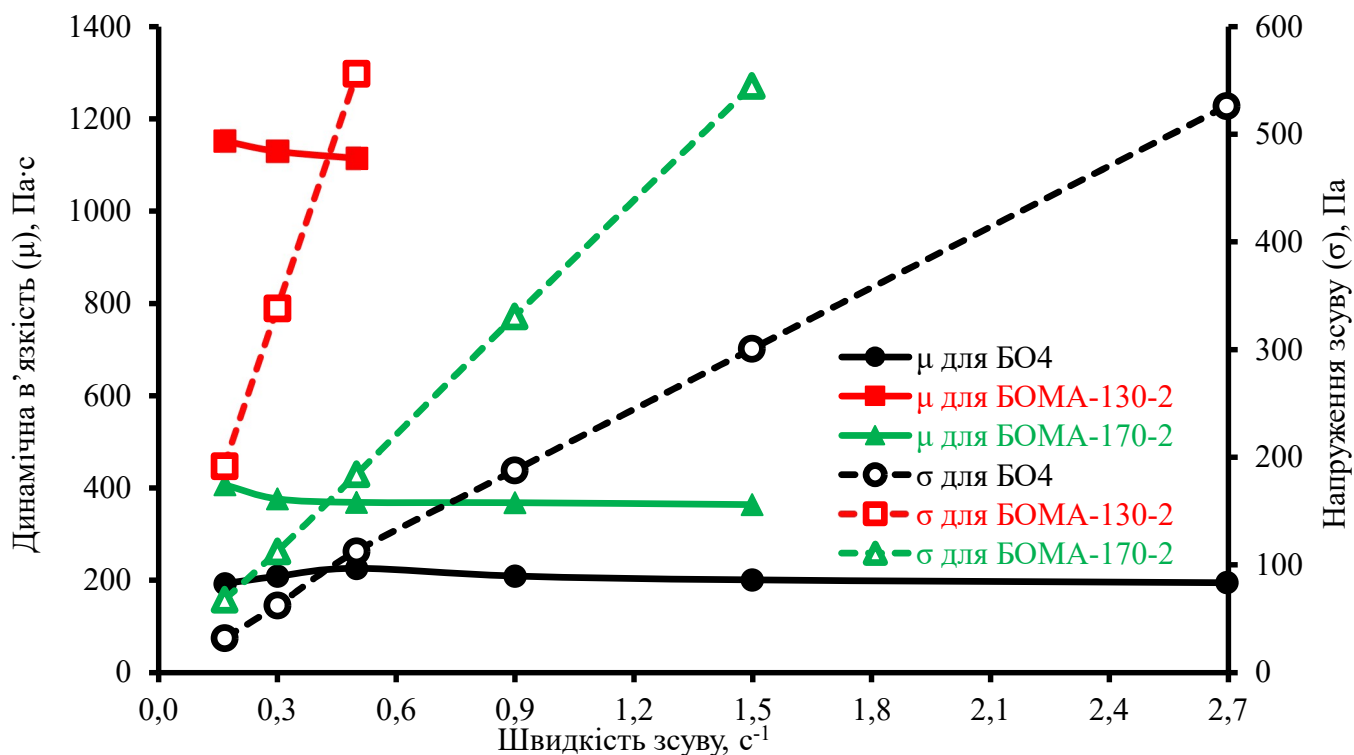


Рисунок 5.7 – Залежність динамічної в'язкості (μ) та напруження зсуву (σ) від швидкості зсуву за 60 °С для БО4, БОМА-130-2 та БОМА-170-2

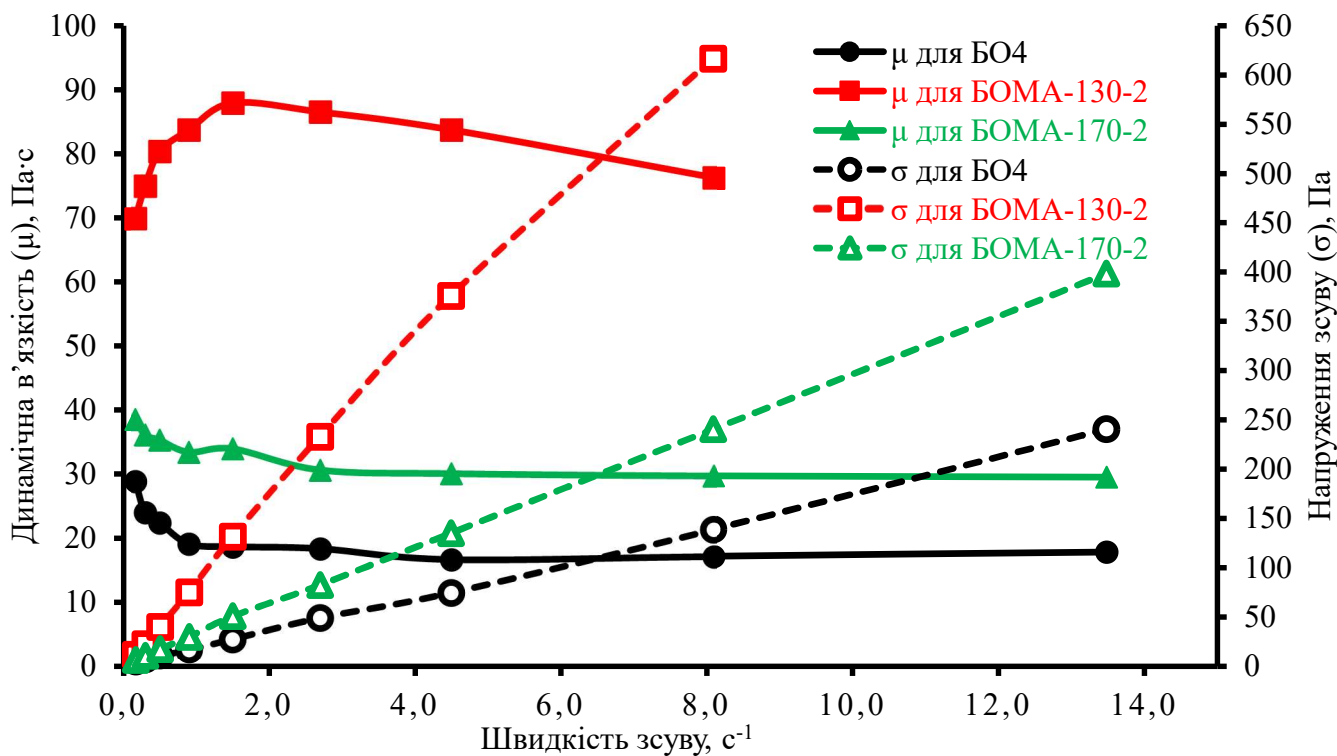


Рисунок 5.8 – Залежність динамічної в'язкості (μ) та напруження зсуву (σ) від швидкості зсуву за 80 °С для БО4, БОМА-130-2 та БОМА-170-2

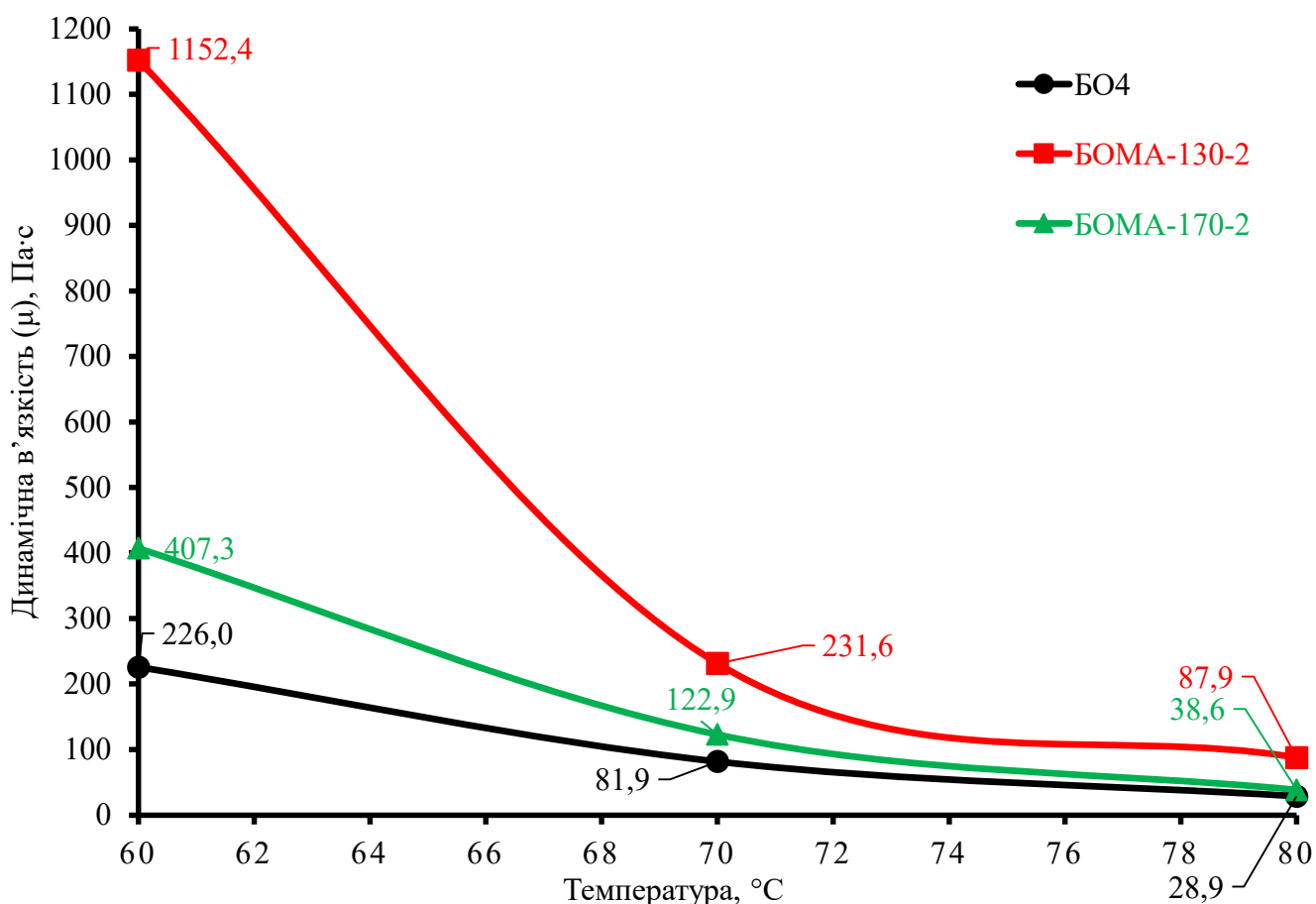


Рисунок 5.9 – Вплив температури (у інтервалі 60-80 °C) на динамічну в'язкість (μ) для БО4, БОМА-130-2 та БОМА-170-2

Модифікування окиснених бітумів МА дозволяє збільшити динамічну в'язкість одержаних продуктів. Причому отримані результати ідентичні впливу температури модифікування на теплостійкість (ТР) одержаних бітумних матеріалів. Динамічна в'язкість за 60 °C для БОМА-130-2 одержаного за 130 °C набагато більша ніж БОМА-170-2 та особливо БО4. Тобто утворення π - π комплексів, яке домінує за невисоких температур модифікування (130 °C) дозволяє отримати набагато більш в'язку неньютонівську структуру БОМА-130-2, у порівнянні із структурою БОМА-170-2, утворення якої відбувається внаслідок уже хімічної взаємодії бітуму та МА (реакція Дільса-Альдера).

5.1.3 Оптимізація експериментальних досліджень процесу хімічного модифікування бітуму малеїновим ангідридом

Вищеописані дослідження виконувалися зміною одного технологічного параметру процесу при фіксованих інших і дозволяють встановити лише тенденцію впливу технологічних параметрів на процес модифікування, проте не показують точних оптимальних їх значень, за яких варто проводити процес.

Тому, для встановлення оптимальних значень технологічних параметрів модифікування, вирішено розробити експериментально-статистичну модель (ЕСМ), яка описує залежність основних функцій відклику від технологічних параметрів. На основі ЕСМ можна прогнозувати оптимальні значення технологічних параметрів процесу модифікування.

Для розроблення ЕСМ процесу модифікування, а також перевірку її адекватності з наступним пошуком оптимальних значень основних технологічних параметрів процесу, було вибрано наступні інтервали їх зміни:

- 1) кількість МА (X_1) – 1,0-5,0 % мас. на бітум;
- 2) тривалість модифікування (X_2) – 15-180 хв.;
- 3) температура модифікування (X_3) – 110-190 °С.

Під час опису ЕСМ процесу модифікування використовували наступні позначення функцій відклику:

- 1) Y_1 – пенетрація за 25 °С (П25), дмм;
- 2) Y_2 – температура розм'якшення (ТР), °С.

З метою побудови рівнянь залежності $Y_1 = f(X_1, X_2, X_3)$ та $Y_2 = f(X_1, X_2, X_3)$ відповідно, рівняння 5.1 та 5.2, використано пакет прикладних програм STATISTICA та практичні дані, що подані у табл. 5.7.

$$Y_1 = 1,219648 + 1,710750 \cdot X_1^2 + 0,000393 \cdot X_2^2 - 0,000717 \cdot X_3^2 + 0,010535 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,122575 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,000669 \cdot X_2 \cdot X_3 + 4,864917 \cdot X_1 + 0,008552 \cdot X_2 + 0,479003 \cdot X_3 \quad (5.1)$$

$$Y_2 = 25,05337 - 0,348254 \cdot X_1^2 + 0,000034 \cdot X_2^2 + 0,002713 \cdot X_3^2 - 0,002645 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,331093 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,000617 \cdot X_2 \cdot X_3 + 52,54645 \cdot X_1 - 0,108188 \cdot X_2 - 0,248284 \cdot X_3 \quad (5.2)$$

Використовуючи вищенаведені рівняння та підставляючи у них значення X_1, X_2 та X_3 , для кожного експериментального дослідження знаходили прогнозовані значення функцій відклику (Y_i^{reg}) та відносні похибки ЕСМ (ε_1 для Y_1 та ε_2 для Y_2), які також наведено у табл. 5.7. Далі проводили перевірку адекватності моделей, використовуючи регресійні функції відклику.

Таблиця 5.7 – Експериментальні дані, розрахункові значення функцій відклику та відносні похибки

№ з/п	Кількість МА (X_1), % мас. на сировину	Тривалість модифікування (X_2), хв.	Температура модифікування (X_3), °C	Пенетрація за 25 °C (П25), дмм		Температура розм'якшення (ТР), °C		Відносні похибки	
				Y_1	Y_1^{reg}	Y_2	Y_2^{reg}	ε_1	ε_2
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	1	60	150	44	41,68089	49	50,41002	0,0527	0,0288
2.	2	60	150	34	33,92389	52	52,08907	0,0022	0,0017
3.	3	60	150	30	29,5884	52	53,07162	0,0137	0,0206
4.	4	60	150	31	28,67441	53	53,35766	0,0750	0,0067
5.	5	60	150	29	31,18192	54	52,94719	0,0752	0,0195
6.	2	15	150	40	35,77672	50	52,91571	0,1056	0,0583
7.	2	30	150	35	34,98207	53	52,62496	0,0005	0,0071
8.	2	120	150	37	33,932	50	51,19976	0,0829	0,0240
9.	2	180	150	35	36,77272	51	50,5537	0,0506	0,0088
10.	2	30	110	35	33,88232	59	60,08964	0,0319	0,0185

Продовження таблиці 5.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11.	2	60	110	36	33,62657	57	58,81316	0,0659	0,0318
12.	2	120	110	36	35,23951	56	56,44266	0,0211	0,0079
13.	2	15	130	37	35,31285	56	55,74806	0,0456	0,0045
14.	2	30	130	27	34,71881	60	55,27216	0,2859	0,0788
15.	2	60	130	29	34,06184	57	54,36598	0,1745	0,0462
16.	2	120	130	34	34,87237	54	52,73607	0,0257	0,0234
17.	2	30	170	32	34,67211	52	52,14802	0,0835	0,0028
18.	2	60	170	34	33,21272	52	51,98244	0,0232	0,0003
19.	2	30	190	33	33,78892	55	53,84136	0,0239	0,0211
20.	4	30	150	31	29,10046	53	54,05222	0,0613	0,0199
21.	4	120	150	29	29,94676	52	52,15098	0,0326	0,0029
22.	4	180	150	35	34,05173	51	51,18757	0,0271	0,0037
Середні відносні похибки апроксимації ($\bar{\epsilon}$)								0,0619	0,0199

При перевірці адекватності рівняння 5.1 та 5.2 встановлено наступні закономірності.

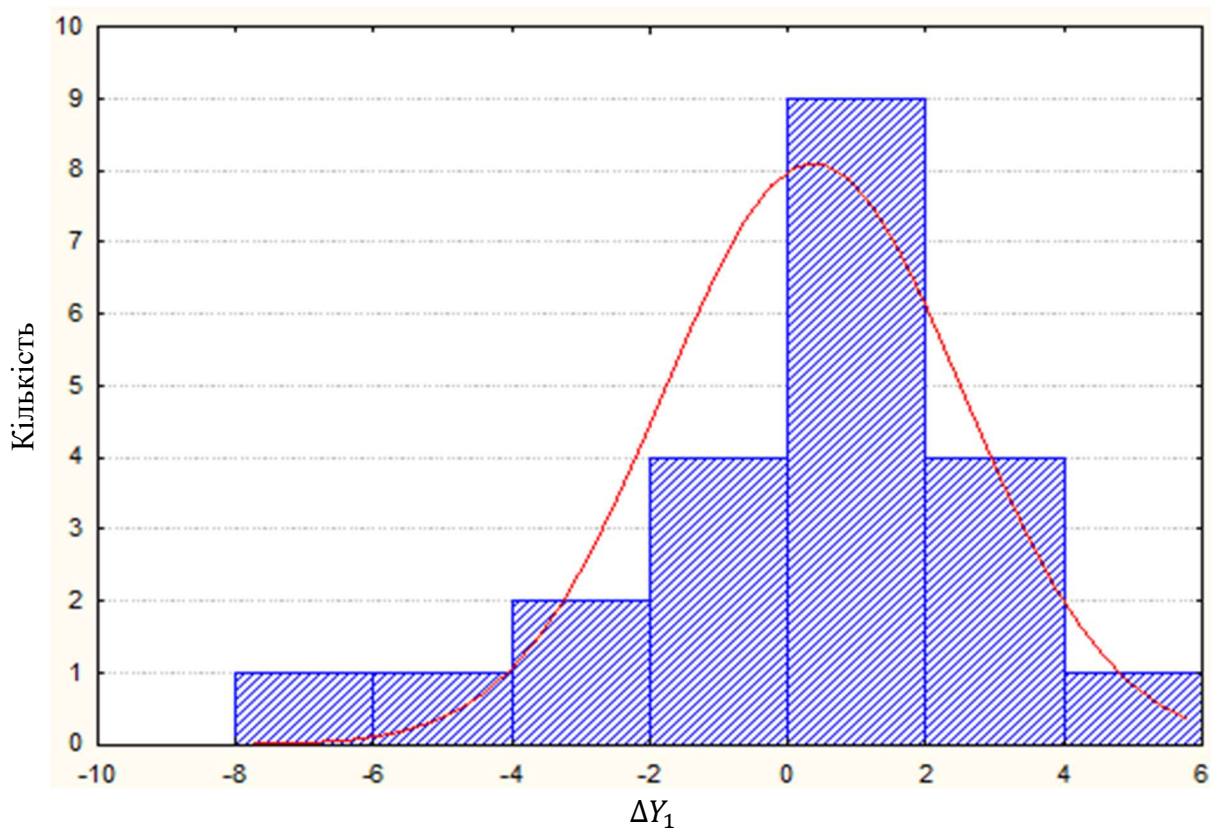
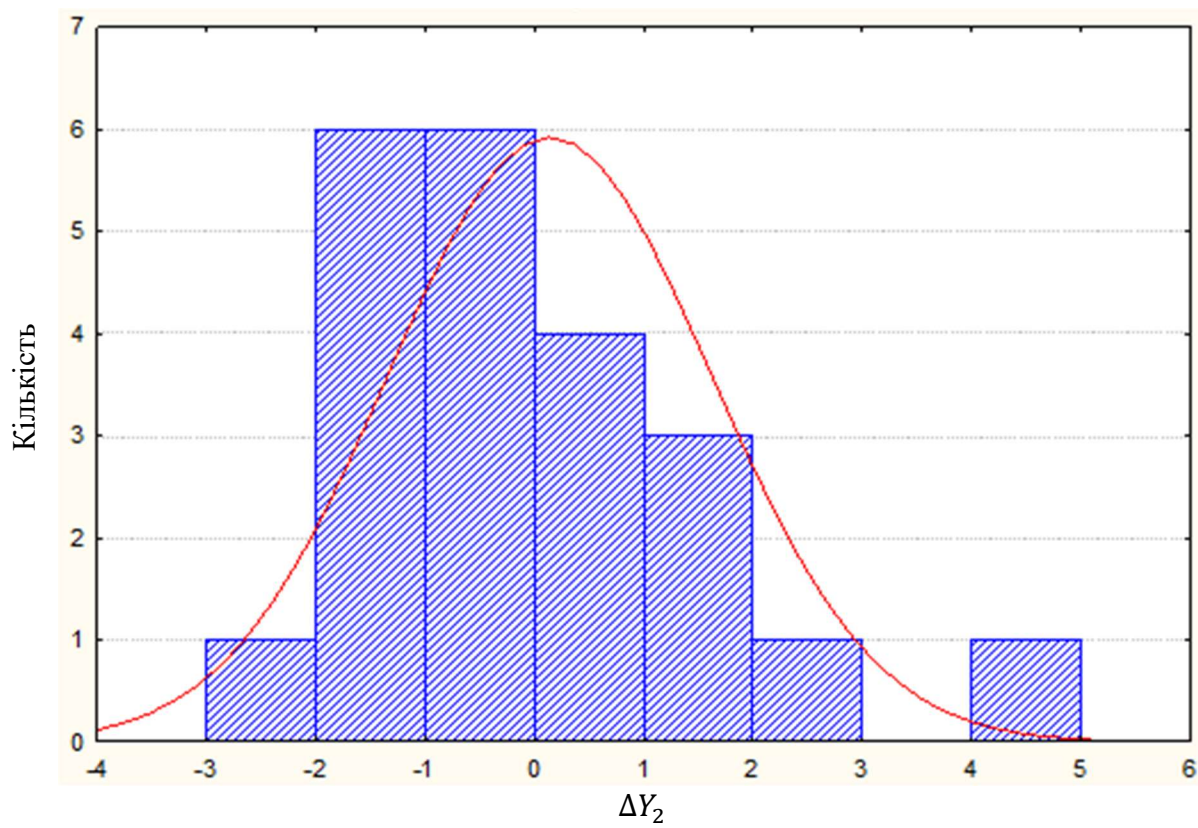
Основна частка залишків ($\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{reg} - Y_{ij}$), зображених на гістограмах (рис. 5.10 та 5.11) і пробіт-графіках (рис. 5.12 та 5.13), зосереджена навколо нуля, що вказує на першу обов'язкову ознаку адекватності одержаних рівнянь.

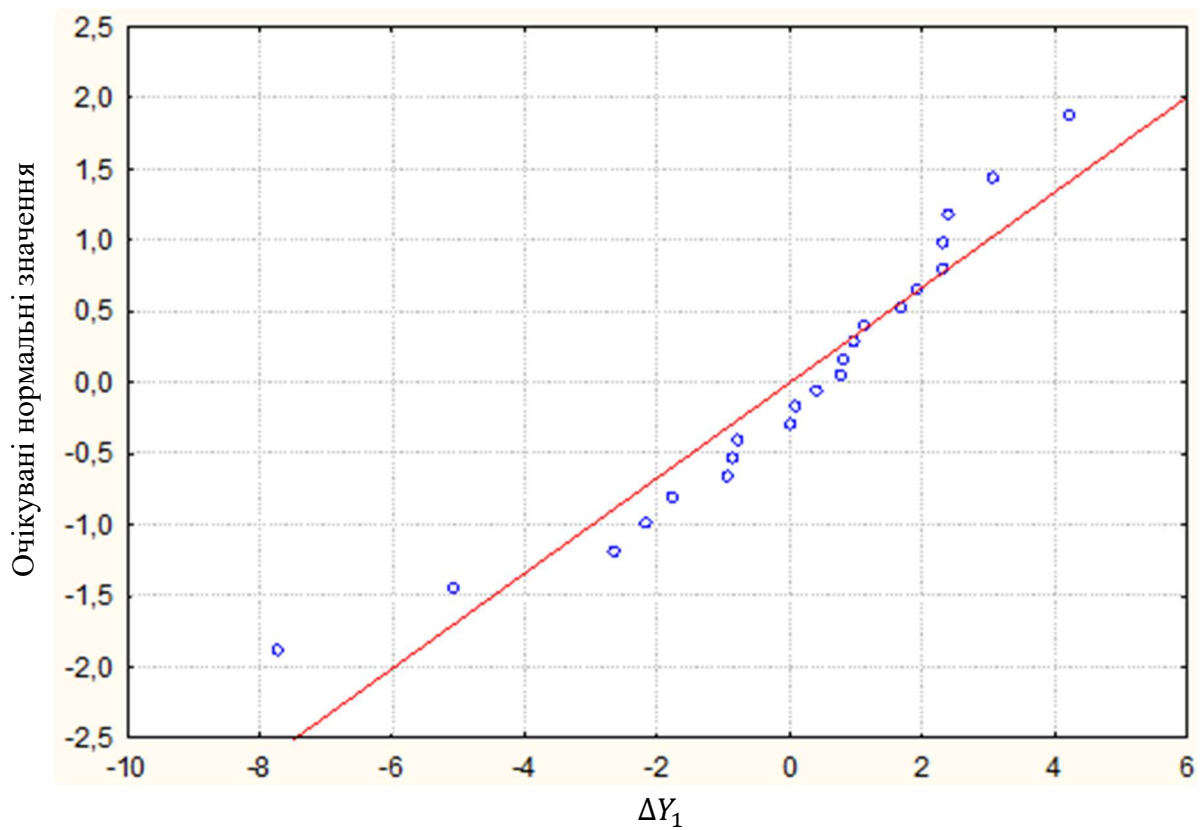
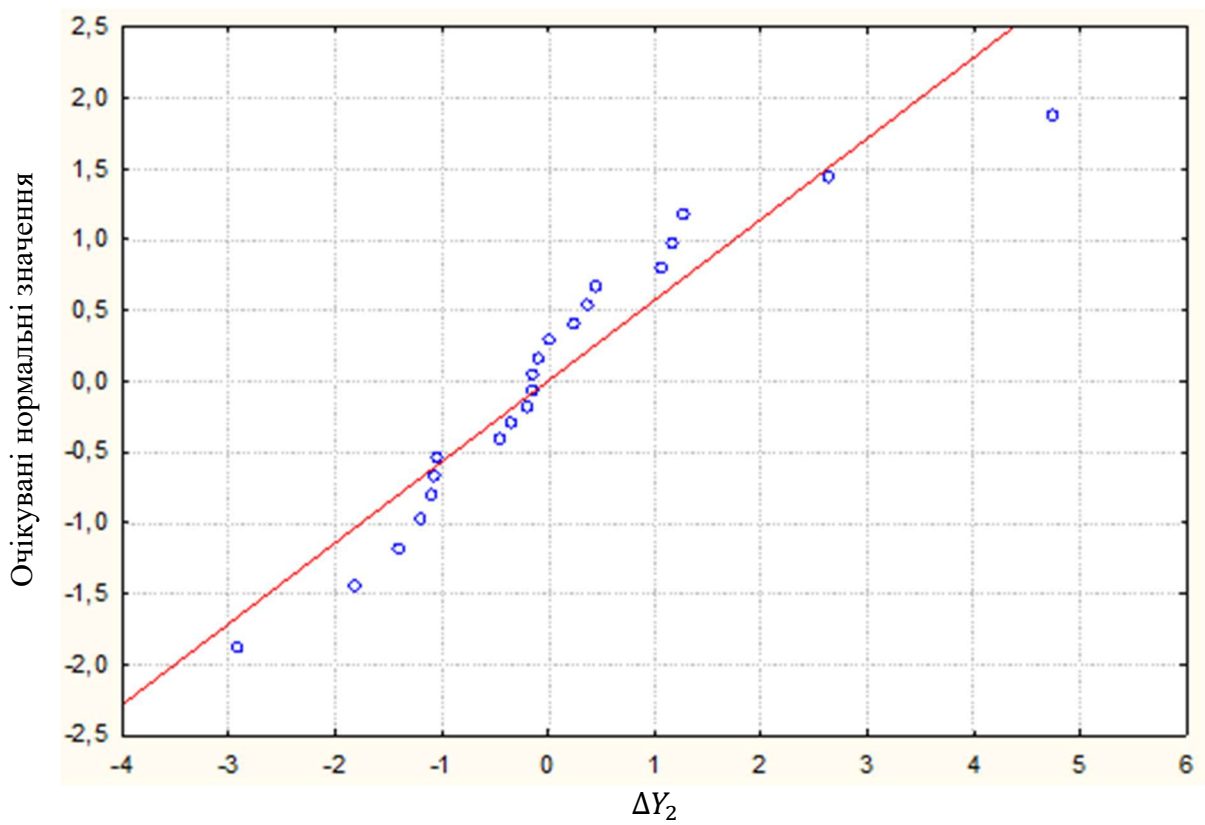
Середні відносні похибки апроксимації: $\bar{\epsilon}_1 = 0,0619$ (6,19 %) і $\bar{\epsilon}_2 = 0,0199$ (1,99 %).

Згідно з рекомендаціями (Цегелик, 2011) при $\bar{\epsilon} = 0-10$ % – точність прогнозу є висока, при $\bar{\epsilon} = 10-20$ % є доброю, а при $\bar{\epsilon} = 20-50$ % є задовільною. Виходячи з цього можна стверджувати, що побудовані моделі мають високу відповідність експериментальним даним.

Розрахункові значення критерію Фішера: $F_1 = 2,82$ і $F_2 = 3,25$.

Згідно з таблицею значень критерію Фішера (Harter та Owen, 1973), при рівні значимості $\alpha = 0,05$ критичні значення: $F_{1 cr} = F_{2 cr} = F(0,05; 22; 10) = 2,53$.

Рисунок 5.10 – Гістограма залишків ΔY_1 Рисунок 5.11 – Гістограма залишків ΔY_2

Рисунок 5.12– Пробіт-графік залишків ΔY_1 Рисунок 5.13 – Пробіт-графік залишків ΔY_2

Тобто є меншими від розрахункових, що, в свою чергу, підтверджує адекватність моделі.

Значення коефіцієнтів детермінації: $R_1^2 = 0,5237$ і $R_2^2 = 0,7089$.

Тобто 52,37 % і 70,89 % зміни функцій відклику (Y_1 та Y_2 , відповідно) визначаються вибраними технологічними параметрами процесу (X_1 , X_2 , та X_3).

Розрахункові значення критерію статистики: $S_1 = 2,82$ і $S_2 = 3,25$.

Згідно з таблицею значень критерію Фішера (**Harter та Owen, 1973**) при рівні значимості $\alpha = 0,05$ критичні значення дорівнюють: $S_{1\ cr} = S_{2\ cr} = S(0,05; 22; 10) = 2,80$.

Це вказує на статистичну значимість коефіцієнтів детермінації R_i^2 ($S_{1\ cr} < S_1$).

Отримані дані свідчать про адекватність ЕСМ процесу хімічного модифікування окисненого бітуму МА, статистичну значимість результатів та наявність сильного зв'язку між функціями відклику (Y_1 та Y_2) і вибраними технологічними параметрами процесу (X_1 , X_2 та X_3).

Використовуючи рівняння 5.2, побудовано залежність температури розм'якшення БОМА від температури та тривалості модифікування окисненого бітуму за фіксованої кількості МА – 2,0 % мас. (рис. 5.14). Видно, що збільшення температури модифікування окисненого бітуму за фіксованої кількості МА із 110 до 150 °С призводить до зменшення ТР одержаних продуктів (БОМА). В інтервалі 150-190 °С ця залежність змінюється навпаки, тобто ТР БОМА збільшується. Одержана ЕСМ підтверджує різний хімізм проходження процесу за низьких (110-130 °С) та високих температур (170-190 °С) проведення процесу модифікування бітумів МА. За низьких температур (110-130 °С) модифікування домінує утворення π - π комплексів, які із збільшенням температури руйнуються, що призводить до зменшення ТР БОМА, а за високих температур (170-190 °С) модифікування, починає домінувати проходження процесу за реакцією Дільса-Альдера, що призводить до збільшення ТР БОМА.

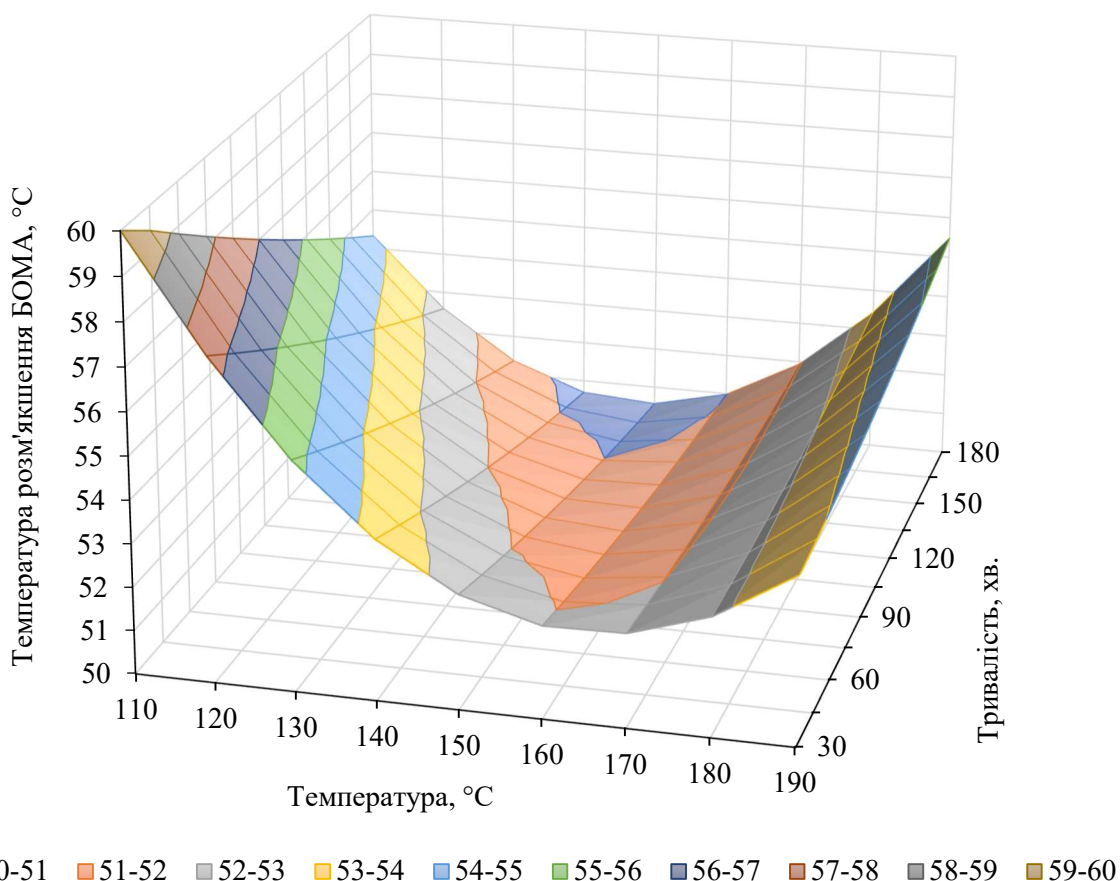


Рисунок 5.14 – Залежність температури розм'якшення БОМА від температури та тривалості модифікування окисненого бітуму за фіксованої кількості МА (2,0 % мас.)

Вплив тривалості в інтервалах 110-150 та 150-190 °С теж різний. У інтервалі 110-150 °С зі збільшенням тривалості модифікування ТР одержаних продуктів (БОМА) зменшується, що є логічним, оскільки більший час перемішування призводить до руйнування утворених π - π комплексів. У інтервалі 150-190 °С зі збільшенням тривалості модифікування ТР одержаних БОМА збільшується, що також є логічним оскільки у даному інтервалі домінує вже проходження необоротної хімічної реакції Дільса-Альдера.

Отже, за «низьких» температур використання БОМА, наприклад, в холодних АБС або «спінених» бітумах, окиснений бітум не взаємодіє хімічно із МА, але володіє вищою теплостійкістю (ТР близько 60 °С). За традиційного використання у одержаних гарячих АБС доцільно проводити хімічне модифікування окиснених

бітумів МА за температур вище 170 °С, для одержання стабільних до технологічного старіння в'язучих матеріалів.

Розрахункові (прогнозовані, Y_i^{reg}) значення функцій відклику за 130 та 170 °С наведено у табл. 5.8.

Таблиця 5.8 – Оптимальні технологічні параметри модифікування окиснених бітумів МА

Бітум	Кількість МА (X_1), % мас. на сировину	Тривалість модифікування (X_2), хв.	Температура модифікування (X_3), °С	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм		Температура розм'якшення (ТР), °С	
				Y_1	Y_1^{reg}	Y_2	Y_2^{reg}
Розрахункові значення							
–	2,0	30	130	–	35	–	55,3
			170	–	33	–	52,0
Експериментальні значення							
БО2	2,0	30	130	31	–	60,6	–
			170	34	–	54,6	–
БО3	2,0	30	130	27	–	60,2	–
			170	32	–	52,4	–

Різниця між експериментальними та прогнозованими значеннями є несуттєвою, що також вказує на адекватність отриманої ЕСМ.

5.1.4 Застосування малеїнового ангідриду для одержання спінених бітумів

Відомо, що МА є гігроскопічною сполукою, тобто кристалічна сполука містить воду. Також в процесі зберігання МА вміст води у ньому може збільшуватися. На нашу думку, вода, яка міститься у МА і спричиняє ефект спінення. Тобто, додаючи МА до бітумів за температур вище 110 °С можна досягти двох позитивних ефектів, а саме:

- 1) хімічного модифікування нафтових бітумів, що дозволить покращити експлуатаційні показники в'язучого (теплостійкість, в'язкість та зчеплюваність з поверхнею мінеральних наповнювачів, що показали дослідження);
- 2) спінення нафтових бітумів, використання яких дозволить одержати «теплі» асфальтобетонні суміші, тобто дозволить понизити температуру виготовлення АБС та ущільнення АБ.

Після досліджень було встановлено, що оптимальним за показниками зростання об'єму в'язучого ($\Delta V = 19$) та періоду піврозпаду піни ($T_{1/2} = 27$ с) для спінення бітуму є додавання 2 % мас. МА на бітум за температури бітумного в'язучого 145 °С. Варто відзначити, що порівнюючи спінення бітуму за допомогою МА та води існує відмінність в розмірах та кількості бульбашок піни. За використання МА спостерігаємо більшу кількість бульбашок, але їхній розмір є меншим ніж під час спінювання за допомогою води.



Рисунок 5.15 – Процес спінювання окисненого бітуму (БОЗ) МА

Під час застосування спінених бітумів технологічний процес приготування ЩМАС суттєво не змінювався та здійснювався з дотриманням стандартної послідовності та змісту технологічних операції згідно з ДСТУ Б В.2.7-127:2015 та ДСТУ Б В.2.7-319:2016. При використанні спінених бітумів готування мінеральних матеріалів (піску, щебеню і мінерального порошку), їх просушування, фракціонування, дозування і подача у змішувач виконувались у такій же

послідовності, що і при звичайній технології приготування ЩМАС. Різниця у технології полягала лише у зміні процесів підготовки і подачі в'язучого матеріалу, які забезпечують його введення у змішувач у спіненому стані. Процес спінення бітуму складався з таких технологічних операцій:

- нагрівання вихідного бітуму до відповідної температури;
- додавання у гарячий бітум МА;
- перемішування бітумного в'язучого до появи піни та дозування і перемішування його із мінеральними матеріалами.

Завдяки ефекту спінювання, під час якого бітум переходив у відносно стійку тонкодисперсну гетерогенну систему, яка складалась з в'язучого, повітря, води та пари. А сама ЩМАС характеризувалась пластичністю, полегшувався процес її перемішування, відбувався більш рівномірний розподіл бітуму по поверхні мінеральних матеріалів, що супроводжувався покриттям усіх мінеральних часток тонкою бітумною плівкою. Завдяки цьому і невисокій температурі вихідного бітумного в'язучого зменшували технологічні температури приготування та ущільнення суміші (табл. 5.9).

Таблиця 5.9 – Температури виготовлення ЩМАС-15 та ущільнення ЩМА-15

Зразок		Температура, °С			
		мінерального матеріалу	бітуму	змішування ЩМАС-15	ущільнення ЩМАС-15
Неспінений бітум	БОЗ	180	155	165	155
	*БОМА-130-1				
Спінений бітум	**СБ1	150	145	155	145
	**СБ2	150	130	140	135

* Технологічні параметри одержання БОМА-130-1: 2,0 % мас. МА на БОЗ; 130 °С; 30 хв.

** Технологічні параметри спінення: кількісь спінювача (МА) – 2,0 % мас. на БОЗ; 130-145 °С.

Фізико-механічні властивості бітумних матеріалів, які використовувалися для дослідження процесу спінювання окиснених бітумів із використанням МА подані у табл. 5.10.

Таблиця 5.10 – Фізико-механічні властивості БОЗ та БОМА-130-1

Показник	БОЗ	*БОМА-130-1
Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	71	27
Температура розм'якшення (ТР), °С	46,0	60,2
Дуктильність за 25 °С (Д25), см	>100	24
Температура крихкості за Фраасом (ТК), °С	мінус 10	мінус 10
Інтервал пластичності (ІП), °С	56,0	70,2
Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	2,5	4,0
Зміна властивостей після прогрівання за методом RTFOT:		
зміна маси після прогрівання, % мас.	0,03	0,23
зміна температури розм'якшення, °С	6,2	мінус 8,8
залишкова пенетрація, %	77,5	140,7

* Технологічні параметри одержання БОМА-130-1: 2,0 % мас. МА на БОЗ; 130 °С; 30 хв.

Підібраний склад ЩМАС-15 наведений в табл. 5.11.

Таблиця 5.11 – Склад ЩМАС-15

Матеріал	Вміст, % мас.
Щебінь, фракція 10-15 мм	50,0
Щебінь, фракція 5-10 мм	20,0
Щебневий відсів, фракція 0,071-5 мм	15,0
Вапняковий мінеральний порошок марки МП I згідно ДСТУ Б В.2.7-121:2014	15,0
Разом	100,0
Целюлозна стабілізуюча добавка Celbit згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015	0,4
Неспінений або спінений бітуми (БОЗ та БОМА-130-1)	6,5

Фізико-механічні властивості заформованих зразків ЩМА-15 з використанням різних варіантів в'язучого (неспінений або спінений бітуми) наведено в табл. 5.12. Показник стікання в'язучого з ЩМАС-15 для всіх складів був не більший ніж 0,20 % за масою згідно з ДСТУ Б В.2.7-127:2015.

Таблиця 5.12 – Фізико-механічні властивості ЩМА-15

№	Показник	ЩМА-15				ЩМА-15 згідно ДСТУ Б В.2.7- 127:2015
		неспінені бітуми		спінений бітум		
		БОЗ	БОМА-130-1	СБ1	СБ2	
1	Середня густина, г/см ³	2,41	2,37	2,41	2,39	–
2	Водонасичення, % об.	1,7	2,4	1,5	2,2	1,0-3,0
3	Границя міцності при стиску (МПа) за температури:					
	20 °С	3,7	2,8	3,8	2,9	≥ 2,1
	50 °С	1,4	1,4	1,4	1,1	≥ 0,6
4	Границя міцності при стиску після водонасичення за температури 50 °С (МПа)	1,2	1,3	1,2	0,9	–

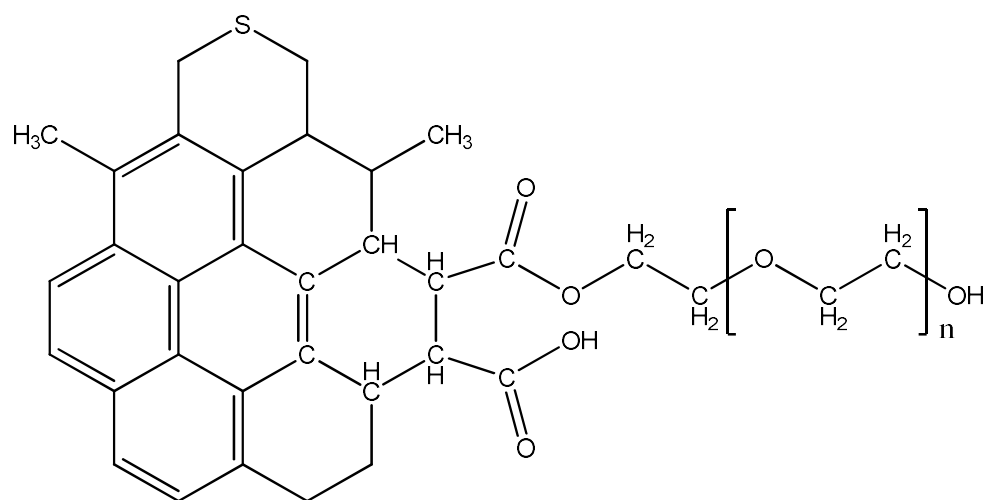
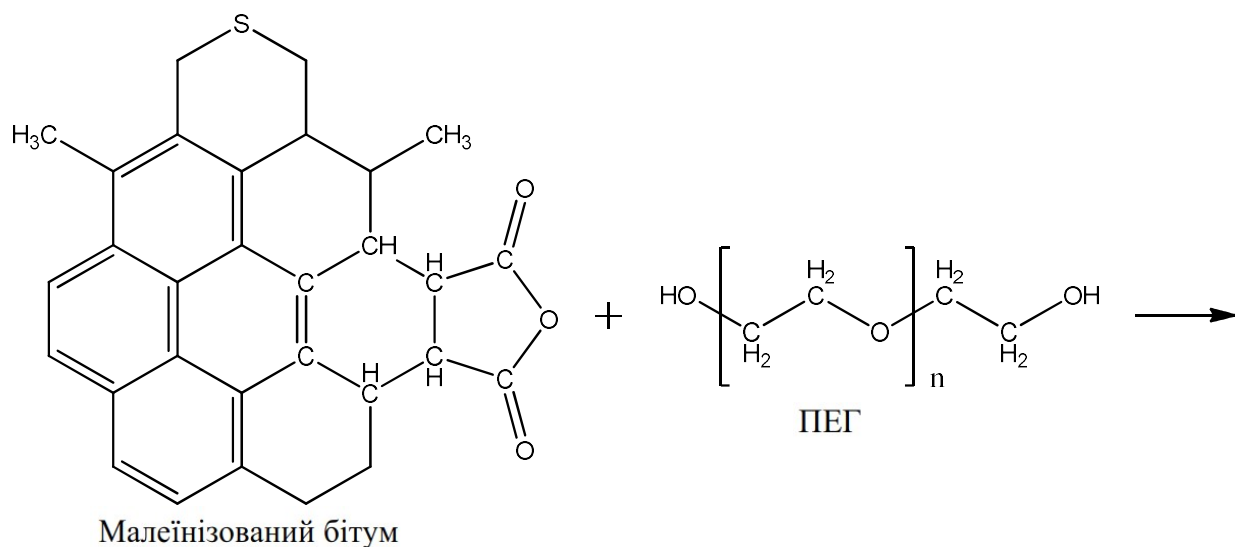
Встановлено, що процес спінення МА за знижених технологічних температур (зразки СБ1 та СБ2) дає можливість виготовляти ЩМА-15, що за визначеними показниками відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-127:2015. Крім того, завдяки спіненню фізико-механічні властивості ЩМА-15 за знижених технологічних температур є схожими на показники ЩМА-15, виготовлених за стандартних регламентованих технологічних температур без спінення для гарячих ЩМА-15 із використанням окисненого бітуму (СБ1). Зниження технологічних температур, як у випадку використання температурних режимів для СБ2 потребує збільшення часу перемішування суміші до покриття в'язучим зерен кам'яного матеріалу. Не всі зерна кам'яного матеріалу залишились покритими в'язучим, внаслідок чого фізико-механічні властивості ЩМА-15 із використанням СБ2 є дещо нижчими ніж в інших ЩМА-15 наведених в табл. 5.12.

5.2 Хімічне модифікування малеїнізованих бітумів олігомерами

Загальновідомо, що традиційні товарні полімери, не виключенням цього є і SBS, володіють поганою сумісністю з бітумами, особливо при зберіганні і такі БПС здатні розшаровуватися. Цей аспект є основним недоліком використання полімерів у

модифікуванні бітумів. Хімічне модифікування позбавлене цього недоліку, оскільки утворюються міцні хімічні (ковалентні) зв'язки між бітумом та полімером. Самі по собі бітуми не здатні взаємодіяти із полімерами у процесі модифікування, але при використанні МА, як звужуючої ланки, яка містить з одного боку подвійний зв'язок, який взаємодіє із бітумом (встановлено в попередніх дослідженнях цього розділу), а з іншого боку ангідридну групу, яка може взаємодіяти із різними полімерами які містять функційні групи (гідроксильну, епоксидну та інші). Тобто використовуючи такий підхід в залежності від введеного до малеїнізованого бітуму полімеру, можна надавати одержаним БПС різних властивостей (теплостійкості, еластичності, адгезійності та інших), при цьому вона буде стабільною до розшарування. Також слід відзначити, що за такого методу необхідний полімер утворюється безпосередньо у процесі модифікування.

Згідно із ДСТУ 9116:2021 БПС повинні володіти високою еластичністю (вище 55 %), що дозволяє дорожнім покриттям із використанням таких матеріалів деформуватися під дією зовнішніх сил, а після припинення їх дії повертатися в попередній стан. У цьому розділі зроблено спробу одержати БПС, яка окрім хорошої теплостійкості і адгезії до щебеню володіла б еластичністю. Еластичність надають, як правило, довгі гнучкі аліфатичні ланки у поєднанні із жорсткими ланками сконденсованих аренів. Жорстким фрагментом можуть бути висококонденсовані молекули бітуму (смоли та асфальтени). Дешевими олігомерами, які здатні по гідроксильній групі взаємодіяти з ангідридною групою МА є ПЕГ (рівняння реакції 5.3). Тобто МА є зв'язуючим для одержання в процесі модифікування у БПС олігомеру – Бітум / МА / ПЕГ.



(5.3)

Оскільки ПЕГ в залежності від довжини ланцюга (молекулярної маси) є різними, то спочатку було вибрано тип олігомеру.

5.2.1 Вплив молекулярної маси поліетиленгліколю на процес хімічного модифікування малеїнізованого бітуму

Спочатку процес хімічного модифікування проводили у дві стадії, модифікування МА та ПЕГ, відповідно. Температура та тривалість першої стадії модифікування окисненого бітуму МА були зафіксовані, 130 °С та 1,0 год., відповідно. Температура другої стадії модифікування ПЕГ малеїнізованого бітуму змінювалася (130 та 180 °С). Для унеможливлення побічних реакцій (окиснення) першу стадію модифікування окисненого бітуму МА проводили у атмосфері

інертного газу – азоту. Для досліджень використовували три зразки товарних поліетиленгліколів, а саме ПЕГ-200, ПЕГ-400 і ПЕГ-2000, де цифрами вказані середні молекулярні маси олігомерів. Вплив молекулярної маси ПЕГ на модифікування малеїнізованого бітуму подано у табл. 5.13.

Таблиця 5.13 – Фізико-механічні властивості БО2, БО2, модифікованого ПЕГ, МА та послідовним МА і ПЕГ

Умови модифікування						Характеристика одержаних продуктів (БОМА/ПЕГ)				
Сировина	Вміст МА, % мас. на сировину	Тип ПЕГ	Кількість ПЕГ, % мас. на сировину	Тривалість модифікування МА/ПЕГ, год.	Температура модифікування МА/ПЕГ, °С	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	Дуктильність за 25 °С (Д25), см	Еластичність за 25 °С (Е25), %	Температура крижкості за Фраасом (ТК), °С
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Вихідні матеріали										
БО2	–	–	–	–	–	47,2	82	>150	10,5	-12
Бітуми модифіковані поліетиленгліколями										
БО2	–	ПЕГ-200	4,0	4	180	53,8	40	110	16,5	-8
	–	ПЕГ-2000	4,0	4	180	50,2	45	>150	12,6	-8
*Хімічне модифікування 1 – одержання малеїнізованих бітумів (БОМА)										
БО2	2,0	–	–	1	130	56,2	42	19,0	37,3	-11
					180	53,2	36	12,4	19,6	-8
Хімічне модифікування 2 – одержання малеїнізованих бітумів модифікованих поліетиленгліколями (БОМА/ПЕГ)										
БО2	2,0	ПЕГ-200	4,0	1/2	130/130	53,8	52	8,4	**58,8	-9
		ПЕГ-400				53,5	43	41,6	32,2	-10
		ПЕГ-2000				55,1	38	40,2	25,1	-13
БО2	2,0	ПЕГ-200	4,0	1/2	130/180	52,2	45	52,5	28,6	-10
		ПЕГ-400				53,3	51	35,0	33,7	-10
		ПЕГ-2000				53,5	43	64,9	35,8	-12
		ПЕГ-200		1/4	130/180	55,2	30	36,1	22,7	-9

Продовження таблиці 5.13

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		ПЕГ-2000				54,4	37	29,7	44,2	-11
		ПЕГ-2000			180/180	55,6	32	27,9	32,3	-9

* Проводили в атмосфері інертного газу (азоту).

** Проводили після визначення показника Д25.

Аналіз даних табл. 5.13 показав, що збільшення молекулярної маси ПЕГ (із 200 до 2000) при модифікуванні окисненого бітуму (БО2) суттєво не впливає на показник E25. ПЕГ ведуть себе у процесі модифікування БО2 без використання МА, як термопласти, що демонструє підвищення ТР та зменшення Д25, особливо для ПЕГ-200.

За збільшення молекулярної маси ПЕГ при модифікуванні малеїнізованого бітуму за 130 °С показник E25 зменшується із 58,8 до 25,1 %. У попередніх дослідженнях описаних у цьому розділі встановлено, що у присутності МА у бітумі за 130 °С домінує утворення π - π комплексів, а за 170 °С проходження хімічної взаємодії за реакцією Дільса-Альдера. На нашу думку за 130 °С ПЕГ практично не взаємодіє із МА. Утворення стабільного композиції Бітум / МА / ПЕГ за 130 °С малоімовірно.

Встановлено, що оптимальною сировиною другої стадії модифікування є малеїнізований бітум, одержаний за 130 °С, оскільки після модифікування ПЕГ-2000 одержується продукт з більшою E25 (44,2 %). Для порівняння БОМА, одержана за 180 °С, є гіршою сировиною другої стадії модифікування, оскільки після модифікування ПЕГ-2000 одержується продукт з меншою E25 (32,3 %). Тому, вивчення впливу технологічних параметрів на процес модифікування БОМА ПЕГ проводили за фіксованих значень технологічних параметрів першої стадії, а саме 2,0 % мас. МА, 130 °С і 1 год.

Збільшення температури до 180 °С другої стадії (модифікування ПЕГ) призводить до інтенсифікації хімічних реакцій, у порівнянні із 130 °С. Із збільшенням молекулярної маси ПЕГ за 180 °С, E25 збільшується (табл. 5.13; із 28,6 до 35,8 %). При цьому при використанні ПЕГ-2000 одержується БПС з найвищим значенням Д25.

Тому було прийнято рішення при вивченні впливу технологічних параметрів на процес модифікування використовувати – ПЕГ-2000.

5.2.2 Вплив технологічних параметрів на процес хімічного модифікування малеїнізованого бітуму поліетиленгліколями

Наступним етапом досліджень було встановити вплив основних технологічних параметрів на процес модифікування малеїнізованого окисненого бітуму ПЕГ-2000, а саме кількості олігомеру (модифікатора), температури та тривалості.

5.2.2.1 Вплив тривалості модифікування на процес хімічного модифікування малеїнізованого бітуму поліетиленгліколем

Основні фізико-механічні властивості БОМА, модифікованих ПЕГ-2000 за різної тривалості, подано у табл. 5.14.

Таблиця 5.14 – Фізико-механічні властивості БОМА, модифікованих ПЕГ-2000 за різної тривалості

Тривалість модифікування, год.	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	Дуктильність за 25 °С (Д25), см	Еластичність за 25 °С (Е25), %	Температура крижкості за Фраасом (ТК), °С
1	52,4	45	100,5	18,3	-14
2	53,5	43	64,9	35,8	-12
3	53,8	39	49,2	39,4	-11
4	54,4	37	29,7	44,2	-11
6	69,2	19	5,4	*50,5	-6

Технологічні параметри одержання БОМА: 2,0 % мас. МА на БО2; 1 год.; 130 °С.

Фіксовані технологічні параметри модифікування ПЕГ-2000: 4,0 % мас. ПЕГ-2000 на БО2; 180 °С.

* Проводили після визначення показника Д25.

Збільшення тривалості модифікування понад 1 год. призводить до збільшення Е25 (із 16,3 до 50,5 %) і ТР (із 52,4 до 69,2 °С), при цьому відбувається зменшення П25 (із 45 до 19 дмм) і Д25 (із 130,5 до 5,4 см) та збільшення ТК (із -14 до -6 °С). Ці дані вказують інтенсифікацію взаємодії МА за реакцією Дільса-Альдера в часі, за

тривалості 1 год. ПЕГ-2000 виступає швидше у ролі пластифікатора, про що свідчить більше значення Д25 (130,5 см), у порівнянні із малеїнізованим БО2 (19 см). Висока Е25 малеїнізованого БО3 (табл. 5.14; 37,3 %), одержаного за 130 °С, є нестабільною і за вищих температур (170 °С) одержання БОМА зменшується (табл. 5.13; 19,6 %). Найбільш економічно доцільним є одержання БПС за якомога меншої тривалості модифікування, а оскільки за часу модифікування – 2-3 год. одержано продукти з високою Е25 (35,8-39,4 %), тому вивчення впливу кількості ПЕГ проводили за фіксованого часу модифікування – 2 год.

5.2.2.2 Вплив кількості поліетиленгліколю на процес хімічного модифікування малеїнізованого бітуму

Основні фізико-механічні властивості БОМА, модифікованих різною кількістю ПЕГ-2000, подано у табл. 5.15.

Таблиця 5.15 – Фізико-механічні властивості БОМА, модифікованих різною кількістю ПЕГ-2000

Кількість ПЕГ-2000, % мас. БО2	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	Дуктильність за 25 °С (Д25), см	Еластичність за 25 °С (Е25), %	Температура крихкості за Фраасом (ТК), °С
0	56,2	42	19,0	37,3	-9
1	55,4	40	24,5	39,4	-9
2	55,8	40	31,6	45,3	-10
4	53,5	43	64,9	35,8	-12
6	52,6	45	86,8	29,6	-13
8	52,4	46	109,3	20,4	-13

Технологічні параметри одержання БОМА: 2,0 % мас. МА на БО2; 1 год.; 130 °С.

Фіксовані технологічні параметри модифікування ПЕГ-2000: 180 °С; 2 год.

Збільшення кількості призводить до зменшення Е25 і ТР одержаних БПС. Доцільним є у процесі модифікування малеїнізованого бітуму використовувати не більше 2,0 % мас. ПЕГ-2000 на сировину, оскільки це найменша кількість

модифікатора за якої отримуємо найбільше значення показника E25 для одержаної БПС.

5.2.2.3 Вплив температури на процес хімічного модифікування малеїнізованого бітуму поліетиленгліколем

Основні фізико-механічні властивості БОМА, модифікованих ПЕГ-2000 за різної температури, подано у табл. 5.16.

Таблиця 5.16 – Фізико-механічні властивості БОМА, модифікованих ПЕГ-2000 за різної температури

Температура модифікування, °С	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	Дуктильність за 25 °С (Д25), см	Еластичність за 25 °С (Е25), %	Температура крихкості за Фраасом (ТК), °С
140	54,0	40	45,8	36,5	-13
160	55,2	44	38,7	48,8	-11
180	55,8	40	31,6	45,3	-10
200	55,2	32	19,8	25,7	-10

Технологічні параметри одержання БОМА: 2,0 % мас. МА на БО2; 1 год.; 130 °С.

Фіксовані технологічні параметри модифікування ПЕГ-2000: 2,0 % мас. ПЕГ-2000 на БО2; 2 год.

З результатів поданих у табл. 5.16, можна зробити висновки, що найбільш доцільним є хімічне модифікування малеїнізованого бітуму за 160-180 °С, оскільки за даних температур одержуються БПС, які характеризуються найвищими значеннями ТР (55,2-55,8 °С) та Е25 (45,3-48,8 %).

Отже, оптимальними інтервалами значень основних технологічних параметрів модифікування малеїнізованого бітуму ПЕГ-2000 є:

- тривалість – 2-3 год.;
- кількість – до 2,0 % мас. на окиснений бітум;
- температура – 160-180 °С.

5.2.3 Дослідження хімічної структури малеїнізованих нафтових залишків і бітумів, модифікованих поліетиленгліколями

Після встановлення впливу основних технологічних параметрів на процес модифікування малеїнізованого окисненого бітуму ПЕГ їх хімічну структуру оцінювали за допомогою FTIR-спектроскопії. У процесі модифікування використовувалася різна сировина, а саме окиснений бітум та гудрон. В результаті одержували різні продукти, БОМА та ГМА, відповідно. Технологічні параметри одержання модифікованих зразків для яких проводили FTIR-спектроскопічні дослідження подано у табл. 5.17. На рис. 5.16 та 5.17 наведено FTIR-спектри, БОМА та ГМА, модифікованих ПЕГ-400 та ПЕГ-2000.

Таблиця 5.17 – Технологічні параметри процесів одержання бітумних матеріалів для яких проводили FTIR-спектральні та термогравіметричні дослідження

Технологічний параметр модифікування / Показник	БОМА-130-3	БОМА-160	БОМА/ПЕГ-400-160	БОМА/ПЕГ-2000-160	ГМА-160	ГМА/ПЕГ-400-160	ГМА/ПЕГ-2000-160
Хімічне модифікування МА							
Сировина	БО2			Г1			
Кількість МА, % мас. на сировину	2,0						
Температура модифікування МА, °С	130	160			160		
Тривалість модифікування МА, год.	1,0						
Хімічне модифікування ПЕГ							
Тип ПЕГ	–	–	ПЕГ-400	ПЕГ-2000	–	ПЕГ-400	ПЕГ-2000
Кількість ПЕГ, % мас. на сировину	–	–	2,0		–	2,0	
Температура модифікування ПЕГ, °С	–	–	160		–	160	
Тривалість модифікування ПЕГ, хв.	–	–	2,0		–	2,0	

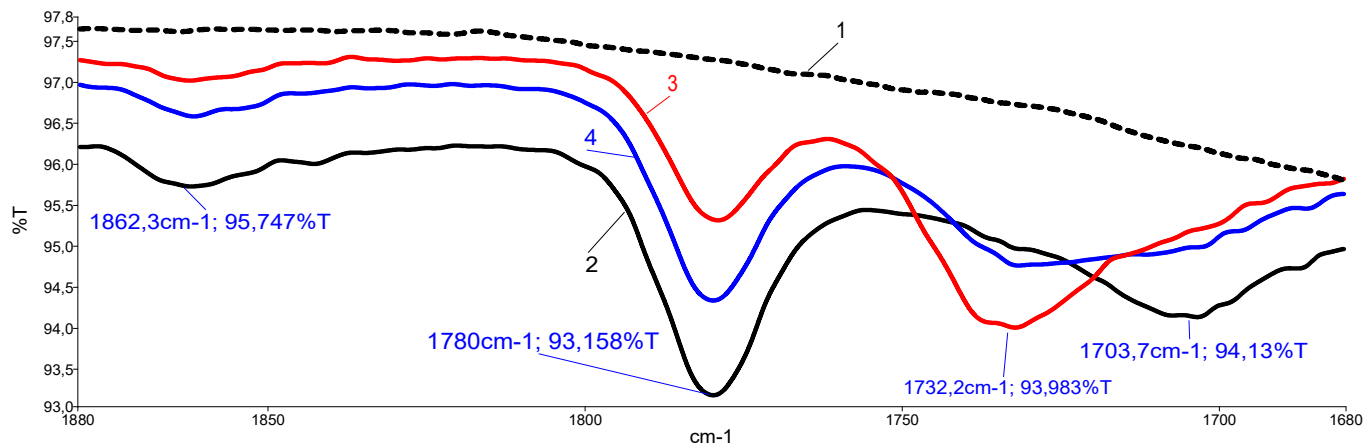


Рисунок 5.16 – FTIR-спектри: 1 – БОМА-130-1; 2 – БОМА-160; 3 – БОМА/ПЕГ-400-160; 4 – БОМА/ПЕГ-2000-160

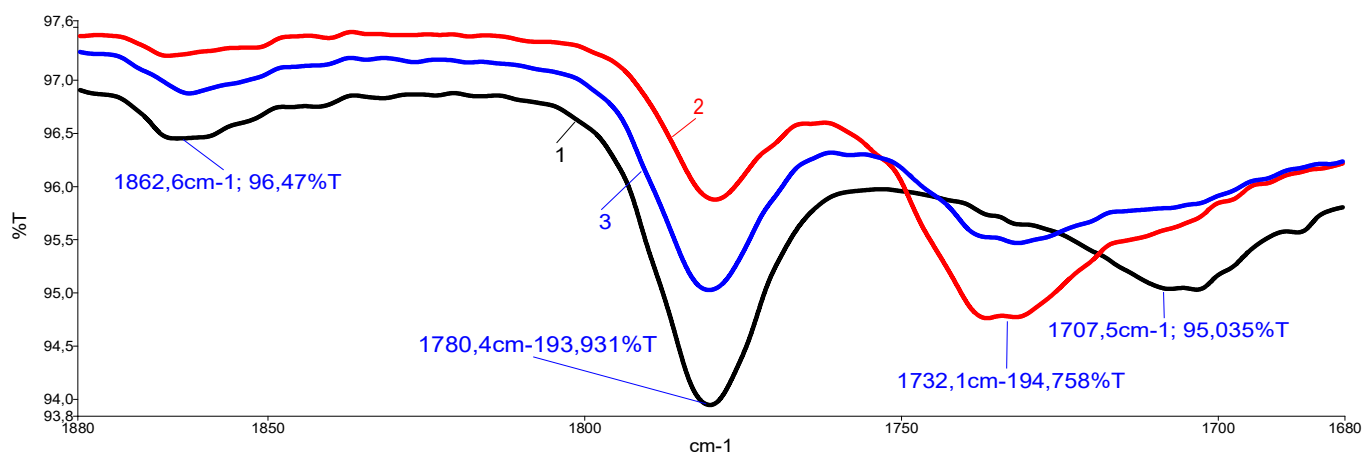
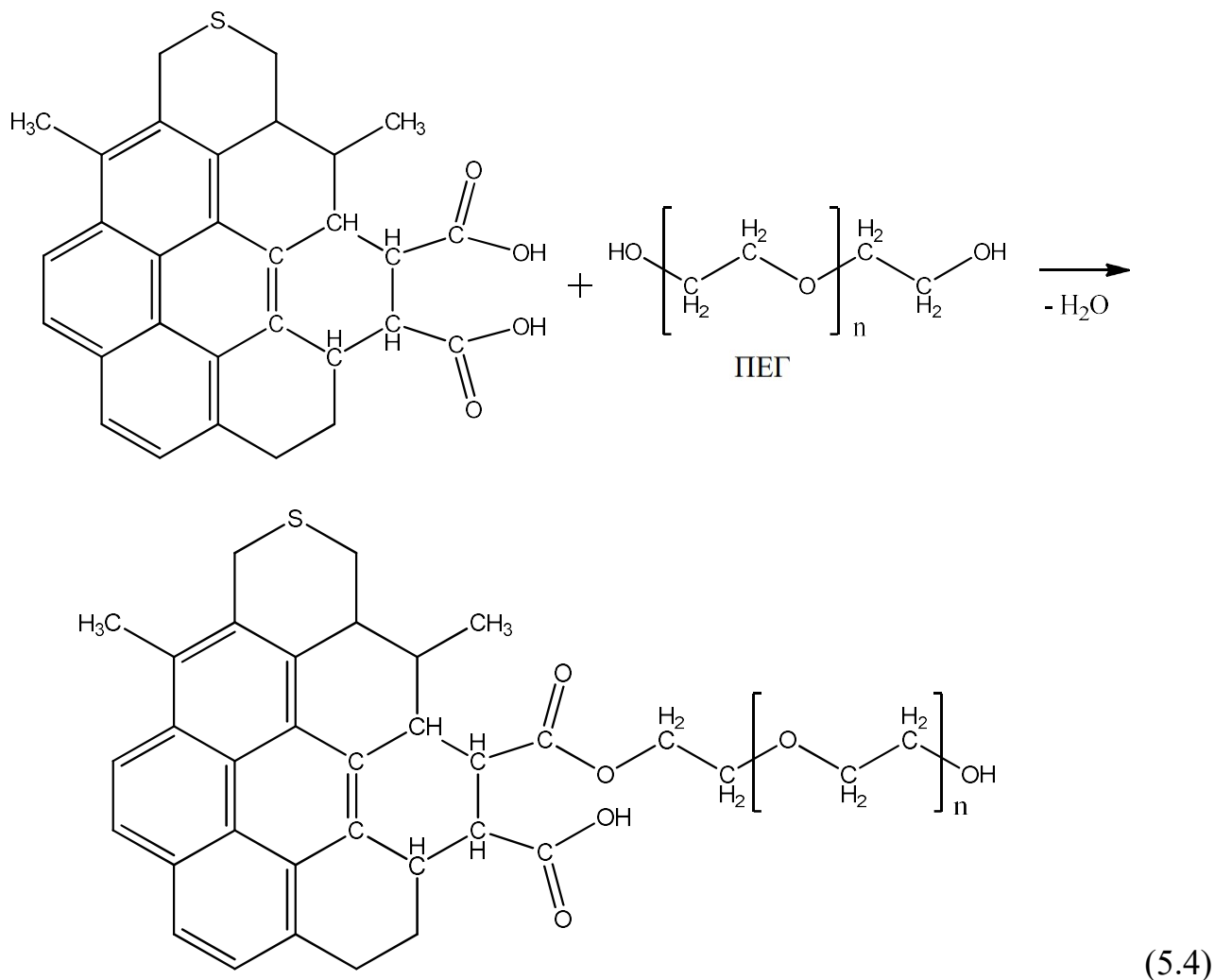


Рисунок 5.17 – FTIR-спектри: 1 – ГМА-160; 2 – ГМА/ПЕГ-400-160; 3 – ГМА/ПЕГ-2000-160

Кополімери за участю МА демонструють типові смуги ангідридних груп приблизно за $1770\text{--}1870\text{ cm}^{-1}$, що пояснюється симетричним та асиметричним розтягуванням $\text{C}=\text{O}$ зв'язку (Bettahar et al., 2021). У спектрі БОМА отриманої за $130\text{ }^\circ\text{C}$ ці смуги відсутні (рис. 5.15) і це ще раз доводить, що за цієї температури бітум не взаємодіє із МА. Після проведення процесу модифікування більшість ангідридних груп прореагували внаслідок проходження реакції естерифікації (рівняння реакції 5.4) або залишилися у вигляді вільних карбоксильних груп після часткового гідролізу (рівняння реакції 5.2). Взаємодію карбоксильних груп кополімерів Бітум/ПЕГ (рис. 5.16) та Гудрон/ПЕГ (5.17) із гідроксильною групою ПЕГ (реакція

естерефікації 5.4) підтверджено зменшенням смуг за 1862 та 1780 cm^{-1} , які відповідають коливанням $\text{C}=\text{O}$ зв'язку у карбоксильній групі. Причому, зменшення у випадку використання ПЕГ-400 є більшим (у порівнянні ПЕГ-2000), що є цілком логічним, оскільки за однакової маси ПЕГ, у випадку ПЕГ-400 гідроксильних груп, що здатні вступати у реакції естерефікації є більше (приблизно у 5 разів).



З іншого боку, реакція естерифікації між карбоксильними групами отриманими з відкриттям кільця МА і гідроксильними групами ПЕГ була підтверджена наявністю складної естерної групи ($-\text{COO}-$) для якої характерна смуга розтягування зв'язку $\text{C}=\text{O}$ за 1730 cm^{-1} (Shen et al., 2020). Інтенсивність смуги у випадку використання ПЕГ-400 є значно вища, у порівнянні із ПЕГ-2000, що також пояснюється більшою кількістю $-\text{OH}$ груп у ПЕГ-400.

Результатами термогравіметричних досліджень підтверджено, що БОМА (рис. 5.18) та ГМА (рис. 5.19), модифіковані ПЕГ-400 є найбільш термостабільні в можливому їх температурному інтервалі використання (до 210 °С).

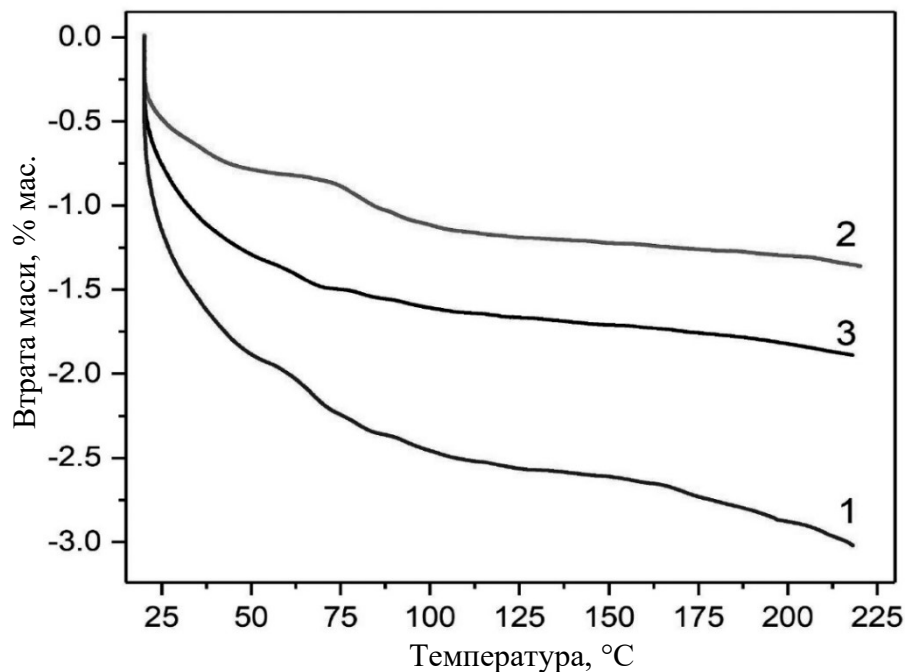


Рисунок 5.18 – Термогравіметричний аналіз: 1 – БОМА-160; 2 – БОМА/ПЕГ-400-160; 2 – БОМА/ПЕГ-2000-160

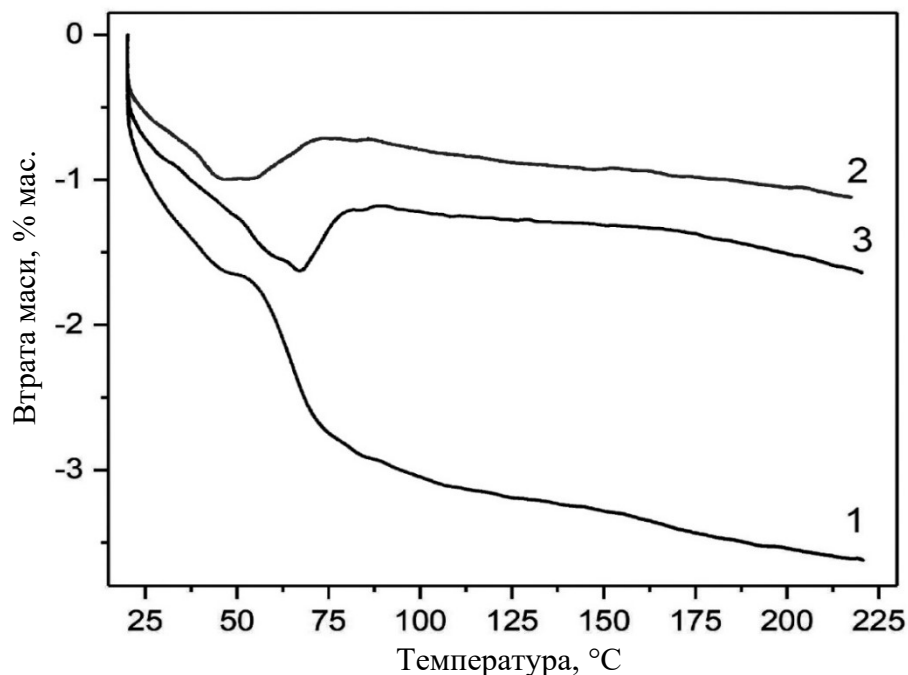


Рисунок 5.19 – Термогравіметричний аналіз: 1 – ГМА-160; 2 – ГМА/ПЕГ-400-160; 2 – ГМА/ПЕГ-2000-160

5.3 Властивості нафтових залишків і бітумів, модифікованих малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями

Порівняння властивостей бітумних матеріалів одержаних за технологічних параметрів (табл. 5.17) модифікування малеїнізованих гудрону (Г1) та окисненого бітуму (БО2) ПЕГ-400 або ПЕГ-2000 подано у табл. 5.18.

Показано, що вихідна сировина модифікування – окиснений бітум (БО2) не володіє еластичністю (10,5 %). Встановлено, що модифікування БО2 за 130 °С дозволяє одержати в'язучий матеріал з більшою Е25 (36,1 %) у порівнянні із вищою температурою модифікування – 160 °С (28,1 %). Але продукт одержаний за 130 °С (БОМА-130-3) нестійкий до технологічного старіння, що демонструють результати моделювання старіння за методом RTFOT (температура розм'якшення зменшується на 9,2, а penetрація збільшується на 50,6 %). За температур вище 130 °С бітум починає взаємодіяти із МА за реакцією Дільса-Альдера, що підтверджено більшою стійкістю до короткочасного старіння бітумного матеріалу одержаного за 160 °С (температура розм'якшення зменшується на 0,6, а penetрація збільшується на 7,3 %). Отримані результати вказують, що МА є хорошим інгібітором процесів технологічного старіння в'язучих матеріалів, тобто використання МА для модифікування бітумів дозволяє одержати продукти з більшою стійкістю до затвердіння.

При модифікуванні гудрону (Г1) МА можна одержати в'язкий бітум марки БНД 70/100 згідно ДСТУ 4044:2019 з ТР 47,6 °С з вищою Е25, у порівнянні з окисненим бітумом БО2 (25,5 %). Тобто технологія модифікування гудронів МА може служити альтернативою традиційній технології одержання в'язких нафтових бітумів – окиснення.

Таблиця 5.18 – Фізико-механічні властивості нафтових залишків і бітумів, модифікованих послідовно МА та ПЕГ

№ з/п	Показник	БО2	Г1	БОМА-130-3	БОМА-160	БОМА/ПЕГ-400-160	БОМА/ПЕГ-2000-160	ГМА-160	ГМА/ПЕГ-400-160	ГМА/ПЕГ-2000-160	Вимоги згідно ДСТУ 9116:2021 та ДСТУ 9133:2021
1	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	82	247	37	48	46	57	95	86	78	–
2	Температура розм'якшення (ТР), °С	47,2	39,0	62,2	56,2	57,8	58,0	47,6	50,2	52,6	–
3	*Дуктильність за 25 °С (Д25), см	>150	58,1	18,5	22,0	26,5	17,1	26,3	66,4	49,6	–
4	Температура крихкості за Фраасом (ТК), °С	-12	-18	-11	-10	-11	-14	-17	-18	-20	–
4	Еластичність за 25 °С, %	10,5	–	36,1	28,1	44,8	50,2	25,5	36,4	39,1	≥ 55
5	Інтервал пластичності (ІП), °С	59,2	57,0	73,2	66,2	68,8	72,0	64,6	68,2	72,6	–
6	Індекс пенетрації	-0,71	0,62	0,73	0,14	0,37	0,95	-0,16	0,26	0,59	–
7	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	29	42	92	87	94	90	77	96	93	≥ 75
8	Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	3,0	2,5	5,0	5,0	4,5	5,0	4,5	5,0	4,5	≥ 4,5
9	Зміна властивостей після прогрівання за методом RTFOT:										
9.1	зміна маси після прогрівання, % мас.	0,13	0,35	0,35	0,49	0,29	0,37	0,57	0,31	0,49	–
9.2	зміна температури розм'якшення, °С	5,8	6,6	-9,2	-0,6	3,2	1,2	2,2	3,8	4,6	≤ 5
9.3	залишкова пенетрація, %	58,5	36,8	150,6	107,3	90,1	96,2	92,0	76,3	68,9	≥ 75
10	Розшарування під час зберігання (180 °С та 72 год.)										
10.1	Температура розм'якшення (ТР) верху туба, °С	–	–	55,8	55,4	58,0	58,6	45,8	47,4	47,6	–
10.2	Температура розм'якшення (ТР) низу туба, °С	–	–	55,6	55,2	58,4	59,2	45,8	48,2	48,8	–
10.3	Пенетрація за 25 °С (П25) верху туба, дмм	–	–	49	50	45	54	85	80	76	–
10.4	Пенетрація за 25 °С (П25) низу туба, дмм	–	–	50	53	43	51	83	77	71	–
10.5	різниця ТР, °С	–	–	0,2	0,2	0,4	0,6	0,0	0,8	1,2	≤ 12
10.6	різниця П25, дмм	–	–	1	3	2	3	2	3	5	≤ 35

* При Д25 < 20 см показник Е25 визначали відразу після Д25

Проведення процесу модифікування бітумів ПЕГ дозволяє збільшити Е25 малеїнізованих гудронів та бітумів до 36,4-39,1 та 44,8-50,2 %, відповідно (табл. 5.18), але цих значень недостатньо, оскільки для одержання БМП цей показник повинен бути не менше 55,0 %. Однак, одержані бітумні матеріали стійкі до розшарування при зберіганні (табл. 5.18), у порівнянні із БМП одержаними із використанням традиційних полімерів (SBS). Причиною цього є стійкість структури одержаних БПС, внаслідок хімічної взаємодії у системі Гудрон / Бітум – МА – ПЕГ.

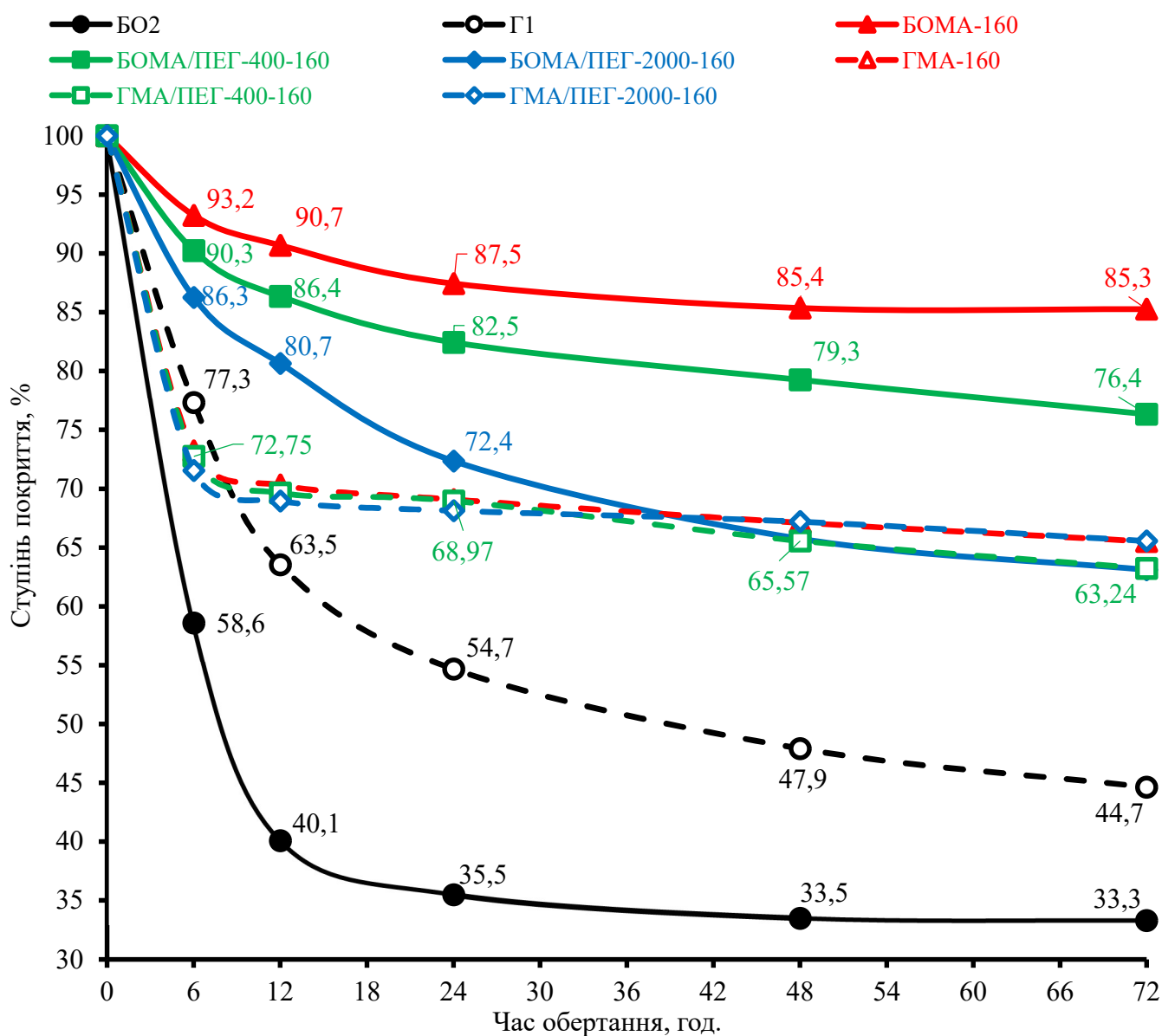


Рисунок 5.20 – Результати випробувань на відшарування бітумів від кислого щебеню (Щ1) за методом RBT

Також показано, що усі одержані ГМА та БОМА характеризуються високими значеннями зчеплюваності із поверхнями скла та кислого щебеню (табл. 5.18). Для підтвердження цього було проведено вивчення відшарування в'язучого під дією води від традиційних кислих наповнювачів (Щ1) за методом RVT. Випробування RVT проводили згідно ДСТУ EN 12697-11:2018. Тривалість обертання пляшок була – 6, 12, 24, 48 та 78 год. Результати випробування зображені на рис. 5.20.

Аналіз рис. 5.20 дозволяє зробити висновки, що окиснений бітум (БО2) володіє найгіршою стійкістю до відшарування від традиційних кислих наповнювачів АБ під дією води, а модифікований окиснений бітум МА за 160 °С (БОМА-160) навпаки володіє відмінною стійкістю до відшарування (рис. 5.20). Деяко гіршою стійкістю до відшарування володіють зразки БОМА/ПЕГ-400-160 та БОМА/ПЕГ-2000-160, що, на нашу думку, пов'язано із хорошою водорозчинністю ПЕГ-400 та ПЕГ-2000, які не вступили в хімічну взаємодію за реакцією естерифікації. Для одержання бітумного матеріалу з кращою адгезією до кислих мінеральних матеріалів слід використовувати для модифікування малеїнізованих бітумів ПЕГ з меншою молекулярною масою (ПЕГ-400).

Також слід відзначити, різну поведінку БОМА та ГМА в процесі випробування на відшарування. В перші 6 год. тесту зразки одержані із використанням гудрону (ГМА-160, ГМА/ПЕГ-400-160 та ГМА/ПЕГ-2000-160) значно відшаровуються від кислих мінеральних матеріалів, а після 6 год. відшарування практично зупиняється. При використанні, як сировини процесу модифікування окисненого бітуму (БО2) такої аномальної поведінки не спостерігається.

5.4 Асфальтобетонні суміші та асфальтобетони із використанням нафтових залишків і бітумів, модифікованих малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями

Підібрані склади ЩМАС-15 та ЩМАС-20 наведені в табл. 5.19.

Таблиця 5.19 – Склад ЩМАС-15 та ЩМАС-20

Матеріал	Вміст, % мас.	
	ЩМАС-15	ЩМАС-20
Щебінь, фракція 10-20 мм	–	57,0
Щебінь, фракція 10-15 мм	50,0	–
Щебінь, фракція 5-10 мм	20,0	21,0
Щебенекий відсів, фракція 0,071-5 мм	15,0	11,0
Вапняковий мінеральний порошок марки МП I згідно ДСТУ Б В.2.7-121:2014	15,0	11,0
Разом	100,0	100,0
Целюлозна стабілізуюча добавка Celbit згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015	0,4	0,3
В'язуче (БО, БОМА, ГМА, БОМА і ГМА модифіковані ПЕГ, БО модифіковані МА та/або SBS)	6,5	5,3

У складі ЩМАС-15 та ЩМАС-20, що наведений в табл. 5.19, змінними є лише типи бітумних матеріалів (згідно табл. 5.20). Вміст самого в'язучого в ЩМАС-15 був сталим за використанням різних варіантів в'язучого.

Температурні режими виготовлення та ущільнення ЩМАС-15 відповідали таблиці 5 ДСТУ Б В.2.7-127:2015 та таблиці 2 ДСТУ Б В.2.7-319:2016.

Ущільнення ЩМА-20 проводилось за допомогою гіраторного компактора В041М (Matest, Італія) згідно ДСТУ EN 12697-31:2021. Температура виготовлення для кожної із досліджених сумішей була сталою і складала 160 °С, ущільнення проходило за 200 обертів для кожного із зразків.

Фізико-механічні властивості ущільнених зразків ЩМА-15 та ЩМА-20 з використанням одержаних модифікованих бітумів наведено в табл. 5.20. Показник стікання в'язучого з ЩМАС-15 та ЩМАС-20 для всіх складів був не більший ніж 0,20 % за масою згідно з ДСТУ Б В.2.7-127:2015. Вимоги до фізико-технічних показників ЩМА-15 та ЩМА-20 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015, для кліматичного району А-2 (що включає в себе Львівську область).

Таблиця 5.20 – Фізико-механічні властивості ЩМА-15 та ЩМА-20

Сировина/Олігомер- температура	Кількість, % мас. на БО2 або Г1			Середня густина, г/см ³	Водонасичення, % об.	Границя міцності при стиску (МПа) за:	
	МА	ПЕГ-400	ПЕГ-2000			20 °С	50 °С
ЩМА-15							
БО2	–	–	–	2,41	1,5	2,7	1,7
БОМА-160	2,0	–	–	2,47	2,6	2,8	1,3
БОМА/ПЕГ-400-160	2,0	2,0	–	2,48	1,3	2,5	1,7
БОМА/ПЕГ-2000-160	2,0	–	2,0	2,49	0,9	2,4	1,2
ГМА-160	2,0	–	–	2,46	0,9	2,1	0,7
ГМА/ПЕГ-400-160	2,0	2,0	–	2,46	1,4	2,6	0,6
ГМА/ПЕГ-2000-160	2,0	–	2,0	2,48	1,6	2,5	0,7
ЩМА-20, які ущільнено на гіраторному компакторі							
БО4	–	–	–	2,39	3,3	4,4	0,8
БОМА-180	2,0	–	–	2,39	3,9	4,0	1,0
БОМА/ПЕГ-2000-180	2,0	–	2,0	2,45	1,2	3,5	0,8
*БО4/SBS-180	–	–	–	2,41	2,8	3,7	0,6
**БОМА/SBS-180	2,0	–	–	2,43	2,3	4,3	0,8
Вимоги до ЩМА-15 та ЩМА-20 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015							
–	–	–	–		1,0-3,0	≥ 2,1	≥ 0,6

*Кількість SBS (Calprene 501 M) – 2 % мас. на БО4; 180 °С; 3 год.

**Кількість SBS (Calprene 501 M) – 2 % мас. на БО4; 180 °С; 3 год (перші 0,5 год модифікували МА, після чого добавляли SBS).

Аналіз даних табл. 5.20 показав, що одержані зразки ЩМА-15 та ЩМА-20 із використанням досліджуваних в'язучих, відповідають за основними фізико-механічними властивостями вимогам згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015, які до них висуваються.

При одержанні в'язучих матеріалів із гудрону (Г1) внаслідок модифікування його послідовно МА та ПЕГ-400 чи ПЕГ-2000, одержано ЩМА-15 із нижчими показниками міцності, особливо за 50 °С, у порівнянні із в'язучими матеріалами отриманими модифікуванням окисненого бітуму (БО2). Тому із цієї точки зору біль

раціональним є використання, як вихідної сировини – бітуму, а не нафтового залишку (гудрону).

Також проведено порівняння ЩМА-20 одержаних із використання бітумів модифікованих SBS та досліджуваних в'язучих. ЩМА-20 із використанням досліджуваних в'язучих матеріалів (окисненого бітуму, модифікованого МА та малеїнізованого окисненого бітуму модифікованого ПЕГ-2000) володіють меншим водонасиченням та більшою міцністю за 20 та 50 °С у порівнянні із використанням окисненого бітуму модифікованого SBS.

Також використання малеїнізованих бітумів, як сировини модифікування промисловим полімером – SBS, дозволяє одержати ЩМА-20, який володіє меншим водонасиченням і більшою міцністю у порівнянні із немалеїнізованим бітумом модифікованим SBS. Нашу думку присутність МА дозволяє збільшити стійкість до розшарування при зберіганні за високих температур БПС – SBS / Бітум.

5.5 Висновки до розділу 5

У даному розділі встановлено вплив основних технологічних параметрів на процес модифікування гудрону та окисненого бітуму МА, а саме його кількості та тривалості і температури процесу. Із використанням FTIR-спектроскопії показано, що за температур модифікування до 130 °С МА із бітумом утворює π - π комплекси, що призводить до значного збільшення температури розм'якшення одержаних продуктів (вище 60 °С). При збільшенні температури модифікування понад 150 °С модифікування проходить за іншим хімізмом, відбувається взаємодія МА із бітумом за реакцією Дільса-Альдера, але при цьому одержуємо продукти із температурою розм'якшення нижче 60 °С.

При використанні у холодних чи теплих технологіях одержання АБС, модифікування МА доцільно проводити за температур до 130 °С, гарячих – вище 150 °С. Також показано можливість використання МА, як спінювача для одержання так званих спінених бітумів, використання яких дозволяє суттєво знизити

температури приготування АБС із одержанням АБ, які відповідають вимогам нормативних документів.

Доведено, що методом хімічного модифікування малеїнізованих гудронів та бітумів поліетиленгліколями з різною молекулярною масою, можна одержати в'язучі для АБ, які володіють еластичністю і теплостійкістю при цьому не розшаровуються при довготривалому зберіганні за високих температур. Встановлено вплив основних технологічних параметрів на процес хімічного модифікування малеїнізованого бітуму ПЕГ-2000, а саме показано, що за 2,0 % мас. ПЕГ-2000, 160 °С та 2 год. одержана БПС характеризується температурою розм'якшення – 55,2 °С, еластичністю за 25 °С – 48,8 % і не розшаровується під час зберігання за 180 °С та 72 год. Показано, що МА є ефективний інгібітор технологічного старіння бітумів.

Методом FTIR-спектроскопії підтверджено взаємодію БОМА і ГМА із ПЕГ. Встановлено, що взаємодія гідооксильної групи ПЕГ проходить із ангідридною і кабоксильною (реакція естерифікації) групами БОМА і ГМА із утворенням естерного зв'язку ($-\text{CO}-\text{O}-$) між бітумом і ПЕГ, який забезпечує стабільність БПС до розшарування при зберіганні за високих температур.

Розроблено склади щебенево-мастикових асфальтобетонних сумішей із використанням одержаних в'язучих матеріалів. Встановлено, що щебенево-мастикові асфальтобетони із використанням досліджуваних бітумних матеріалів відповідають вимогам нормативних документів.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. **Gunka, V., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., Prysiazhnyi, Y., & Bratychak, M.** (2022). Production of bitumen modified with low-molecular organic compounds from petroleum residues. 6. Temperature effect on the chemical modification of bitumen with maleic anhydride. *Chemistry & Chemical Technology*, 16(3), 475-483. (Scopus, Web of Science).
2. **Gunka, V., Prysiazhnyi, Y., Demchuk, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Reutsky, V., & Bratychak, M.** (2022). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic

Compounds from Petroleum Residues. 5. Use of Maleic Anhydride for Foaming Bitumens. *Chemistry & Chemical Technology*, 16(2), 295-302. (Scopus, Web of Science).

3. **Gunka, V.**, Prysiaznyi, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., Shyshchak, O., & Bratychak, M. (2021). Production of bitumen modified with low-molecular organic compounds from petroleum residues. 2. Bitumen modified with maleic anhydride. *Chemistry & Chemical Technology*, 15(3), 443-449. (Scopus, Web of Science).
4. **Гулька, В.М.**, Присяжний, Ю.В., Гринчук, Ю.М., Демчук, Ю.Я., Сідун, Ю.В., Братичак, М.М. (2021). Спосіб одержання модифікованого дорожнього нафтового бітуму (Патент України № 149556). Національний університет «Львівська політехніка».
5. **Гулька, В.М.**, Присяжний, Ю.В., Гринчук, Ю.М., Демчук, Ю.Я., Сідун, Ю.В., Братичак, М.М. (2022). Спосіб одержання модифікованого дорожнього нафтового бітуму (Патент України № 151615). Національний університет «Львівська політехніка».
6. **Гулька, В.М.**, Присяжний, Ю.В., Гринчук, Ю.М., Демчук, Ю.Я., Сідун, Ю.В., Братичак, М.М. (2023). Спосіб одержання спіненого дорожнього нафтового бітуму (Патент України № 153144). Національний університет «Львівська політехніка».

6 ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЙ ХІМІЧНОГО МОДИФІКУВАННЯ НАФТОВИХ ЗАЛИШКІВ І БІТУМІВ

6.1 Модифікування дорожніх бітумів термореактивною смолою

Процес є двостадійним: перша – синтезу термореактивного модифікатора (фенол-крезол-формальдегідної смоли – ФФС-КВС-Н) із продуктів коксування вугілля, друга – модифікування одержаною смолою нафтових бітумів.

6.1.1 Синтез термореактивної смоли

6.1.1.1 Матеріальний баланс синтезу термореактивної смоли

Оскільки, як правило, методом ректифікації КВС на коксохімічних заводах одержують фенольну фракцію (ШФФ), а оптимальною сировиною одержання модифікатора є «сирий» фенол (СФ-ШФФ), то технологія одержання модифікатора складається із двох послідовних процесів (блоку):

- 1) концентрування фенолі –вилучення «сирого» фенолу (СФ-ШФФ) із ШФФ;
- 2) поліконденсації «сирого» фенолу (СФ-ШФФ) із формальдегідом.

Експериментально встановлено, що вихід СФ-ШФФ виділених із ШФФ, відібраної на одному із коксохімічних підприємств України (ПрАТ «Запоріжжкокс»), становить 32,3 % мас.

За даними «Консалтингової групи А-95», у 2020 році на ремонт та будівництво доріг було використано більше 1,188 млн тонн дорожнього бітуму, який вимагає обов'язкового покращення експлуатаційних властивостей (модифікування). Згідно рекомендацій Державного агентства відновлення та розвитку інфраструктури України, на даний час для будівництва доріг необхідно використовувати модифіковані бітуми. На сьогодні, більшість полімерних модифікаторів, які використовуються в Україні – це імпорتنі дорогі добавки. Україна практично немає таких добавок власного виробництва, тому впровадження їх виробництва є актуальним, особливо у післявоєнній відбудові. Для такої кількості немодифікованого бітуму необхідно до 30 тис. тонн різних модифікуючих добавок.

За зведеними даними ОП «Укрметалургпром» у 2020 р. українські коксохімічні підприємства виробили 8,03 млн. тонн металургійного коксу. При виході коксу (75 % мас.) та КВС (3 % мас.) розраховуємо кількість одержаної КВС у 2020 р., яка становить 321,2 тис. тонн. При вмісті ШФФ у КВС (2,5 % мас.) знаходимо можливу кількість одержаної ШФФ у 2020 р. на коксохімічних підприємствах України – 8,0 тис. тонн. Приймаємо розрахункову продуктивність установки одержання модифікатора бітумів 10,0 тис. тонн на рік.

Матеріальний баланс блоку вилучення СФ-ШФФ подано у табл. 6.1.

Таблиця 6.1 – Матеріальний баланс блоку вилучення СФ-ШФФ

№ з/п	Стаття	Кількість	
		% мас. на ШФФ	тис. тонн/рік
	Поступило:		
1	Широка фенольна фракція (ШФФ)	100,00	10,000
	Одержано:		
1	«Сирий» фенол (СФ-ШФФ)	32,30	3,230
2	Дефенольна фракція (170-220 °С; компонент дизельного або котельного палив)	67,70	6,770
	Всього	100,00	10,000

Вилучення фенолів із ШФФ дозволяє використовувати дефенольну фракцію, як компонент дизельного або котельного палив.

За оптимальних значень технологічних параметрів та експериментально встановленого виходу смоли-модифікатора (табл. 3.19) розраховано матеріальний баланс блоку поліконденсації «сирого» фенолу (СФ-ШФФ) із формальдегідом, зведений розрахунок якого подано у табл. 6.2.

Таблиця 6.2 – Матеріальний баланс блоку поліконденсації СФ-ШФФ

№ з/п	Стаття	Кількість			
		% мас. на ШФФ	% мас. на СФ-ШФФ	% мас. на завантаження	тис. тонн/рік
	Посупило:				
1	«Сирий» фенол (СФ-ШФФ)	32,30	100,00	65,06	3,230
2	Формалін	16,57	51,30	33,38	1,657
2.1	в т. ч. формальдегід	6,14	19,00	12,36	0,614
3	НСІ	0,78	2,40	1,56	0,078
	Всього	49,65	153,70	100,00	4,965
	Одержано:				
1	Смола-модифікатор (ФФС-КВС-Н)	30,88	95,60	62,20	3,088
2	Вода, каталізатор та непрореаговані компоненти	18,77	58,10	37,80	1,877
	Всього	49,65	153,70	100,00	4,965

Із результатів поданих у табл. 3.21 видно, що із 10000 тонн ШФФ за рік можна одержати 3088 тонн смоли-модифікатора, що знизить дефіцит необхідних добавок для дорожньої галузі. Найбільш доцільним є будівництво таких установок на території коксохімічних заводів, які вже мають необхідну сировину (ШФФ), а деякі з них володіють установками вилучення СФ-ШФФ.

6.1.1.2 Принципова технологічна схема синтезу термореактивної смоли

Принципова технологічна схема одержання модифікатора дорожніх бітумів із побічних продуктів коксування вугілля подана на рис. 6.1. Характеристика основних технологічних ліній та апаратів процесу одержання смоли-модифікатора (ФФС-КВС-Н) подана у табл. 6.3 та 6.4, відповідно.

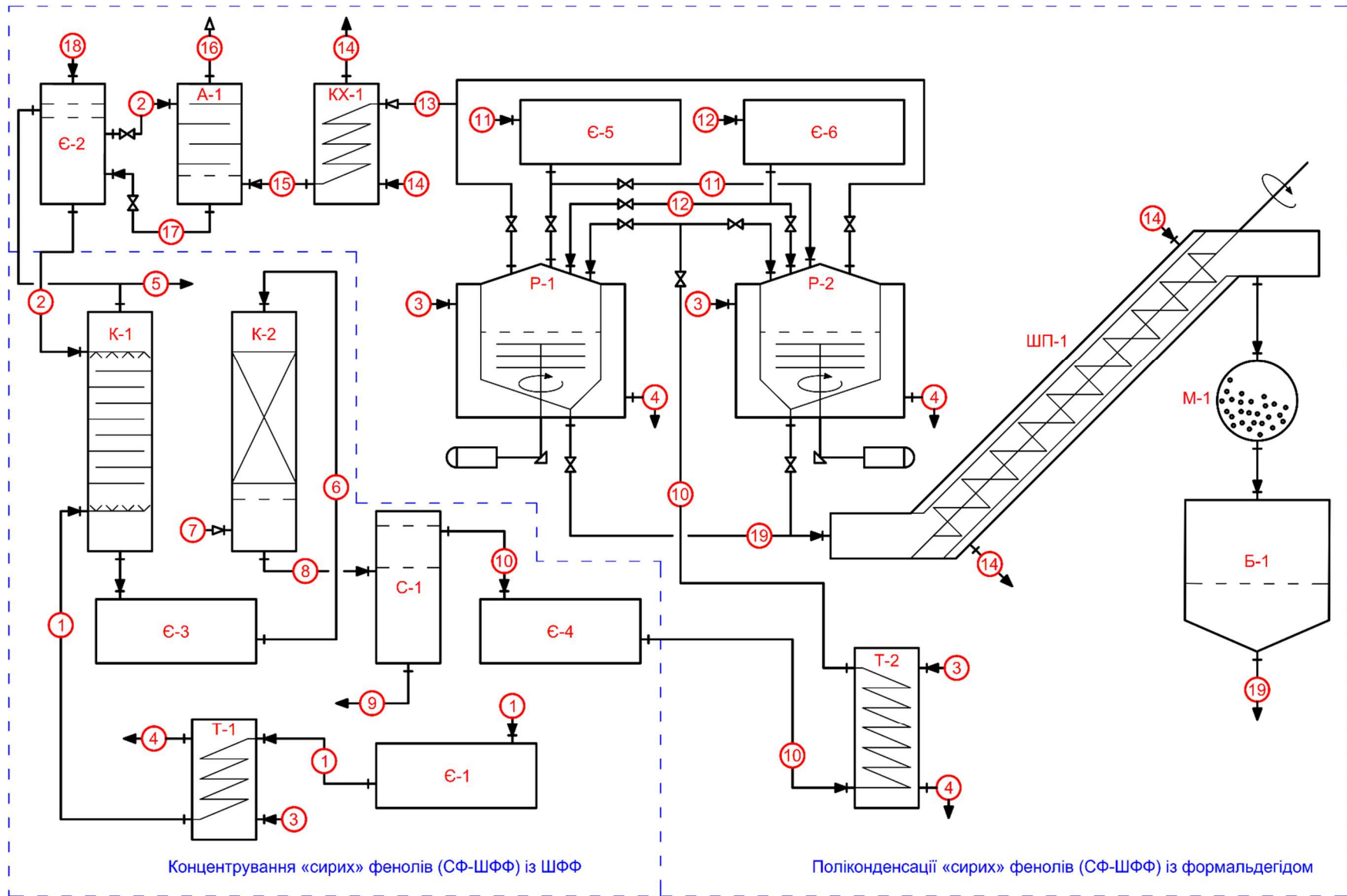


Рисунок 6.1 – Принципова технологічна схема одержання смоли-модифікатора (ФФС-КВС-Н)

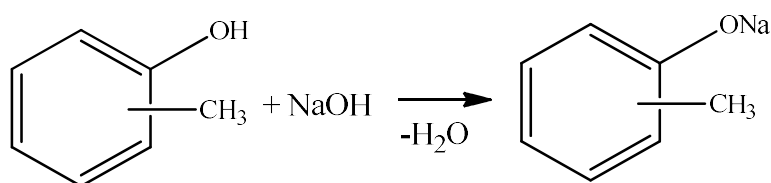
Таблиця 6.3 – Характеристика основних технологічних ліній процесу одержання смоли-модифікатора (ФФС-КВС-Н)

Номер лінії	Назва	Температура, °С	Тиск, МПа
1	Сировина 1 (ШФФ)	15-90	–
2	Водний розчин гідроксиду натрію з домішками хлориду натрію та фенолятів натрію	15-35	–
3	Колектор гарячого теплоносія	80-200	–
4	Колектор холодного теплоносія	50-100	–
5	Дефенольна (ароматична) фракція	60-80	–
6	Водний розчин фенолятів натрію	60-80	–
7	Вуглекислий газ	20-40	1,1-1,4
8	Емульсія (СФ-ШФФ / водний розчин Na ₂ CO ₃ і NaCl)	60-80	–
9	Водний розчин солей (Na ₂ CO ₃ і NaCl) на регенерацію	60-80	–
10	Сировина 2 (СФ-ШФФ)	15-100	–
11	Формалін (37 %-вий водний розчин формальдегіду)	15-35	–
12	Каталізатор (концентрована хлоридна кислота)	15-35	–
13	Пари води, каталізатора та непрореагованих компонентів	20-100	до 0,005
14	Колектор холодоагенту (води)	15-35	–
15	Сконденсовані пари води, каталізатора та непрореагованих компонентів	15-35	до 0,005
16	Під'єднання до вакуумної системи	15-35	до 0,005
17	Водний розчин гідроксиду натрію, хлориду натрію і фенолятів натрію (які непрореагували в процесі синтезу модифікатора) та вуглеводні, як окрема фаза	15-35	–
18	Свіжий водний розчин гідроксиду натрію	15-35	–
19	Смола-модифікатор (ФФС-КВС-Н) на охолодження, подрібнення та розмелювання	25-160	–

Таблиця 6.4 – Характеристика основних технологічних апаратів процесу одержання смоли-модифікатора (ФФС-КВС-Н)

Позначення	Назва
Є-1	Парк ємностей зберігання сировини 1 (ШФФ)
Є-2	Ємність приготування розчину гідроксиду натрію
Т-1	Теплообмінний апарат для підігрівання сировини 1 (ШФФ)
К-1	Тарілчаста колона для вилучення фенолів
Є-3	Проміжна ємність зберігання водного розчину фенолятів натрію
К-2	Насадкова колона для нейтралізації фенолятів натрію вуглекислою
С-1	Сепаратор розділення емульсії (СФ-ШФФ / водний розчин Na ₂ CO ₃)
Є-4	Парк ємностей зберігання сировини 2 (СФ-ШФФ)
Т-2	Теплообмінний апарат для підігрівання сировини 2 (СФ-ШФФ)
Р-1 та Р-1	Реактори періодичної дії для синтезу смоли-модифікатора (ФФС-КВС-Н) із перемішуванням та зовнішнім обігрівом
Є-5	Ємність зберігання формаліну
Є-6	Ємність зберігання каталізатора (концентрована хлоридна кислота)
КХ-1	Конденсатор-холодильник води та непрореагованих компонентів
А-1	Абсорбер для нейтралізації каталізатора та вловлювання непрореагованих компонентів
ШП-1	Шнек-подрібнювач для охолодження і подрібнення смоли-модифікатора (ФФС-КВС-Н)
М-1	Кульовий млин для тонкого розмелювання смоли-модифікатора (ФФС-КВС-Н)
Б-1	Бункер зберігання смоли-модифікатора (ФФС-КВС-Н)

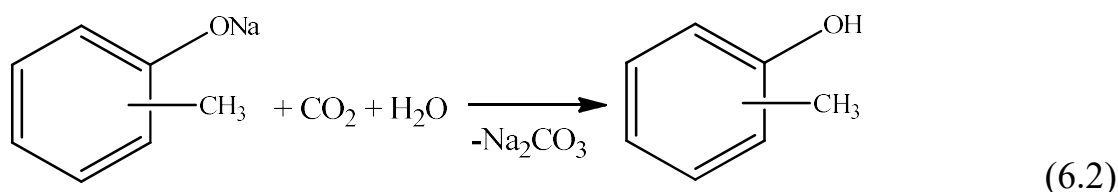
Сировина 1 (ШФФ) та водний розчин гідроксиду натрію поступають у колону (К-1) у нижню та верхню частини, відповідно, у якій рухаються протипотоком. При цьому відбуваються реакції:



(6.1)

Колона К-1 має зони відстоювання – зверху для дефенольної фракції, внизу для водного розчину фенолятів натрію. Дефенольна фракція складається в основному з ароматичних вуглеводнів, що киплять в температурному інтервалі – 170-220 °С. Тому даний продукт може використовуватись, як компонент дизельного або котельного палив.

Розкладання-нейтралізація фенолятів натрію проводиться вуглекислим газом у насадковій колоні (К-2) за рівняннями реакції:



Вуглекислий газ одержують методом випалювання CaCO_3 . Розділення емульсії проводять у сепараторі (С-1) на СФ-ШФФ та водний розчин Na_2CO_3 . Останній регенерують – обробленням розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до NaOH та CaCO_3 , які знову повертають у процес.

Процес поліконденсації СФ-ШФФ і з формальдегідом проводять у реакторах періодичної дії із перемішуванням та зовнішнім обігрівом (Р-1 та Р-2) за необхідних технологічних параметрів.

Після проведення синтезу смоли, проводять її вакуумне сушіння. Вода, HCl та непрореаговані компоненти (феноли та вуглеводні) охолоджуються та конденсуються в конденсаторі-холодильнику (КХ-1) після чого поступають в абсорбер (А-1), де абсорбентом є водний розчин NaOH . В абсорбері відбувається нейтралізація HCl та фенолів лугом з утворенням хлориду натрію і фенолятів натрію, відповідно. Знизу абсорбера (А-1) водний розчин NaOH , NaCl , фенолятів натрію і вуглеводнів (як окремої нерозчинної фази) поступають у ємність (Є-2) для приготування розчину NaOH , який використовується для вилучення СФ-ШФФ із ШФФ. Зверху у ємності (Є-2) вилучається дефенольна фракція, а непрореаговані феноли (у вигляді фенолятів) із водним розчином NaOH повертаються назад у процес. Такий підхід рециркуляції

непрореагованих фенолів дозволить збільшити ступінь перетворення «сирого» фенолу у фенол-крезоло-формальдегідну смолу.

Після вакуумного сушіння смолу-модифікатор охолоджують та подрібнюють у шнеку-подрібнювачі (ШП-1). Тонке подрібнення проводять у кульовому млині (М-1) для одержання порошку необхідного гранулометричного складу і направляють у бункер зберігання (Б-1) із якого відвантажують готову продукцію підприємствам дорожнього будівництва.

6.1.2 Модифікування бітумів терморективною смолою

Процес модифікування одержаною ФФС-КВС-Н дорожніх нафтових бітумів не відрізняється від процесів модифікування бітумів адгезійними, комплексними і полімерними модифікаторами. Тому при приготуванні та застосуванні модифікованих бітумних матеріалів слід керуватися діючими настановами при використанні ФФС-КВС-Н, як:

- адгезійної добавки – **ДСТУ-Н Б В.2.7-254:2012**;
- комплексної добавки – **ДСТУ 9134:2021**;
- полімерного модифікатора – **ДСТУ-Н Б В.2.7-298:2013**.

Для модифікування слід використовувати традиційну установку циркуляційного типу для приготування БПС (рис. 6.2). Установка працює періодично. Спочатку полімер у необхідній кількості подають у змішувач I-ої ступені (2). Із нижньої частини якої суміш циркулює через колоїдний млин (3), де «подрібнюється» для кращого розчинення полімеру і повертається у верхню частину змішувача. Через певний час БПС із змішувача I-ої ступені (2) перекачується у змішувач II-ої ступені (4) де цикл повторюється.

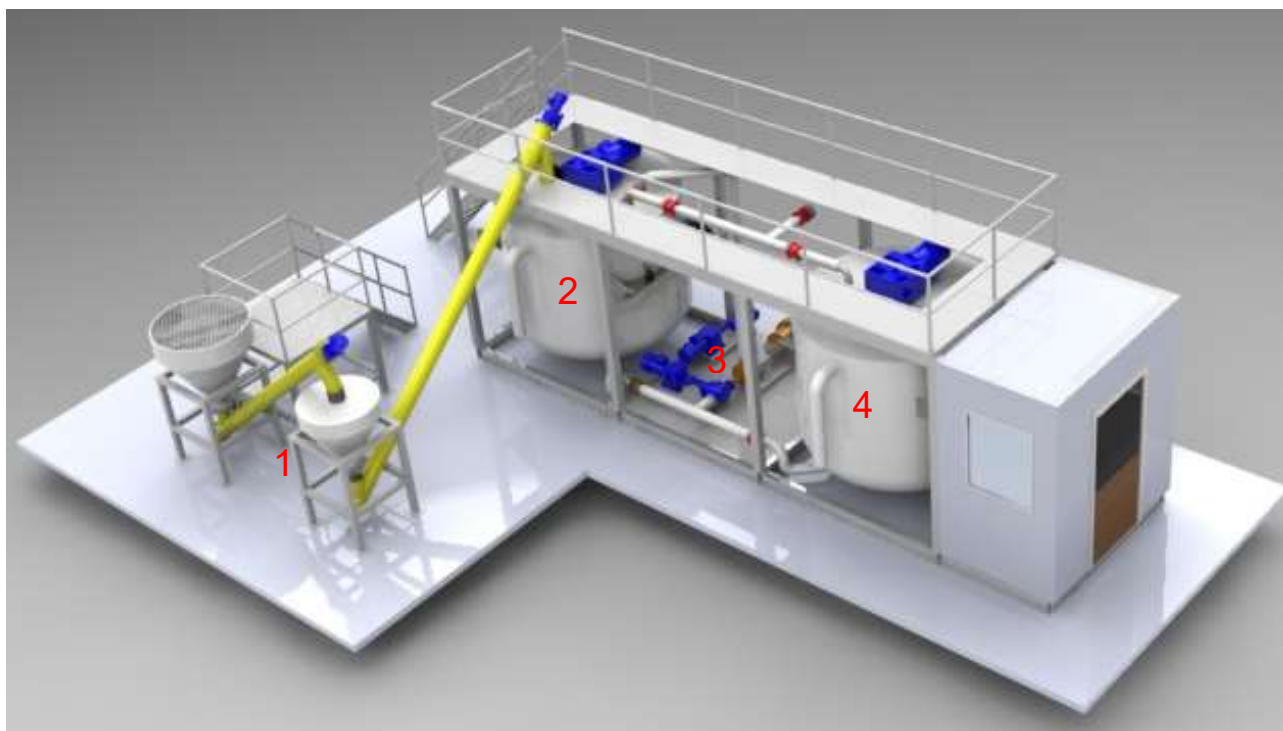


Рисунок 6.2 – 3D візуалізація установки модифікування бітумів полімерами:
 1 – бункер подачі полімеру, 2 – змішувач I-ої ступені, 3 – колоїдний млин, 4 –
 змішувач II-ої ступені

6.2 Хімічне модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом

Процес у порівнянні із попереднім є одностадійним і дозволяє в традиційному розумінні отримувати із нафтових залишків (гудронів) в'язучі матеріали, які за фізико-механічними властивостями відповідають бітумам модифікованим адгезійними добавками, полімерами, синтетичними восками та бітумним мастикам, що є його найбільшою перевагою. Модифікатор – арено-формальдегідні смоли утворюються безпосередньо в процесі модифікування внаслідок реакцій поліконденсації складових частин гудрону з формальдегідом.

Встановлено, що найбільш доцільною сировиною процесу одержання в'язучих матеріалів методом модифікування формальдегідом при впровадженні процесу на нафтопереробному заводі є нафтові залишки – гудрони. Тому, розрахунки матеріальних балансів і розроблення принципової схеми проводили для процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом.

6.2.1 Матеріальні баланси процесів хімічного модифікування гудронів формальдегідом

За оптимальних технологічних параметрів (табл. 4.15) та експериментальних даних було розраховано матеріальні баланси процесів хімічного модифікування гудрону (Г1), з метою одержання бітумів з різними ТР (табл. 4.17), а саме 48,0 (ГМФ-1), 59,0 (ГМФ-2) та 83,4 °С (ГМФ-3). Результати розрахунків зведено у табл. 6.5.

Установка окиснення гудрону з метою одержання бітумів на ПАТ «УКРТАТНАФТА» спроектована на продуктивність по сировині від 8 до 50 м³/год., що еквівалентно від 70,08 до 438,00 тис. тонн/рік. На даний час єдина діюча установкою окиснення гудрону із метою одержання окиснених бітумів в Україні є на нафтопереробному заводі ПАТ «УКРТАТНАФТА» (м. Кременчук). Потужність даної установки за сировиною становить – 70,08-438,00 тис. тонн/рік. Оскільки установку окиснення гудрону можна за незначної реконструкції перевести на процес хімічного модифікування формальдегідом, тому розрахунки матеріальних балансів проводили на мінімальне (70,08 тис. тонн/рік) та максимальне (438,00 тис. тонн/рік) завантаження.

Таблиця 6.5 – Матеріальні баланси процесів хімічного модифікування гудрону (Г1) за різної кількості модифікатора (суміші формаліну та сульфатної кислоти)

№ з/п	Стаття	% мас. на сировину	% мас. на завантаження	тис. тонн/рік	
				мінімальна	максимальна
1	2	3	4	5	6
	Поступило:				
1	Гудрон				
	ГМФ-1	100,00	97,94	70,08	438,00
	ГМФ-2	100,00	96,53	70,08	438,00
	ГМФ-3	100,00	94,16	70,08	438,00
2	Формалін (в т. ч. формальдегід)				
	ГМФ-1	1,00 (0,37)	0,98 (0,36)	0,70 (0,26)	4,38 (1,62)
	ГМФ-2	1,90 (0,70)	1,83 (0,68)	1,33 (0,49)	8,32 (3,08)
	ГМФ-3	3,00 (1,11)	2,82 (1,05)	2,10 (0,78)	13,14 (4,86)

Продовження таблиці 6.5

1	2	3	4	5	6
3	Концентрована сульфатна кислота				
	ГМФ-1	1,10	1,08	0,77	4,82
	ГМФ-2	1,70	1,64	1,19	7,45
	ГМФ-3	3,20	3,01	2,24	14,02
	Всього				
	ГМФ-1	102,10	100,00	71,55	447,20
	ГМФ-2	103,60	100,00	72,60	453,77
	ГМФ-3	106,20	100,00	74,42	465,16
	Одержано:				
1	Бітум (ГМФ)				
	ГМФ-1	101,41	99,32	71,07	444,18
	ГМФ-2	102,58	99,02	71,89	449,30
	ГМФ-3	105,08	98,95	73,64	460,25
2	Вода, непрореаговані компоненти та втрати				
	ГМФ-1	0,69	0,68	0,48	3,02
	ГМФ-2	1,02	0,98	0,71	4,47
	ГМФ-3	1,12	1,05	0,78	4,91
	Всього				
	ГМФ-1	102,10	100,00	71,55	447,20
	ГМФ-2	103,60	100,00	72,60	453,77
	ГМФ-3	106,20	100,00	74,42	465,16

При збільшенні кількості формілюючого агента (за масового співвідношення формалін / концентрована сульфатна кислота – 1 / 1) збільшується вихід цільового продукту – бітуму (до 105,08 % мас. на сировину; табл. 6.6). Вихід понад 100 % мас. свідчить про хімічну взаємодію формальдегіду із гудроном та присутність сульфатної кислоти у кінцевому продукті.

Для порівняння було розраховано на основі експериментальних досліджень матеріальні баланси хімічного модифікування гудрону формальдегідом з використанням хлоридної та ортофосфорної концентрованих кислот, як каталізаторів процесів. Результати розрахунків подані у табл. 6.6 та 6.7.

Таблиця 6.6 – Матеріальний баланс процесу хімічного модифікування гудрону (Г1) формальдегідом із використанням концентрованої хлоридної кислоти

№ з/п	Стаття	% мас. на сировину	% мас. на завантаження	тис. тонн/рік	
				мінімальна	максимальна
1	2	3	4	5	6
	Поступило:				
1	Гудрон	100,00	94,16	70,08	438,00
2	Формалін (в т. ч. формальдегід)	3,10 (1,15)	2,92 (1,08)	2,17 (0,80)	13,58 (5,02)
3	Концентрована хлоридна кислота	3,10	2,92	2,17	13,58
	Всього	106,20	100,00	74,42	465,16
	Одержано:				
1	Бітум (ГМФ-4)	101,46	95,54	71,10	444,39
2	Вода, непрореаговані компоненти та втрати	4,74	4,46	3,32	20,76
	Всього	106,20	100,00	74,42	465,16

Таблиця 6.7 – Матеріальний баланс процесу хімічного модифікування гудрону (Г1) формальдегідом із використанням концентрованої ортофосфорної кислоти

№ з/п	Стаття	% мас. на сировину	% мас. на завантаження	тис. тонн/рік	
				мінімальна	максимальна
	Поступило:				
1	Гудрон	100,00	94,34	70,08	438,00
2	Формалін (в т. ч. формальдегід)	3,00 (1,11)	2,83 (1,05)	2,10 (0,78)	13,14 (4,86)
3	Концентрована ортофосфорна кислота	3,00	2,83	2,10	13,14
	Всього	106,00	100,00	74,28	464,28
	Отримано:				
1	Бітум (ГМФ-7)	104,03	98,14	72,90	455,65
2	Вода, непрореаговані компоненти та втрати	1,97	1,86	1,38	8,63
	Всього	106,00	100,00	74,28	464,28

Із матеріального балансу (табл. 6.7) видно, що в процесі модифікування (вакуумного сушіння) хлоридна кислота видаляється, про що свідчить найнижчий вихід ГМФ, що приблизно дорівнює сумі кількостей сировини (гудрону) та формальдегіду.

6.2.2 Принципова технологічна схема процесу хімічного модифікування гудронів формальдегідом

Принципова технологічна схема процесу хімічного модифікування гудронів формальдегідом із використанням концентрованої сульфатної або ортофосфорної кислот подана на рис. 6.3. Характеристика основних технологічних ліній та апаратів процесу модифікування подані у табл. 6.8 та 6.9, відповідно.

Використання концентрованої хлоридної кислоти, як каталізатора процесу модифікування гудрону формальдегідом вимагає дещо інших технологічних рішень, що пов'язано із тим, що за високих температур каталізатор є газом. Також HCl є корозійно агресивною, що вимагає використання при будівництві технологічної установки спеціальних сталей, які є дороговартісними. Тому більш доцільним є використання, як каталізатора хімічного модифікування гудрону формальдегідом – концентрованої сульфатної та ортофосфорної кислот.

Найкраще використовувати, як сировину процесу залишок від дистиляції нафти з температурою кипіння вище $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ – гудрон. Виходячи із цього оптимальним місцем спорудження даної установки є територія нафтопереробного заводу, оскільки в наявності є даний тип сировини.

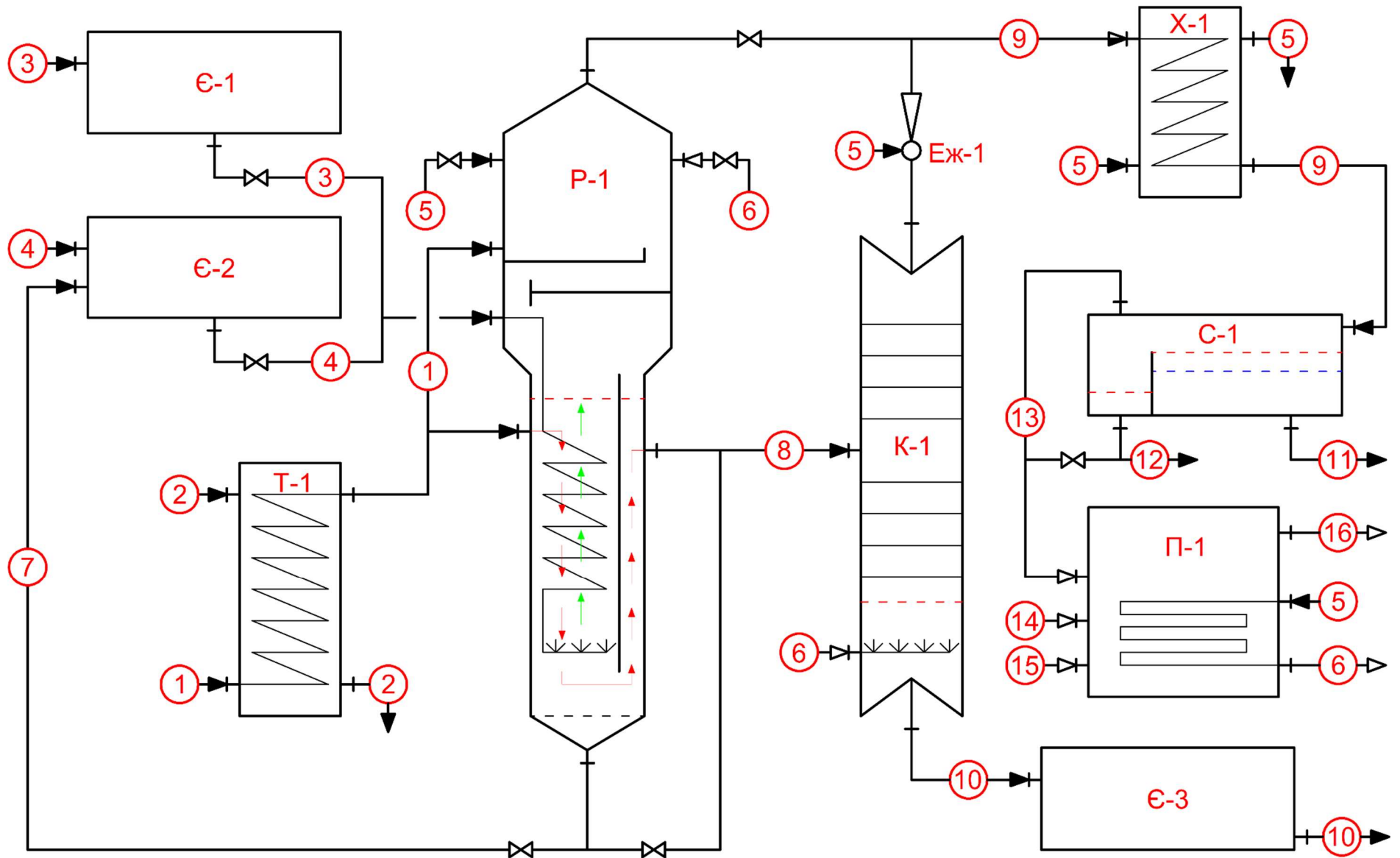


Рисунок 6.3 – Принципова технологічна схема процесу хімічного модифікування гудронів формальдегідом

Таблиця 6.8 – Характеристика основних технологічних ліній процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом

Номер лінії	Назва	Температура, °С
1	Сировина (гудрон)	100-360
2	Нафта (холодоагент)	15-35
3	Формалін (37 %-вий розчин формальдегіду)	15-35
4	Каталізатор (концентрована H ₂ SO ₄ або H ₃ PO ₄)	15-35
5	Вода (колектор холодоагент)	15-35
6	Перегріта водяна пара	180-220
7	Відпрацьований каталізатор	100-180
8	Модифікований бітум на відпарювання	100-180
9	Вода та непрореаговані компоненти	150-180
10	Модифікований бітум	100-180
11	Технічна вода	15-35
12	Чорний соляр	15-35
13	Пари непрореагованих компонентів на спалювання	15-35
14	Паливний газ	15-35
15	Повітря	15-35
16	Димові гази	–

Таблиця 6.9 – Характеристика основних технологічних апаратів процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом

Позначення	Назва
1	2
Т-1	Теплообмінник охолодження сировини (гудрону)
Є-1	Ємності зберігання формаліну
Є-2	Ємності зберігання каталізатора
Р-1	Реактор модифікування
К-1	Вакуумна колона
Еж-1	Ежектор

Продовження таблиці 6.9

1	2
X-1	Водяний холодильник
C-1	Сепаратор
П-1	Трубчаста піч
Є-3	Резервуарний парк продуктів (модифікованих бітумів) для відвантаження

Залишок після вакуумної дистиляції мазуту (гудрон) охолоджується до необхідної температури (табл. 6.8) у теплообміннику (Т-1) і поступає у реактор (Р-1). Модифікатор (формалін) змішується із каталізатором і утворена формілююча суміш подається у низ реактора (Р-1), де відбувається її взаємодія із складовими компонентами гудрону з одержанням бітуму. Сировина (гудрон) та модифікатор (суміш формаліну та каталізатора) рухаються протivotоком. Витрату сировини (гудрону) та розмір нижньої частини реактора (Р-1) підібрано таким чином, щоб забезпечити необхідний час контакту між гудроном та формілюючою сумішшю. Оскільки густина каталізатора процесу (H_2SO_4 або H_3PO_4) набагато вища за густину гудрону чи бітуму, тому він концентрується у нижній частині реактора (Р-1) звідки повертається у ємність зберігання каталізатора (Є-2).

Бітум після реактора (Р-1) поступає у вакуумну колону для вилучення води та непрореагованих компонентів. Знизу колони (К-1) виводиться товарний бітум, який направляється у резервуарний парк (Р-1).

Пари води та непрореагованих компонентів зверху реактора (Р-1) та вакуумної колони (К-1) охолоджуються та конденсуються у водяному холодильнику (Х-1) і надходять на розділення у сепаратор (С-1). В процесі модифікування у реакторі (Р-1) та розділенні у вакуумній колоні (К-1) можливе утворення невеликої кількості чорного соляру, який відділяється від води у сепараторі (С-1). Зверху сепаратора (С-1), відділяються несконденсовані речовини (в основному це формальдегід та метанол), які направляються на спалювання у трубчасту піч (П-1).

Ескіз колони окиснення гудрону ПАТ «УКРТАТНАФТА» подано на рис. 6.4.

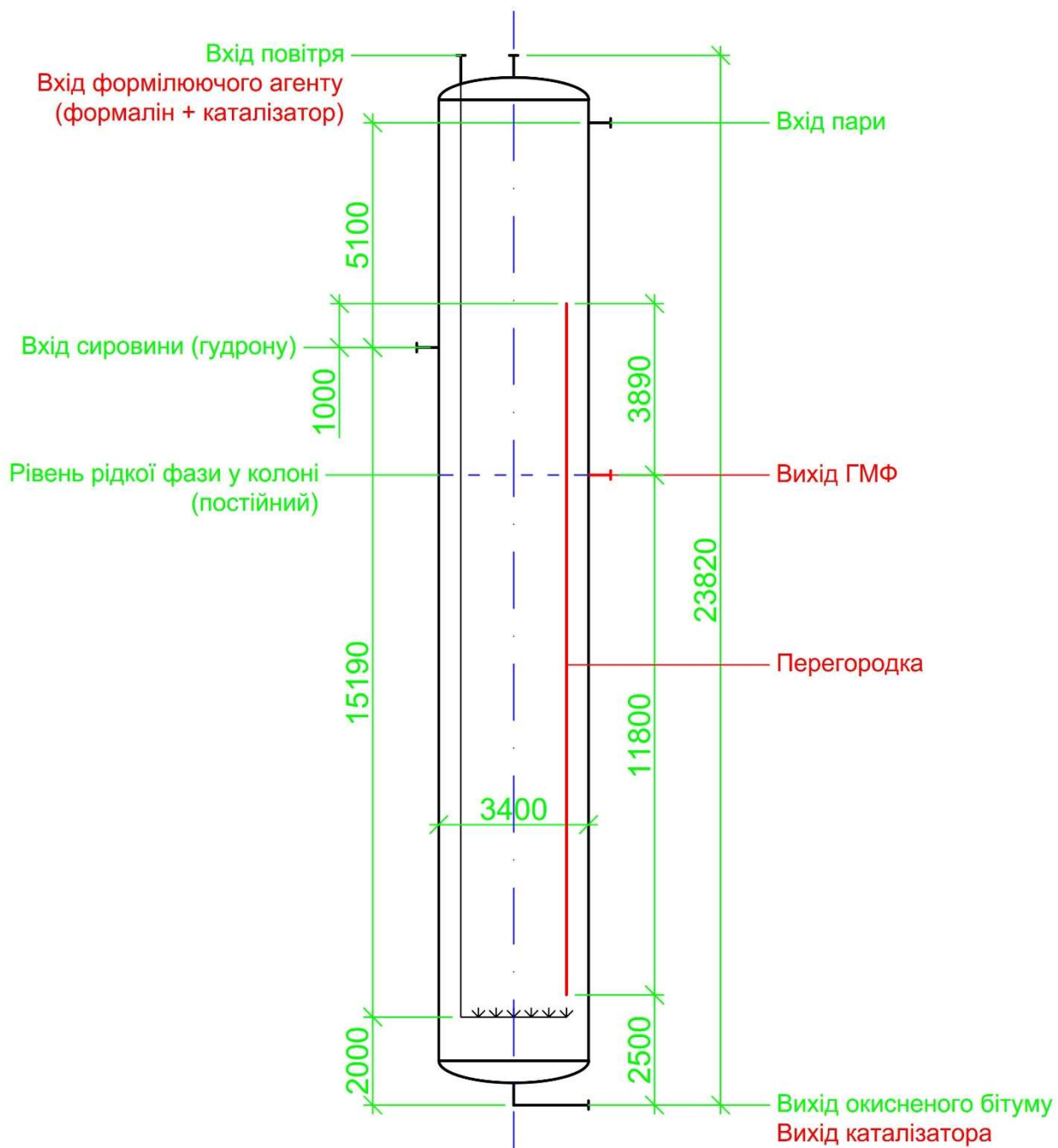


Рисунок 6.4 – Ескіз реконструкції колони окиснення гудрону
ПАТ «УКРТАТНАФТА»

Запропоновано шляхи реконструкції колони (виділено червоним кольором), з метою одержання бітумних матеріалів методом хімічного модифікування гудрону формальдегідом.

6.3 Хімічне модифікування нафтових залишків і бітумів малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями

В залежності від необхідності даний процес може бути як одностадійний (для одержання ГМА та/або БОМА), так і двостадійним (для одержання малеїнізованих гудронів та бітумів, модифікованих поліетиленгліколями).

Процеси модифікування гудронів та бітумів можуть бути реалізовані як на нафтопереробних заводах, так і на підприємствах дорожньої галузі. При чому, на нафтопереробних заводах доцільніше проводити модифікування гудронів, оскільки вони володіють відповідною сировиною.

Принципова технологічна схема двостадійного процесу послідовного модифікування МА та ПЕГ подана на рис. 6.5. Характеристика основних технологічних ліній та апаратів процесу модифікування подані у табл. 6.10 та 6.11, відповідно.

Таблиця 6.10 – Характеристика основних технологічних ліній процесу хімічного модифікування гудронів та/або бітумів МА та ПЕГ

Номер лінії	Назва	Температура, °C
1	Сировина 1 (окиснений бітум)	110-180
2	Сировина 2 (гудрон)	110-180
3	Модифікатор 1 – малеїновий ангідрид (порошок)	15-35
4	Гудрон або бітум, модифікований малеїновим ангідридом (ГМА або БОМА)	110-180
5	Модифікатор 2 – твердий (ПЕГ-2000)	15-35
6	Модифікатор 2 – рідкий (ПЕГ-200, ПЕГ-400)	15-35
7	Малеїнізований бітум, модифікований поліетиленгліколями	110-180

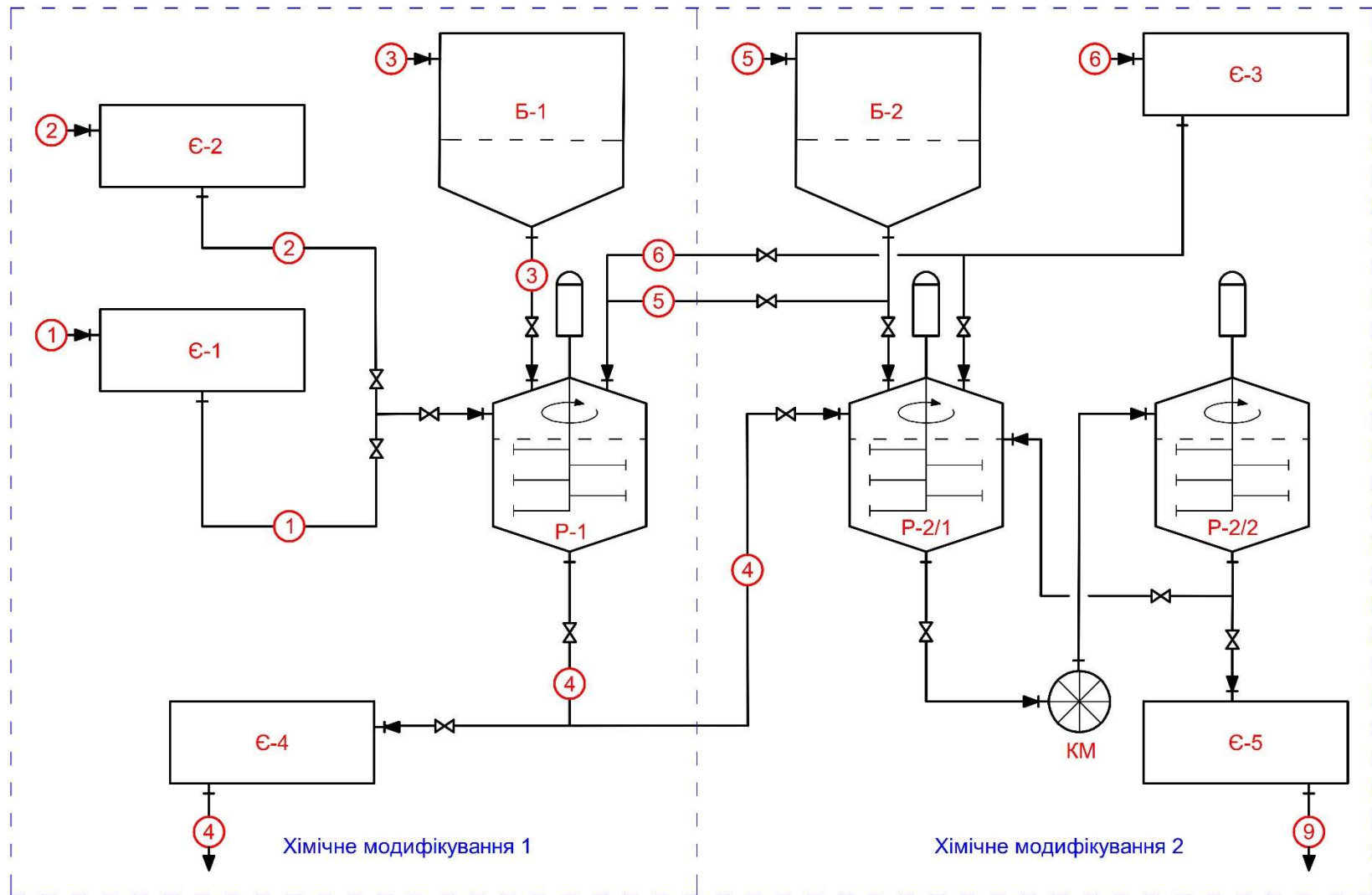


Рисунок 6.5 – Принципова технологічна схема процесу хімічного модифікування гудронів та бітумів малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями

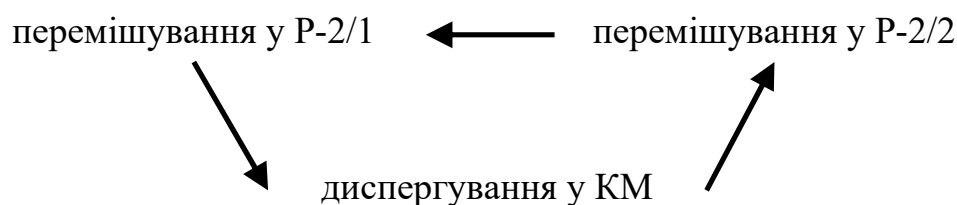
Таблиця 6.11 – Характеристика основних технологічних апаратів процесу хімічного модифікування гудронів та/або бітумів МА та ПЕГ

Позначення	Назва
Є-1	Резервуарний парк сировини 1 (бітуму)
Є-2	Резервуарний парк сировини 2 (гудрону)
Р-1	Реактор хімічного модифікування 1 (малеїновим ангідридом)
Б-1	Бункер зберігання модифікатора 1 (малеїнового ангідриду)
Є-4	Резервуарний парк гудрону та/або бітуму, модифікованого малеїновим ангідридом (ГМА та/або БОМА)
Р-2/1	Реактор хімічного модифікування 2 (поліетиленгліколями) I-ої ступені
Р-2/2	Реактор хімічного модифікування 2 (поліетиленгліколями) II-ої ступені
КМ	Колоїдний млин для диспергування
Б-2	Бункер зберігання модифікатора 2 – твердого ПЕГ-2000
Є-3	Бункер зберігання модифікатора 2 – рідкого ПЕГ-200 та ПЕГ-400
Є-5	Резервуарний парк малеїнізованого гудрону та/або бітуму, модифікованого поліетиленгліколями

Сировина (гудрон та/або бітум) і МА у необхідному співвідношенні подаються у реактор (Р-1), що являє собою циліндричну ємність з перемішуванням. У даному реакторі проходить процес хімічного модифікування гудрону та/або бітуму МА. Одержується малеїнізований гудрон (ГМА) та/або бітум (БОМА), які в залежності від необхідності, або направляється у резервуарний парк (Є-4) і на відвантаження, або на другу стадію хімічного модифікування ПЕГ.

Другий етап модифікування ГМА та/або БОМА ПЕГ можна проводити як у комплексі із першим, так і окремо на циркуляційній установці одержання БПС (рис. 6.2). На рис. 6.5 запропоновано комплексну установку процесу послідовного модифікування МА та ПЕГ.

Малеїнізована сировина поступає у реактор I-ої ступені (Р-2/1), де до неї у необхідній кількості дозують ПЕГ. Для більш ефективної взаємодії і перемішування процес проходить циркуляційно:



Така схема з використанням колоїдного млина є типовою для модифікування бітумів полімерами (SBS) з одержанням БМП, тому її використання дозволить за необхідності вводити також різні полімери при модифікуванні ПЕГ.

Готова БПС виводиться із реактора II-ої ступені (Р-2/2) і направляється у резервуарний парк (Є-5) і на відвантаження.

При приготуванні та застосуванні модифікованих в'язучих матеріалів слід керуватися діючими настановами, а саме ДСТУ 9134:2021 (комплексне модифікування) та ДСТУ-Н Б В.2.7-298:2013 (модифікування полімерами).

На даний час, на ринку України існує велике різноманіття модульних та стаціонарних установок різної продуктивності модифікування бітумів полімерами, які при незначному доопрацюванні можуть бути адаптовані під дану технологію.

6.4 Техніко-економічне обґрунтування доцільності впровадження процесів хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів

Спочатку проводили порівняння вартості запропонованих і традиційних промислових модифікаторів дорожніх бітумів.

Для визначення вартості ФФС-КВС-Н було розраховано вартість сировини, речовин і матеріалів, затрати на виробництво, які необхідні для одержання 1 тони модифікатора – ФФС-КВС-Н.

Всі наведені нижче вартості приймали на основі офіційних даних інтернет-ресурсів, які займаються реалізацією цих матеріалів. Результати розрахунку орієнтовної ціни ФФС-КВС-Н наведені у табл. 6.12.

Таблиця 6.12 – Розрахунок вартості ФФС-КВС-Н

№ з/п	Стаття	Кількість, тонн	Ціна, грн/тонну	Сума, грн
1	Реагенти в т. ч.:	–	–	43165
1.1	* ШФФ (широка фенольна фракція) в т. ч.:	3,238	18500	56665
1.1.1	СФ-ШФФ («сирий» фенол)	1,046	–	–
1.1.2	** Олива (дефенольна фракція)	2,192	14500	-31784
1.2	* Формалін (37 %-вий розчин формальдегіду)	0,537	33000	17721
1.3	* Каталізатор – концентрована хлоридна кислота	0,025	8800	563
2	Затрати на виробництво (25 % від п. 1)	–	–	10791
3	Прибуток (20 % від пп. 1-2)	–	–	10791
4	Разом без ПДВ (пп. 1-3)	–	–	64747
	ПДВ – 20 %	–	–	16187
	Загальна вартість 1 тони ФФС-КВС-Н	–	–	80933

* Згідно даних матеріального балансу для синтезу 1 тони ФФС-КВС-Н необхідно 3,238 тони ШФФ, 0,537 тонн формаліну та 0,025 тонн концентрованої хлоридної кислоти.

** Олива буде реалізована по ціні котельного палива.

З розрахунків табл. 6.12 видно, що комерційна вартість смоли ФФС-КВС-Н може становити 80933 грн/тону (81 грн/кг).

Вартість промислових модифікаторів дорожніх бітумів:

- Kraton D1101 (SBS полімер) – 160 грн/кг (дозування 2,0-5,0 % мас. на бітум);
- Calprene 501M (SBS полімер) – 175 грн/кг (дозування 2,0-5,0 % мас. на бітум);
- SASOBIT (синтетичний віск) – 155 грн/кг (дозування 1,0-4,0 % мас. на бітум);
- WETFIX BE (амінного типу) – 185 грн/кг (дозування 0,2-0,4 % мас. на бітум);
- АДБИТ-Р ТУ У 30309233.001-2000 (амінного типу) – 172,8 грн/кг (дозування 0,25-0,4 % мас. на бітум).

Отже, модифікатор ФФС-КВС-Н (дозування до 2,5 % мас. на бітум в залежності від використання, як комплексна добавка чи адгезійна) більш ніж у два рази дешевший за традиційні промислові модифікатори, що є на ринку України. Слід

відзначити, що в Україні власні добавки до бітумів практично не виробляють, а більшість ринку складають дороговартісні закордонні модифікатори.

Також, Україна володіє власними коксохімічними заводами, які виробляють фенольну фракцію, яку, як правило, продають закордон або реалізують в Україні, як компонент котельних палив по низькій вартості. На нашу думку, впровадження виробництва ФФС-КВС-Н на вітчизняних коксохімічних заводах вирішило би проблему переробки фенольної фракції і зменшило дефіцит модифікаторів українського виробництва на ринку, що також би дозволило знизити ціни на іноземні модифікатори.

Найбільш доцільним є впровадження процесів хімічного модифікування нафтових залишків формальдегідом на нафтопереробних заводах, оскільки вони володіють необхідним обладнанням і сировиною (гудроном) у необхідній кількості.

Техніко-економічне обґрунтування доцільності реалізації такого процесу залежить від затрат на виробництво і вартості реагентів, а саме модифікатора – формаліну (33000 грн/тону) і каталізатора – неорганічних кислот: технічної концентрованої сульфатної кислоти – 15000 грн/тону; технічної концентрованої хлоридної кислоти – 8800 грн/тону; технічної концентрованої ортофосфорної кислоти – 86400 грн/тону. Розрахунок витрат на модифікування гудрону формальдегідом подано у табл. 6.13.

Таблиця 6.13 – Розрахунок витрат на модифікування гудрону формальдегідом

№ з/п	Стаття	Кількість, тонн / тону гудрону	Ціна, грн/тону	Сума, грн		
				H ₂ SO ₄	HCl	H ₃ PO ₄
1	*Реагенти в т. ч.:	–	–	1440	1254	3582
1.1	Формалін	0,03	33000	990		
1.2	Каталізатор	0,03	H ₂ SO ₄ – 15000 HCl – 8800 H ₃ PO ₄ – 86400	450	264	2592
2	Затрати на виробництво (25 % від п. 1)	–	–	360	314	896
	Затрати на модифікування 1 тони гудрону	–	–	1800	1568	4478

* Розраховано для максимальної кількості формілюючого агенту 6,0 % мас. на гудрон (формаліну – 3,0 % мас. на гудрон; каталізатора – 3,0 % мас. на гудрон).

Найбільші затрати на модифікування 1 тони гудрону складають при використанні ортофосфорної кислоти – 4478 грн.

На сьогодні, вартість традиційного окисненого бітуму марки БНД 70/100 згідно **ДСТУ 4044:2109**, який використовується у дорожньому будівництві становить – 24000 грн/тонну. Аналізуючи дані табл. 6.13, якщо навіть реалізувати по цій вартості гудрони, модифіковані формальдегідом можна отримати значний економічний ефект. А якщо порівнювати процеси окиснення гудрону і модифікування формальдегідом, перший вимагає значно більших затрат (більша температура і тривалість проведення). Також слід відзначити, що гудрони, модифіковані формальдегідом володіють значно кращими фізико-механічними властивостями у порівнянні із окисненими бітумами (особливо теплостійкістю, пластичністю та адгезією до кислих мінеральних наповнювачів). Їх швидше потрібно порівнювати із бітумами модифікованими полімерами, які використовуються для верхніх шарів дорожнього покриття і вимоги до яких є значно більшими. Тому, ГМФ слід реалізувати за ціною, яка ближче саме до модифікованих, а не звичайних в'язких бітумів згідно **ДСТУ 4044:2019**.

Вартість МА становить – 60, ПЕГ-400 – 72 та ПЕГ-2000 – 95 грн/кг, що значно дешевше за традиційні полімерні модифікатори, що є на ринку України. Дозування МА та ПЕГ є приблизно співрозмірним із дозуванням традиційних полімерних модифікаторів, тому, можна вважати, економічно доцільним використання МА та ПЕГ при модифікуванні гудронів та бітумів. Виробником поліетиленгліколів в Україні є ПАТ «ЗАВОД ТОНКОГО ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ «БАРВА» (Івано-Франківська обл.), що дозволить розширити перелік вітчизняних модифікаторів бітумних матеріалів.

Зведене техніко-економічне порівняння технологій одержання дорожніх в'язучих матеріалів методами фізичного (промислових) та хімічного (досліджуваних) модифікування нафтових залишків і бітумів подано у табл. 6.14.

Таблиця 6.14 – Порівняння техніко-економічних показників відомих і досліджуваних технологій одержання бітумних матеріалів

Бітум або модифікатор	Сировина одержання або модифікування	Дозування добавки, % мас. на бітум	Властивості бітумних матеріалів							Вартість, тис. грн/тону		% до традиційного немодифікованого бітуму
			теплостійкість	стійкість до розтріскування за низької температури	адгезія до щебеню	здатність до пружного відновлення (еластичність)	стійкість до розшарування при зберіганні за високої температури	стійкість до технологічного старіння	енергозберігаюча дія	Модифікатора	* бітумного матеріалу	
Гудрон		-	-	+	-	-	+	-	-	-	12,5	52,1
Традиційні промислові немодифіковані бітуми												
Окиснений або дистиляційний бітум	гудрон	-	-	-	-	-	+	-	-	-	24	100,0
Традиційні промислові бітуми, одержані методом фізичного модифікування												
Полімери (SBS)	бітум	2,0-5,0	+	+	+	+	-	+	-	160	27,2-32,0	113,3-133,3
Адгезиви амінного типу		0,2-0,5	-	-	+	-	+	+	+	185	24,4-24,9	101,7-103,8
Синтетичні воски		1,0-4,0	+	-	-	-	+	-	+	155	25,6-30,2	106,7-125,8
Досліджувані бітуми, одержані методом хімічного модифікування												
ФФС-КВС-Н	бітум	1,0	+	-	+	-	+	+	+	** 81	26,0	108,3
Формалін / H ₂ SO ₄	гудрон	1,0/1,0	+	+	+	-	+	+	-	33/15	13,0	54,2
		3,0/3,0									13,9	57,9
МА	гудрон	2,0	+	+	+	-	+	+	-	60	13,7	57,1
	бітум										25,2	105,0
МА / ПЕГ-2000	гудрон	2,0/2,0	+	+	+	+	+	+	-	60/95	15,6	65,0
	бітум										27,1	112,9

* Не враховано затрат на виробництво.

** Розраховано за вартістю реагентів згідно матеріального балансу синтезу ФФС-КВС-Н.

Показано, що в'яжучі для асфальтобетонів одержані хімічним модифікуванням нафтових залишків доступними високо- і низькомолекулярними органічними речовинами характеризуються необхідними теплостійкістю та адгезією до кислих мінеральних матеріалів, є однорідним та стійкими до технологічного (короткотермінового) старіння. Хімічне модифікування малеїнізованих в'яжучих фікційними олігомерами (поліетиленгліколями), які містять гідроксильну групу, дозволяє надати їм більшої еластичності. При деформації покриття, із використанням таких бітумів, вони здатні до пружного відновлення, що суттєво зменшує колієутворення на дорогах.

Враховуючи низьку вартість запропонованих високо- і низькомолекулярних речовин і їх співрозмірне дозування при модифікуванні (табл. 6.14), у порівнянні із промисловими модифікаторами, доступність, в тому числі на ринку України, є економічно доцільним їх використання для одержання в'язучих дорожніх матеріалів, що дозволить здешевити вартість дорожнього покриття.

6.4 Висновки до розділу 6

У цьому розділі проведено розрахунки матеріального балансу та запропоновано принципову технологічну схему процесу синтезу термореактивного модифікатора дорожніх бітумів, а саме феноло-формальдегідної смоли, із фенолів вилучених із кам'яновугільної смоли.

Розраховано матеріальні баланси та запропоновано принципову технологічну схему модифікування нафтових залишків (гудронів) формальдегідом із використанням неорганічних кислот, як каталізаторів реакції поліконденсації смол та асфальтенів із формальдегідом. Показано, що доцільним є впровадження даної технології безпосередньо на нафтопереробних заводах.

Запропоновано комплексну принципову технологічну схему модифікування гудронів та/або бітумів, послідовно МА та ПЕГ, яка дозволяє одержати еластичні БПС, які є стійким до розшарування при зберіганні за високих температур.

Враховуючи низьку вартість запропонованих модифікаторів і їх співрозмірне дозування, у порівнянні із промисловими добавками, доступність, в тому числі на ринку України, є економічно доцільним їх використання для одержання бітумів, що дозволить здешевити вартість дорожнього покриття.

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливу науково-практичну проблему – розроблено основи технологій хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів з використанням доступних високо- та низькомолекулярних органічних речовин для одержання дорожніх в'язучих матеріалів з покращеними фізико-механічними властивостями.

2. Запропоновано новий підхід у одержанні дорожніх бітумів методом хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом. Дослідження групового вуглеводневого складу продуктів процесу та їх FTIR-спектральний аналіз, показали, що необхідні олігомери – арено-формальдегідні смоли, утворюються безпосередньо у процесі хімічного модифікування, внаслідок поліконденсації складових частин сировини (в основному смол та асфальтенів) із формальдегідом.

3. Встановлено вплив основних технологічних параметрів на процес хімічного модифікування гудронів формальдегідом та доведено, що за кількості формілюючої суміші (формаліну і H_2SO_4) – до 6,0 % мас. на гудрон, масового співвідношення формалін / H_2SO_4 – 1 / 1, температури – 80-120 °C і тривалості – 0,5-1,0 год. можна одержати дорожні бітуми, які за показником пенетрації, температури розм'якшення і зчеплюваності до поверхні скла та щебеню, відповідають в'язким бітумам згідно ДСТУ 4044:2019; бітумам, модифікованим полімерами згідно ДСТУ 9116:2021 та бітумам, модифікованим адгезійними добавками згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011.

4. Запропоновано принципову технологічну схему установки одержання термореактивного модифікатора (фенол-крезол-формальдегідних смол) дорожніх бітумів із використанням суміші фенолу і крезолів («сирого» фенолу) вилученої із фенольної фракції кам'яновугільної смоли, яка є значно дешевшою за чистий фенол.

5. Встановлено оптимальні значення основних технологічних параметрів синтезу (кількість каталізатора (HCl) – 2,4 % мас. на феноли; масове співвідношення «сирий» фенол / формальдегід – 1,95 / 1; температура – 84 °C; тривалість – 42 хв.) фенол-крезол-формальдегідної смоли з виходом 95,0 % мас. на «сирий» фенол та

температурою розм'якшення – 93 °С, як ефективного модифікатора дорожніх нафтових бітумів.

6. Модифікування дорожніх бітумів фенол-крезоло-формальдегідною смолою одержаною із продуктів коксування вугілля у кількості 1,0 % мас. на бітум за 190 °С і 60 хв. дозволяє одержати в'язучі, які за показниками зчеплюваності із поверхнями скла і щебеню відповідають модифікованим адгезійними добавками згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011.

7. Показано можливість використання малеїнового ангідриду, як спінювача бітумів, що дозволяє знизити температури приготування асфальтобетонних сумішей та ущільнення асфальтобетонних покриттів не погіршуючи фізико-механічних властивостей асфальтобетонів, що дасть змогу зменшити витрати на будівництво доріг. За такого використання малеїновий ангідрид виконує дві функції, а саме спінювача і модифікатора бітумів.

8. Встановлено, що метод хімічного модифікування малеїнізованих нафтових залишків і бітумів поліетиленгліколем марки ПЕГ-2000, у кількості 2,0 % мас. на сировину, дає змогу одержати бітум-полімерні композиції з температурою розм'якшення 52,6-58,0 °С, які володіють еластичністю – 39,1-50,2 % і є стійкими до розшарування при довготривалому зберіганні за високих температур.

9. Здійснено підбір складу щебенево-мастикових асфальтобетонних сумішей із використанням в'язучих, одержаних методом хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів та проведені випробування зразків асфальтобетонних покриттів із їх використанням. Встановлено, що за основними фізико-механічними властивостями одержані зразки покриттів відповідають вимогам до щебенево-мастикових асфальтобетонів марки ЩМА-15 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015, вимоги для яких є найбільш жорсткими, оскільки вони використовуються, як верхні зносостійкі шари дорожнього покриття.

10. Запропоновано принципові технологічні схеми процесів хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом, малеїновим ангідридом, поліетиленгліколями та термореактивною фенол-крезоло-формальдегідною смолою. Із врахуванням дозування запропонованих реагентів

розраховано, що вартість одержаних бітумних матеріалів із нафтових залишків (гудронів) становить – 13,0-15,6 тис. грн/тону, що на 35,0-45,8 % дешевше від традиційних окиснених бітумів. При модифікуванні бітумів вартість отриманих продуктів становить – 25,2-27,1 тис. грн/тону, яка є співрозмірною із вартістю промислових немодифікованих і модифікованих бітумів. Ефективність розроблених методів хімічного модифікування підтверджено виготовленням дослідно-промислових партій в'язучих дорожніх матеріалів на нафтопереробному і асфальтобетонному заводах та випробуванням в'язучих матеріалів та асфальтобетонних покриттів із їх використанням у спеціалізованих сертифікованих дорожніх лабораторіях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. AASHTO M 320. (2022). Standard specification for performance-graded asphalt binder.
2. Adiko, S. B., Gureev, A. A., Khasanova, N. M., & Sakharov, B. V. (2021). Processing of High-Paraffinic vacuum residues by thermocatalytic methods to obtain bitumen. *Construction and Building Materials*, 285, 122880. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122880>
3. Ahmad, M., Beddu, S., Hussain, S., Manan, A., & Itam, Z. B. (2019). Mechanical properties of hot-mix asphalt using waste crumber rubber and phenol formaldehyde polymer. *AIMS Materials Science*, 6(6), 1164-1175. <https://doi.org/10.3934/matersci.2019.6.1164>
4. Ahmedzade, P., & Yilmaz, M. (2008). Effect of polyester resin additive on the properties of asphalt binders and mixtures. *Construction and building materials*, 22(4), 481-486. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.11.015>
5. Ahmedzade, P., Demirelli, K., Günay, T., Biryan, F., & Alqudah, O. (2015). Effects of waste polypropylene additive on the properties of bituminous binder. *Procedia Manufacturing*, 2, 165-170. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2015.07.029>
6. Akbari, A., & Modarres, A. (2020). Fatigue response of HMA containing modified bitumen with nano-clay and nano-alumina and its relationship with surface free energy parameters. *Road Materials and Pavement Design*, 21(6), 1490-1513. <https://doi.org/10.1080/14680629.2018.1553733>
7. Al-Abdul Wahhab, H. I., Dalhat, M. A., & Habib, M. A. (2017). Storage stability and high-temperature performance of asphalt binder modified with recycled plastic. *Road materials and pavement design*, 18(5), 1117-1134. <https://doi.org/10.1080/14680629.2016.1207554>
8. Aldagari, S., Hung, A. M., Shariati, S., Kabir, S. F., Ranka, M., Bird, R. C., & Fini, E. H. (2022). Enhanced sustainability at the bitumen-aggregate interface using organosilane coating technology. *Construction and Building Materials*, 359, 129500. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129500>

9. Al-Otoom, A., Al-Harashseh, M., Allawzi, M., Kingman, S., Robinson, J., Al-Harashseh, A., & Saeid, A. (2013). Physical and thermal properties of Jordanian tar sand. *Fuel Processing Technology*, 106, 174-180.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.07.021>
10. Al-Sabaei, A. M., Agus Mustofa, B., Sutanto, M. H., Sunarjono, S., & Bala, N. (2020). Aging and Rheological Properties of Latex and Crumb Rubber Modified Bitumen Using Dynamic Shear Rheometer. *Journal of Engineering & Technological Sciences*, 52(3). <https://doi.org/10.5614/j.eng.technol.sci.2020.52.3.6>
11. Ansari, A. H., Jakarni, F. M., Muniandy, R., Hassim, S., & Elahi, Z. (2021). Natural rubber as a renewable and sustainable bio-modifier for pavement applications: A review. *Journal of Cleaner Production*, 289, 125727.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125727>
12. Anupam, K., Akinmade, D., Kasbergen, C., Erkens, S., & Adebisi, F. (2022). A state-of-the-art review of Natural bitumen in pavement: Underlining challenges and the way forward. *Journal of Cleaner Production*, 134957.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134957>
13. Apostolidis, P., Liu, X., Erkens, S. M. J. G., & Scarpas, A. (2019). Evaluation of epoxy modification in bitumen. *Construction and Building Materials*, 208, 361-368.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.013>
14. Appiah, J. K., Berko-Boateng, V. N., & Tagbor, T. A. (2017). Use of waste plastic materials for road construction in Ghana. *Case studies in construction materials*, 6, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2016.11.001>
15. Asphalt Institute and Eurobitume. (2015). *The bitumen industry – a global perspective: production, chemistry, use, specification, and occupational exposure*. Third edition.
16. ASTM D240-19. (2019). *Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*.
17. ASTM D4294-21. (2021). *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*.
18. ASTM D445-21e2. (2022). *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)*.

19. ASTM D482-19. (2019). Standard test method for ash from petroleum products.
20. ASTM D6373-21a. (2021). Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder.
21. ASTM D95-13(2018). (2018). Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation.
22. ASTM D97-17b(2022). (2022). Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products.
23. Azahar, N. M., Hassan, N. A., Jaya, R. P., Hainin, M. R., Yusoff, N. I. M., Kamaruddin, N. H. M., ... & Yaacob, H. (2021). Properties of cup lump rubber modified asphalt binder. *Road Materials and Pavement Design*, 22(6), 1329-1349. <https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1687007>
24. Azam, A. M., El-Badawy, S. M., & Alabasse, R. M. (2019). Evaluation of asphalt mixtures modified with polymer and wax. *Innovative Infrastructure Solutions*, 4(1), 43. <https://doi.org/10.1007/s41062-019-0230-3>
25. Bagshaw, S. A., Kemmitt, T., Waterland, M., & Brooke, S. (2019). Effect of blending conditions on nano-clay bitumen nanocomposite properties. *Road Materials and Pavement Design*, 20(8), 1735-1756. <https://doi.org/10.1080/14680629.2018.1468802>
26. Bala, N., Kamaruddin, I., Napiah, M., & Sutanto, M. H. (2019). Polymer nanocomposite-modified asphalt: characterisation and optimisation using response surface methodology. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44, 4233-4243. <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3377-x>
27. Baldino, N., Gabriele, D., Lupi, F. R., Rossi, C. O., Caputo, P., & Falvo, T. (2013). Rheological effects on bitumen of polyphosphoric acid (PPA) addition. *Construction and Building Materials*, 40, 397-404. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.001>
28. Baumgardner, G. L., Masson, J. F., Hardee, J. R., Menapace, A. M., & Williams, A. G. (2005). Polyphosphoric acid modified asphalt: proposed mechanisms. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 74, 283-305.

29. Bazmara, B., Tahersima, M., & Behravan, A. (2018). Influence of thermoplastic polyurethane and synthesized polyurethane additive in performance of asphalt pavements. *Construction and Building Materials*, 166, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01>
30. Becker, M. Y., Muller, A. J., & Rodriguez, Y. (2003). Use of rheological compatibility criteria to study SBS modified asphalts. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(7), 1772-1782. <https://doi.org/10.1002/app.12764>
31. Behl, A., Sharma, G., & Kumar, G. (2014). A sustainable approach: Utilization of waste PVC in asphaltting of roads. *Construction and Building Materials*, 54, 113-117. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.050>
32. Bettahar, F., Bekkar, F., Pérez-Álvarez, L., Ferahi, M. I., Meghabar, R., Vilas-Vilela, J. L., & Ruiz-Rubio, L. (2021). Tough hydrogels based on maleic anhydride, bulk properties study and microfiber formation by electrospinning. *Polymers*, 13(6), 972. <https://doi.org/10.3390/polym13060972>
33. Bindu, C. S., Joseph, M. S., Sibinesh, P. S., George, S., & Sivan, S. (2020). Performance evaluation of warm mix asphalt using natural rubber modified bitumen and cashew nut shell liquid. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 13, 442-453. <https://doi.org/10.1007/s42947-020-0241-7>
34. Binti Joohari, I., & Giustozzi, F. (2020). Hybrid polymerisation: An exploratory study of the chemo-mechanical and rheological properties of hybrid-modified bitumen. *Polymers*, 12(4), 945. <https://doi.org/10.3390/polym12040945>
35. Bitumen Market. (2022). Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regional Outlook, and Forecast 2022-2030. Precedence Research. URL: <https://www.precedenceresearch.com/bitumen-market>
36. Biturox. <https://www.biturox.com>
37. Błażejowski, K. & Wójcik-Wiśniewska, M. (2017). *Bitumen Handbook*. Poland: ORLEN Asphalt.
38. Błażejowski, K. (2021). *Bitumen Handbook*. Poland: ORLEN Asphalt.
39. Brasileiro, L., Moreno-Navarro, F., Tauste-Martínez, R., Matos, J., & Rubio-Gámez, M. D. C. (2019). Reclaimed polymers as asphalt binder modifiers for more

sustainable roads: A review. *Sustainability*, 11(3), 646.
<https://doi.org/10.3390/su11030646>

40. Bratychak, M., Strap, G., Shyshchak, O., & Astakhova, O. (2014). Chemical modification of polyglycidyl phenolformaldehyde oligomers by methacrylic acid. <https://doi.org/10.23939/chcht08.02.157>
41. Bressi, S., Fiorentini, N., Huang, J., & Losa, M. (2019). Crumb rubber modifier in road asphalt pavements: State of the art and statistics. *Coatings*, 9(6), 384. <https://doi.org/10.3390/coatings9060384>
42. Brovelli, C., Crispino, M., Pais, J., & Pereira, P. (2015). Using polymers to improve the rutting resistance of asphalt concrete. *Construction and Building Materials*, 77, 117-123. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.060>
43. Brożyna, D., & Kowalski, K. J. (2016). Assessment of polyethylen-modified bitumen adhesion using computer image analysis. *Archives of Civil Engineering*, 62(4). <https://doi.org/10.1515/ace-2015-0106>
44. Brugnara, M. (2007). Using the ESEM for the measurement of contact angles on flat samples. *Microscopy and analysis*, 119, 17. <https://doi.org/10.1002/micro.592>
45. Bulatović, V. O., Rek, V., & Marković, J. (2014). Rheological properties of bitumen modified with ethylene butylacrylate glycidylmethacrylate. *Polymer Engineering & Science*, 54(5), 1056-1065. <https://doi.org/10.1002/pen.23649>
46. Cantin, S., Bouteau, M., Benhabib, F., & Perrot, F. (2006). Surface free energy evaluation of well-ordered Langmuir–Blodgett surfaces: Comparison of different approaches. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 276(1-3), 107-115. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.025>
47. Carpani, C., Bocci, E., Prospero, E., & Bocci, M. (2022). Evaluation of the rheological and performance behaviour of bitumen modified with compounds including crumb rubber from waste tires. *Construction and Building Materials*, 361, 129679. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129679>
48. Casas, Y. A., Duran, J. A., Schoeggl, F. F., & Yarranton, H. W. (2019). Settling of asphaltene aggregates in n-alkane diluted bitumen. *Energy & Fuels*, 33(11), 10687-10703. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02571>

49. Chen, M., Geng, J., Xia, C., He, L., & Liu, Z. (2021). A review of phase structure of SBS modified asphalt: Affecting factors, analytical methods, phase models and improvements. *Construction and Building Materials*, 294, 123610. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123610>
50. Chopra, A., & Singh, S. (2022). Performance evaluation on epoxy modified bituminous mix. *Materials Today: Proceedings*, 51, 1197-1200. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.206>
51. Costa, L. M., Silva, H. M. R. D., Oliveira, J. R., & Fernandes, S. R. (2013). Incorporation of waste plastic in asphalt binders to improve their performance in the pavement. *Int. J. Pavement Res. Technol*, 6(4), 457-464. [https://doi.org/10.6135/ijprt.org.tw/2013.6\(4\).457](https://doi.org/10.6135/ijprt.org.tw/2013.6(4).457)
52. Costa, L. M., Silva, H. M., Peralta, J., & Oliveira, J. R. (2019). Using waste polymers as a reliable alternative for asphalt binder modification – Performance and morphological assessment. *Construction and Building Materials*, 198, 237-244. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.279>
53. Cuadri, A. A., Partal, P., Navarro, F. J., García-Morales, M., & Gallegos, C. (2011). Bitumen chemical modification by thiourea dioxide. *Fuel*, 90(6), 2294-2300. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.02.035>
54. Cubuk, M., Gürü, M., & Çubuk, M. K. (2009). Improvement of bitumen performance with epoxy resin. *Fuel*, 88(7), 1324-1328. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.12.024>
55. Çubuk, M., Gürü, M., Çubuk, M. K., & Arslan, D. (2014). Rheological properties and performance evaluation of phenol formaldehyde modified bitumen. *Journal of materials in civil engineering*, 26(6), 04014015. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000889](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000889)
56. Cullen, P.J. (2009). *Food Mixing: Principles and Applications* Edited. A John Wiley & Sons, 320.
57. De Carcer, Í. A., Masegosa, R. M., Viñas, M. T., Sanchez-Cabezudo, M., Salom, C., Prolongo, M. G., ... & Páez, A. (2014). Storage stability of SBS/sulfur modified bitumens at high temperature: Influence of bitumen composition and structure.

Construction and Building Materials, 52, 245-252.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.069>

58. Dehouche, N., Kaci, M., & Mouillet, V. (2016). The effects of mixing rate on morphology and physical properties of bitumen/organo-modified montmorillonite nanocomposites. *Construction and Building Materials*, 114, 76-86.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.151>
59. Dickie, J. P., & Yen, T. F. (1967). Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. *Analytical chemistry*, 39(14), 1847-1852.
<https://doi.org/10.1021/ac50157a057>
60. Doran, P. M. (2013). *Bioprocess Engineering Principles (Second Edition)*. Chapter 8. Mixing. Elsevier, 255-332. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-220851-5.00008-3>
61. Draper, N. R., & Smith, H. (1998). *Applied regression analysis (Vol. 326)*. John Wiley & Sons.
62. Duran, J. A., Casas, Y. A., Xiang, L., Zhang, L., Zeng, H., & Yarranton, H. W. (2018). Nature of asphaltene aggregates. *Energy & Fuels*, 33(5), 3694-3710.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03057>
63. EN 12274-4:2018. (2018). Slurry surfacing - Test methods - Part 4: Determination of cohesion of the mix.
64. EN 13924-1:2015. (2015). Bitumen and bituminous binders - Specification framework for special paving grade bitumen - Part 1: Hard paving grade bitumens.
65. EN ISO 3405:2019. (2019). Petroleum and related products from natural or synthetic sources. Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure (ISO 3405:2019).
66. Erkuş, Y., & Kök, B. V. (2023). Comparison of physical and rheological properties of calcium carbonate-polypropylene composite and SBS modified bitumen. *Construction and Building Materials*, 366, 130196.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.130196>
67. Eurobitume. (2011). Physical differentiation between air-rectified and oxidised bitumens. [http://www.materialedge.co.uk/docs/Differentiating-air-rectified-and-oxidised-bitumens_0\[1\].pdf](http://www.materialedge.co.uk/docs/Differentiating-air-rectified-and-oxidised-bitumens_0[1].pdf)

68. Farhan, M. M., Rabeea, M. A., Muslim, R. F., & Zidan, T. A. (2021). Chemical composition (saturate fraction) of western Iraq natural bitumen. *Materials Today: Proceedings*, 42, 2527-2533. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.574>
69. Formela, K., Sulkowski, M., Saeb, M. R., Colom, X., & Haponiuk, J. T. (2016). Assessment of microstructure, physical and thermal properties of bitumen modified with LDPE/GTR/elastomer ternary blends. *Construction and Building Materials*, 106, 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.108>
70. Fotland, P., & Anfindsen, H. (1998). Conductivity of asphaltenes. *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, 247-266. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1615-0_8
71. García-Travé, G., Tauste, R., Moreno-Navarro, F., Sol-Sánchez, M., & Rubio-Gámez, M. C. (2016). Use of reclaimed geomembranes for modification of mechanical performance of bituminous binders. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28(7), 04016021. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001507](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001507)
72. Gardziella, A., Pilato, L. A., & Knop, A. (2013). *Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology*. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04101-7>
73. Gautam, P. K., Kalla, P., Jethoo, A. S., Agrawal, R., & Singh, H. (2018). Sustainable use of waste in flexible pavement: A review. *Construction and Building Materials*, 180, 239-253.
74. Ge, D., Yan, K., You, Z., & Xu, H. (2016). Modification mechanism of asphalt binder with waste tire rubber and recycled polyethylene. *Construction and Building Materials*, 126, 66-76. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.014>
75. Geckil, T., & Seloglu, M. (2018). Performance properties of asphalt modified with reactive terpolymer. *Construction and Building Materials*, 173, 262-271. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.036>
76. Ginell, R., & Simha, R. (1943). On the Kinetics of Polymerization Reactions. II. Second and Combined First and Second Order Initiation Reactions. Mutual Stabilization of Growing Chains¹. *Journal of the American Chemical Society*, 65(4), 715-727. <https://doi.org/10.1021/ja01244a057>

77. Grönniger, J., Wistuba, M. P., & Renken, P. (2010). Adhesion in bitumen-aggregate-systems: New technique for automated interpretation of rolling bottle tests. *Road materials and pavement design*, 11(4), 881-898. <https://doi.org/10.1080/14680629.2010.9690311>
78. Grynyshyn, O., Astakhova, O., & Chervinsky, T. (2010). Production of bitumen modified by petroleum resins on the basis of tars of Ukrainian oils. *Chemistry & Chemical Technology*, 4(3), 241-246.
79. Grynyshyn, O., Bratychak, M., Krynytskiy, V., & Donchak, V. (2008). Petroleum resins for bitumens modification. *Chemistry & Chemical Technology*, 2(1), 47-53.
80. Gulzar, S., & Underwood, S. (2019). Use of polymer nanocomposites in asphalt binder modification. *Advanced Functional Textiles and Polymers*, 405-431. <https://doi.org/10.1002/9781119605843.ch14>
81. Günay, T., & Ahmedzade, P. (2020). Physical and rheological properties of nano-TiO₂ and nanocomposite modified bitumens. *Construction and Building Materials*, 243, 118208. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118208>
82. Gunka, V., Hrynychuk, Y., Demchuk, Y., Donchenko, M., Prysiashnyi, Y., Reutsky, V., & Astakhova, O. (2023). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 7. Study of the Structure of Formaldehyde Modified Tars. *Chem. Chem. Technol*, 17, 211-220.
83. Guo, F., Pei, J., Zhang, J., Xue, B., Sun, G., & Li, R. (2020). Study on the adhesion property between asphalt binder and aggregate: A state-of-the-art review. *Construction and Building Materials*, 256, 119474. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119474>
84. Gupta, A., & Chopra, E. (2019). Comparative study of conventional and bakelite modified bituminous mix. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 10(3).
85. Hamed, G. H., & Moghadas Nejad, F. (2015). Using energy parameters based on the surface free energy concept to evaluate the moisture susceptibility of hot mix asphalt. *Road Materials and Pavement Design*, 16(2), 239-255. <https://doi.org/10.1080/14680629.2014.990049>

86. Han, L., Zheng, M., & Wang, C. (2016). Current status and development of terminal blend tyre rubber modified asphalt. *Construction and Building Materials*, 128, 399-409. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.080>
87. Han, Y., Tian, J., Ding, J., Shu, L., & Ni, F. (2022). Evaluating the storage stability of SBR-modified asphalt binder containing polyphosphoric acid (PPA). *Case Studies in Construction Materials*, 17, e01214. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01214>
88. Hansen, C. M. (2007). *Hansen solubility parameters: a user's handbook* (2nd ed.). CRC press.
89. Hariadi, D., Saleh, S. M., Yamin, R. A., & Aprilia, S. (2021). Utilization of LDPE plastic waste on the quality of pyrolysis oil as an asphalt solvent alternative. *Thermal Science and Engineering Progress*, 23, 100872. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2021.100872>
90. Harrigan, E., Leahy, R., & Youtcheff, J. (1994). *Superpave manual of specifications, test methods and practices*. SHRP-A-379. Strategic Highway Research Program.
91. Harter, H. L., & Owen, D. B. (Eds.). (1973). *Selected tables in mathematical statistics* (Vol. 1). American Mathematical Soc.
92. He, P., Chen, L., Shao, L., Zhang, H., & Lü, F. (2019). Municipal solid waste (MSW) landfill: A source of microplastics?-Evidence of microplastics in landfill leachate. *Water research*, 159, 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.060>
93. Herrington, P. R., Wu, Y., & Forbes, M. C. (1999). Rheological modification of bitumen with maleic anhydride and dicarboxylic acids. *Fuel*, 78(1), 101-110. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00120-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00120-3)
94. Higashihara, G., & Okoshi, A. (2017). U.S. Patent No. 9,725,551. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
95. Hunter, R. N., Self, A., & Read, J. (2015). *The shell bitumen handbook*. London, UK: Shell Bitumen.
96. Ibrahim, S., Daik, R., & Abdullah, I. (2014). Functionalization of liquid natural rubber via oxidative degradation of natural rubber. *Polymers*, 6(12), 2928-2941. <https://doi.org/10.3390/polym6122928>

97. Imoto, M., Huang, C. Y., Iguchi, T., Sakurai, F., Kuraya, T., Yoshioka, S., ... & Itakura, J. (1961). Preparation of thermosetting hydrocarbon resin. Resins from formaldehyde, LXIII. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 43(1), 189-219. <https://doi.org/10.1002/macp.1961.020430121>
98. ISSA Technical Bulletin A105. (2010). Recommended Performance Guidelines for Emulsified Asphalt Slurry Seal, International Slurry Surfacing Association, Annapolis, MD.
99. ISSA Technical Bulletin No 100. (2018). Test Method for Wet Track Abrasion of Slurry Surfaces, International Slurry Surfacing Association, Glen Ellyn, Illinois.
100. ISSA Technical Bulletin No 139. (1990). Test Method to Classify Emulsified Asphalt/Aggregate Mixture Systems by Modified Cohesion Tester Measurement of Set and Cure Characteristics, International Slurry Surfacing Association, Washington, DC.
101. Ivashkiv, O., Astakhova, O., Shyshchak, O., Plonska-Brzezinska, M., & Bratychak, M. (2015). Structure and application of ED-20 epoxy resin hydroxy-containing derivatives in bitumen-polymeric blends. *Chemistry & Chemical Technology*, (9, No 1), 69-76.
102. Joohari, I. B., Maniam, S., & Giustozzi, F. (2022). Influence of compatibilizers on the storage stability of hybrid polymer-modified bitumen with recycled polyethylene. In *Plastic Waste for Sustainable Asphalt Roads* (pp. 215-232). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85789-5.00011-3>
103. Kabir, S. F., Mousavi, M., Hung, A. M., & Fini, E. H. (2022). High-sulfur bitumen amplifies the effect of polyphosphoric acid. *Fuel*, 314, 123128. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123128>
104. Kamal, M. M., Hadithon, K. A., & Bakar, R. A. (2020, May). Natural rubber modified asphalt. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 498, No. 1, p. 012001). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/498/1/012001>
105. Kamelia, L., Rietjens, I. M., & Boogaard, P. J. (2021). Developmental toxicity testing of the fume condensate extracts of bitumen and oxidized asphalt in a series of in vitro alternative assays. *Toxicology in Vitro*, 75, 105195.

106. Kang, Y., Wang, F., & Chen, Z. (2010). Reaction of asphalt and maleic anhydride: Kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 164(1), 230-237. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.020>
107. Kishchynskyi, S., Nagaychuk, V., & Bezuglyi, A. (2016). Improving quality and durability of bitumen and asphalt concrete by modification using recycled polyethylene based polymer composition. *Procedia engineering*, 143, 119-127. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.016>
108. Kök, B. V., & Çolak, H. (2011). Laboratory comparison of the crumb-rubber and SBS modified bitumen and hot mix asphalt. *Construction and Building Materials*, 25(8), 3204-3212. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.03.005>
109. Kok, B. V., Yalcin, B. F., Yilmaz, M., & Yalcin, E. (2022). Performance evaluation of bitumen modified with styrene–isoprene-styrene and crumb rubber compound. *Construction and Building Materials*, 344, 128304. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128304>
110. Komačka, J., Budjačová, E., & Remišová, E. (2019). Colour-histogram-based assessment procedure of the rolling bottle test considering the drawbacks in the digital image analysis of bitumen–aggregate systems. *Materials and Structures*, 52, 1-15. <https://doi.org/10.1617/s11527-019-1359-4>
111. Kosma, V., Hayrapetyan, S., Diamanti, E., Dhawale, A., & Giannelis, E. P. (2018). Bitumen nanocomposites with improved performance. *Construction and Building Materials*, 160, 30-38. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.024>
112. Kovinich, J., Kuhn, A., Wong, A., Ding, H., & Hesp, S. A. (2022). Wax in Asphalt: A comprehensive literature review. *Construction and Building Materials*, 342, 128011. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128011>
113. Kumandaş, A., Çavdar, E., Oruç, Ş., Pancar, E. B., & Kök, B. V. (2022). Effect of WCO addition on high and low-temperature performance of RET modified bitumen. *Construction and Building Materials*, 323, 126561. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126561>
114. Lastra-González, P., Calzada-Pérez, M. A., Castro-Fresno, D., Vega-Zamanillo, Á., & Indacochea-Vega, I. (2016). Comparative analysis of the performance of asphalt

- concretes modified by dry way with polymeric waste. *Construction and Building Materials*, 112, 1133-1140. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.156>
115. Leal Filho, W., Saari, U., Fedoruk, M., Iital, A., Moora, H., Klöga, M., & Voronova, V. (2019). An overview of the problems posed by plastic products and the role of extended producer responsibility in Europe. *Journal of cleaner production*, 214, 550-558. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.256>
116. Lee, Y. K., Kim, H. J., Rafailovich, M., & Sokolov, J. (2002). Curing monitoring of phenolic resol resins via atomic force microscope and contact angle. *International journal of adhesion and adhesives*, 22(5), 375-384. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(02\)00017-9](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(02)00017-9)
117. Lesueur, D. (2009). The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in colloid and interface science*, 145(1-2), 42-82. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011>
118. Li, M., Zhang, M., Rong, H., Zhang, X., He, L., Han, P., & Tong, M. (2021). Transport and deposition of plastic particles in porous media during seawater intrusion and groundwater-seawater displacement processes. *Science of The Total Environment*, 781, 146752. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146752>
119. Li, R., Wang, C., Wang, P., & Pei, J. (2016). Preparation of a novel flow improver and its viscosity-reducing effect on bitumen. *Fuel*, 181, 935-941. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.028>
120. Little, D. N., & Bhasin, A. (2007). Using surface energy measurements to select materials for asphalt pavement (No. NCHRP Project 9-37). <https://doi.org/10.17226/22001>
121. Liu, S., Zhou, S., & Peng, A. (2020). Evaluation of polyphosphoric acid on the performance of polymer modified asphalt binders. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(34), 48984. <https://doi.org/10.1002/app.48984>
122. Lu, X., & Isacson, U. (1997). Compatibility and storage stability of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens. *Materials and Structures*, 30, 618-626. <https://doi.org/10.1007/BF02486904>

123. Lugeiyamu, L., Kunlin, M., Mensahn, E. S., & Faraz, A. (2021). Utilization of waste polyethylene terephthalate (PET) as partial replacement of bitumen in stone mastic asphalt. *Construction and Building Materials*, 309, 125176. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125176>
124. Mahali, I., & Sahoo, U. C. (2019). Rheological characterization of Nanocomposite modified asphalt binder. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 12, 589-594. <https://doi.org/10.1007/s42947-019-0070-8>
125. Mamuye, Y., Liao, M. C., & Do, N. D. (2022). Nano-Al₂O₃ composite on intermediate and high temperature properties of neat and modified asphalt binders and their effect on hot mix asphalt mixtures. *Construction and Building Materials*, 331, 127304. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127304>
126. Marccuson, J. (1918). Der chemische Aufbau der Kunstasphalte. *Angewandte Chemie*, 31(47), 113-123. <https://doi.org/10.1002/ange.19180314701>
127. Martínez-Estrada, A., Chávez-Castellanos, A. E., Herrera-Alonso, M., & Herrera-Nájera, R. (2010). Comparative study of the effect of sulfur on the morphology and rheological properties of SB-and SBS-modified asphalt. *Journal of applied polymer science*, 115(6), 3409-3422. <https://doi.org/10.1002/app.31407>
128. Martínez-Rodríguez, M., & Esquena, J. (2021). Wetting and interfacial properties of bitumen at room temperature, and the role of naturally present ionic molecules. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 609, 125575. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125575>
129. Mashaan, N. S., Chegenizadeh, A., Nikraz, H., & Rezagholilou, A. (2021). Investigating the engineering properties of asphalt binder modified with waste plastic polymer. *Ain Shams Engineering Journal*, 12(2), 1569-1574. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.08.035>
130. Masson, J. F. (2008). Brief review of the chemistry of polyphosphoric acid (PPA) and bitumen. *Energy & Fuels*, 22(4), 2637-2640. <https://doi.org/10.1021/ef800120x>
131. Masson, J. F., & Gagné, M. (2008). Polyphosphoric acid (PPA)-modified bitumen: disruption of the asphaltenes network based on the reaction of nonbasic nitrogen with PPA. *Energy & fuels*, 22(5), 3402-3406. <https://doi.org/10.1021/ef8002944>

132. Masson, J. F., Collins, P., Robertson, G., Woods, J. R., & Margeson, J. (2003). Thermodynamics, phase diagrams, and stability of bitumen-polymer blends. *Energy & Fuels*, 17(3), 714-724. <https://doi.org/10.1021/ef0202687>
133. Mazumder, M., Ahmed, R., Ali, A. W., & Lee, S. J. (2018). SEM and ESEM techniques used for analysis of asphalt binder and mixture: A state of the art review. *Construction and Building Materials*, 186, 313-329. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.126>
134. Mei, A., Fusco, R., Moroni, M., Fiore, N., Fontinovo, G., & D'Andrea, A. (2021). Affinity between Bitumen and Aggregate in Hot Mix Asphalt by Hyperspectral Imaging and Digital Picture Analysis. *Coatings*, 11(6), 648. <https://doi.org/10.3390/coatings11060648>
135. Meng, J., Sontti, S. G., & Zhang, X. (2022). Review of microscale dynamics of dilution-induced asphaltene precipitation under controlled mixing conditions. *Energy & Fuels*, 36(23), 13985-13999. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c02815>
136. Merusi, F., Giuliani, F., & Polacco, G. (2012). Linear viscoelastic behaviour of asphalt binders modified with polymer/clay nanocomposites. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 53, 335-345. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2012.09.885>
137. Miknis, F. P., & Thomas, K. P. (2008). NMR analysis of polyphosphoric acid-modified bitumens. *Road Materials and Pavement Design*, 9(1), 59-72. <https://doi.org/10.1080/14680629.2008.9690107>
138. Milosevic, M. (2004). Internal reflection and ATR spectroscopy. *Applied Spectroscopy Reviews*, 39(3), 365-384.
139. Mirzababaei, P., Moghadas Nejad, F., & Naderi, K. (2020). Effect of liquid silane-based anti-stripping additives on rheological properties of asphalt binder and hot mix asphalt moisture sensitivity. *Road Materials and Pavement Design*, 21(2), 570-585. <https://doi.org/10.1080/14680629.2018.1507920>
140. Molina, R., Esquena, J., & Erra, P. (2010). Interfacial processes in textile materials: Relevance to adhesion. *Journal of adhesion science and technology*, 24(1), 7-33. <https://doi.org/10.1163/016942409X12538865055917>

141. Motamedi, M., Attar, M. M., & Rostami, M. (2017). Performance enhancement of the oxidized bitumen binder using epoxy resin. *Progress in Organic Coatings*, 102, 178-185. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.10.011>
142. Mousavi, M., Kabir, S. F., & Fini, E. H. (2022). Effects of sulfur phase transition on moisture-induced damages in bitumen colloidal structure. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 107, 109-117. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.11.040>
143. Mousavi, M., Pahlavan, F., Oldham, D., Hosseinneshad, S., & Fini, E. H. (2016). Multiscale investigation of oxidative aging in biomodified asphalt binder. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(31), 17224-17233. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05004>
144. Movilla-Quesada, D., Raposeiras, A. C., Silva-Klein, L. T., Lastra-González, P., & Castro-Fresno, D. (2019). Use of plastic scrap in asphalt mixtures added by dry method as a partial substitute for bitumen. *Waste Management*, 87, 751-760. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.018>
145. Nandiyanto, A. B. D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4(1), 97-118. <https://doi.org/10.17509/ijost.v4i1.15806>
146. Nasr, D., & Pakshir, A. H. (2019). Rheology and storage stability of modified binders with waste polymers composites. *Road Materials and Pavement Design*, 20(4), 773-792. <https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1417152>
147. National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. (2010). *Strategies for Improving the Project Agreement Process between Highway Agencies and Railroads*. <https://doi.org/10.17226/14438>
148. NFPA 704. (2022). *Standard System for the Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response*.
149. Nguyen, T. T., Tran, N. H., Kien Bui, N., Vu, T. T., Pham, H. K., & Bui, X. C. (2022). The investigation on the effects of sulphur on the performance of sulphur-bitumen binder. *Road Materials and Pavement Design*, 1-24. <https://doi.org/10.1080/14680629.2022.2049351>

150. Nivitha, M. R., Devika, R., Murali Krishnan, J., & Roy, N. (2022). Influence of bitumen type and polymer dosage on the relaxation spectrum of styrene-butadiene-styrene (SBS)/styrene-butadiene (SB) modified bitumen. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 1-20. <https://doi.org/10.1007/s11043-021-09531-y>
151. Nivitha, M. R., Roy, N., & Murali Krishnan, J. (2019). Influence of refinery processing methods on ageing of bitumen. *Sādhanā*, 44, 1-8. <https://doi.org/10.1007/s12046-019-1107-z>
152. Nizamuddin, S., Boom, Y. J., & Giustozzi, F. (2021). Sustainable polymers from recycled waste plastics and their virgin counterparts as bitumen modifiers: A comprehensive review. *Polymers*, 13(19), 3242. <https://doi.org/10.3390/polym13193242>
153. Nizamuddin, S., Jamal, M., Gravina, R., & Giustozzi, F. (2020). Recycled plastic as bitumen modifier: The role of recycled linear low-density polyethylene in the modification of physical, chemical and rheological properties of bitumen. *Journal of Cleaner Production*, 266, 121988. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121988>
154. Nuñez, J. Y. M., Domingos, M. D. I., & Faxina, A. L. (2014). Susceptibility of low-density polyethylene and polyphosphoric acid-modified asphalt binders to rutting and fatigue cracking. *Construction and Building Materials*, 73, 509-514. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.002>
155. Oldham, D., Qu, X., Wang, H., & Fini, E. H. (2020). Investigating change of polydispersity and rheology of crude oil and bitumen due to asphaltene oxidation. *Energy & Fuels*, 34(8), 10299-10305. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01344>
156. Ortega, F. J., Navarro, F. J., & García-Morales, M. (2017). Dodecylbenzenesulfonic acid as a Bitumen modifier: A novel approach to enhance rheological properties of bitumen. *Energy & Fuels*, 31(5), 5003-5010. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00419>
157. Owens, D. K., & Wendt, R. C. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of applied polymer science*, 13(8), 1741-1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>

158. Özdemir, D. K. (2021). High and low temperature rheological characteristics of linear alkyl benzene sulfonic acid modified bitumen. *Construction and Building Materials*, 301, 124041. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124041>
159. Paliukaitė, M., Vorobjovas, V., Bulevičius, M., & Andrejevas, V. (2016). Evaluation of different test methods for bitumen adhesion properties. *Transportation Research Procedia*, 14, 724-731. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2016.05.339>
160. Park, J. H., & Son, S. H. (2011). Extraction of bitumen with sub-and supercritical water. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28, 455-460. <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0358-5>
161. Peng, C., Chen, P., You, Z., Lv, S., Zhang, R., Xu, F., ... & Chen, H. (2018). Effect of silane coupling agent on improving the adhesive properties between asphalt binder and aggregates. *Construction and Building Materials*, 169, 591-600. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.186>
162. Petersen, J. C., & Plancher, H. (1998). Model studies and interpretive review of the competitive adsorption and water displacement of petroleum asphalt chemical functionalities on mineral aggregate surfaces. *Petroleum Science and Technology*, 16(1-2), 89-131. <https://doi.org/10.1080/10916469808949774>
163. Pfeiffer, J. H., Van Doormal, P. M. (1936). The rheological properties of asphaltic bitumens. *Journal of the Institute of Petroleum*, 22, 414-440.
164. Pfeiffer, J. P., & Saal, R. N. J. (1940). Asphaltic bitumen as colloid system. *The Journal of Physical Chemistry*, 44(2), 139-149. <https://doi.org/10.1021/j150398a001>
165. Pizzi, A., & Ibeh, C. C. (2022). Phenol-formaldehyde resins. In *Handbook of Thermoset Plastics* (pp. 13-40). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821632-3.00013-0>
166. Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., Antonelli, F., Vlachovicova, Z., & Zanzotto, L. (2004). Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers. *Journal of Colloid and Interface science*, 280(2), 366-373. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.043>
167. Poovaneshvaran, S., Hasan, M. R. M., & Jaya, R. P. (2020). Impacts of recycled crumb rubber powder and natural rubber latex on the modified asphalt rheological

- behaviour, bonding, and resistance to shear. *Construction and Building Materials*, 234, 117357. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117357>
168. Poovaneshvaran, S., Hasan, M. R. M., & Jaya, R. P. (2020). Impacts of recycled crumb rubber powder and natural rubber latex on the modified asphalt rheological behaviour, bonding, and resistance to shear. *Construction and Building Materials*, 234, 117357. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117357>
169. Porto, M., Angelico, R., Caputo, P., Abe, A. A., Teltayev, B., & Rossi, C. O. (2022). The structure of bitumen: Conceptual models and experimental evidences. *Materials*, 15(3), 905. <https://doi.org/10.3390/ma15030905>
170. Porto, M., Caputo, P., Loise, V., Eskandarsefat, S., Teltayev, B., & Oliviero Rossi, C. (2019). Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances. *Applied Sciences*, 9(4), 742. <https://doi.org/10.3390/app9040742>
171. Presti, D. L. (2013). Recycled tyre rubber modified bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. *Construction and Building Materials*, 49, 863-881. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.007>
172. Pyshyev, S., Grytsenko, Y., Danyliv, N., Bilushak, H., & Pyshyeva, R. (2015). Production of indene-coumarone resins as bitumen modifiers. *Petroleum & Coal*, 57(4).
173. Pyshyev, S., Gunka, V., Grytsenko, Y., Shved, M., & Kochubei, V. (2017). Oil and gas processing products to obtain polymers modified bitumen. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 10(4), 289-296. <https://doi.org/10.1016/j.ijprt.2017.05.001>
174. Pyshyev, S., Prysiazhnyi, Y., Gunka, V., Reutskyy, V., & Bannikov, L. (2022). Modification of Petroleum Bitumen by Resins Obtained from Liquid Products of Coal Coking: Composition, Properties, and Application Notice 1: Research of Raw Material Composition and Resin Synthesis. *Petroleum & Coal*, 64(1).
175. Qian, C., & Fan, W. (2020). Evaluation and characterization of properties of crumb rubber/SBS modified asphalt. *Materials Chemistry and Physics*, 253, 123319. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123319>

176. Querol, N., Barreneche, C., & Cabeza, L. F. (2019). Asphalt emulsion formulation: State of the art of formulation, properties and results of HIPR emulsions. *Construction and Building Materials*, 212, 19-26. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.301>
177. Razali, M. N., Aziz, M. A. A., Jamin, N. F. M., & Salehan, N. A. M. (2018, February). Modification of bitumen using polyacrylic wig waste. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1930, No. 1, p. 020051). AIP Publishing LLC. <https://doi.org/10.1063/1.5022945>
178. Redelius, P., & Soenen, H. (2015). Relation between bitumen chemistry and performance. *Fuel*, 140, 34-43. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.044>
179. Residuum Oil Supercritical Extraction. (2015). https://www.kbr.com/sites/default/files/2022-07/refining_rose_2019jul.pdf
180. Revuelta, M. B. (2021). *Construction Materials: Geology, Production and Applications*. Springer Nature. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-65207-4>
181. Roman, C., Cuadri, A. A., Liashenko, I., García-Morales, M., & Partal, P. (2016). Linear and non-linear viscoelastic behavior of SBS and LDPE modified bituminous mastics. *Construction and Building Materials*, 123, 464-472. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.027>
182. Rossi, C. O., Caputo, P., Baldino, N., Szerb, E. I., & Teltayev, B. (2017). Quantitative evaluation of organosilane-based adhesion promoter effect on bitumen-aggregate bond by contact angle test. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 72, 117-122. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.10.015>
183. Saha, S. K., & Suman, S. K. (2017). Characterization of bakelite-modified bitumen. *Innovative Infrastructure Solutions*, 2, 1-6. <https://doi.org/10.1007/s41062-017-0052-0>
184. Sakib, N., Bhasin, A., Islam, M. K., Khan, K., & Khan, M. I. (2021). A review of the evolution of technologies to use sulphur as a pavement construction material. *International Journal of Pavement Engineering*, 22(3), 392-403. <https://doi.org/10.1080/10298436.2019.1612064>

185. Saowapark, W., Jubsilp, C., & Rimdusit, S. (2019). Natural rubber latex-modified asphalts for pavement application: effects of phosphoric acid and sulphur addition. *Road Materials and Pavement Design*, 20(1), 211-224. <https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1378117>
186. Saowapark, W., Jubsilp, C., & Rimdusit, S. (2019). Natural rubber latex-modified asphalts for pavement application: effects of phosphoric acid and sulphur addition. *Road Materials and Pavement Design*, 20(1), 211-224. <https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1378117>
187. Sarnowski, M., Kowalski, K. J., Król, J. B., & Radziszewski, P. (2019). Influence of overheating phenomenon on bitumen and asphalt mixture properties. *Materials*, 12(4), 610. <https://doi.org/10.3390/ma12040610>
188. Schermer, W. E. M., & Steernberg, K. (1998). U.S. Patent No. 5,719,216. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
189. Shaffie, E., Arshad, A. K., Alisibramulisi, A., Ahmad, J., Hashim, W., Abd Rahman, Z., & Jaya, R. P. (2018). Effect of mixing variables on physical properties of modified bitumen using natural rubber latex. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 9(7), 1812-1821.
190. Shafii, M., Ahmad, J., & Shaffie, E. (2013). Physical properties of asphalt emulsion modified with natural rubber latex. *World Journal of Engineering*, 10(2), 159-164. <https://doi.org/10.1260/1708-5284.10.2.159>
191. Shahane, H. A., & Bhosale, S. S. (2021). E-Waste plastic powder modified bitumen: Rheological properties and performance study of bituminous concrete. *Road Materials and Pavement Design*, 22(3), 682-702. <https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1642944>
192. Shen, C., Yang, J., Cui, Z., Qin, S., & Qin, Q. (2020). The investigation of hydrophilic modification of membrane surface based on the mono-esterification between maleic anhydride and polyethylene glycol: Response surface methodology, reaction kinetics and performance analysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 112, 193-201. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.07.002>

193. Shi, X., Zhang, H., Bu, X., Zhang, G., Zhang, H., & Kang, H. (2022). Performance evaluation of BDM/unsaturated polyester resin-modified asphalt mixture for application in bridge deck pavement. *Road Materials and Pavement Design*, 23(3), 684-700. <https://doi.org/10.1080/14680629.2020.1828154>
194. Singh, B., Kumar, L., Gupta, M., & Chauhan, G. S. (2013). Polymer-modified bitumen of recycled LDPE and maleated bitumen. *Journal of applied polymer science*, 127(1), 67-78. <https://doi.org/10.1002/app.36810>
195. Singh, M., Jain, K., & Kahlon, S. S. (2020). Use of Sulphur as an Additive in Bitumen: A Review. *Int. Res. J. Eng. Technol*, 7(10), 36-43.
196. Singh, S. K., Pandey, A., & Ravindranath, S. S. (2022). Effect of additives on the thermal stability of SBS modified binders during storage at elevated temperatures. *Construction and Building Materials*, 314, 125609. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125609>
197. Soenen, H., Lu, X., & Laukkanen, O. V. (2016). Oxidation of bitumen: Molecular characterization and influence on rheological properties. *Rheologica Acta*, 55, 315-326. <https://doi.org/10.1007/s00397-016-0919-6>
198. Stalder, A. F., Melchior, T., Müller, M., Sage, D., Blu, T., & Unser, M. (2010). Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 364(1-3), 72-81. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.040>
199. Starchevskyy, V., Hrynychuk, Y., Matcipura, P., & Reutskyy, V. (2021). Influence of initiators on the adhesion properties of bitumen modified by natural origin epoxide. *Chemistry and Chemical Technology*, 15(1), 142-147. <https://doi.org/10.23939/chcht15.01.142>
200. Taylor, S. E. (1998). The electrodeposition of asphaltenes and implications for asphaltene structure and stability in crude and residual oils. *Fuel*, 77(8), 821-828. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00271-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00271-8)

201. Țucureanu, V., Matei, A., & Avram, A. M. (2016). FTIR spectroscopy for carbon family study. *Critical reviews in analytical chemistry*, 46(6), 502-520. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>
202. Vargas, C., & El Hanandeh, A. (2021). Systematic literature review, meta-analysis and artificial neural network modelling of plastic waste addition to bitumen. *Journal of Cleaner Production*, 280, 124369. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124369>
203. Vega A, D. L., Santos, J., & Martinez-Arguelles, G. (2022). Life cycle assessment of hot mix asphalt with recycled concrete aggregates for road pavements construction. *International journal of pavement engineering*, 23(4), 923-936. <https://doi.org/10.1080/10298436.2020.1778694>
204. Vila-Cortavitarte, M., Lastra-González, P., Calzada-Pérez, M. Á., & Indacoechea-Vega, I. (2018). Analysis of the influence of using recycled polystyrene as a substitute for bitumen in the behaviour of asphalt concrete mixtures. *Journal of cleaner production*, 170, 1279-1287. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.232>
205. Wen, Y., Wang, Y., Zhao, K., & Sumalee, A. (2017). The use of natural rubber latex as a renewable and sustainable modifier of asphalt binder. *International Journal of Pavement Engineering*, 18(6), 547-559. <https://doi.org/10.1080/10298436.2015.1095913>
206. Werkovits, S., Bacher, M., Mirwald, J., Theiner, J., Rosenau, T., Hofko, B., & Grothe, H. (2023). The impact of field ageing on molecular structure and chemistry of bitumen. *Fuel*, 343, 127904. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127904>
207. Williams, D., Kuhn, A., Amann, M., Hausinger, M., Konarik, M., Nesselrode, E. (2010) Computerized Measurement of Contact Angles, *Galvanotechnik*, 10, 1-11.
208. Wu, S., & Montalvo, L. (2021). Repurposing waste plastics into cleaner asphalt pavement materials: A critical literature review. *Journal of Cleaner Production*, 280, 124355. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124355>
209. Xia, Q., Li, Y., Xu, H., Luo, H., Zheng, Y., Zhao, R., & Xu, H. (2022). Using Phenol Formaldehyde Resin, Hexamethylenetetramine and Matrix Asphalt to Synthesize Hard-Grade Asphalts for High-Modulus Asphalt Concrete. *Sustainability*, 14(23), 15689. <https://doi.org/10.3390/su142315689>

210. Xie, S., Yi, J., Zhou, T., Fini, E. H., & Feng, D. (2023). Phase transition process of sulfur in bitumen and its effect on rheological properties of bitumen. *Construction and Building Materials*, 364, 129914. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129914>
211. Xing, C., Liu, L., Cui, Y., & Ding, D. (2020). Analysis of base bitumen chemical composition and aging behaviors via atomic force microscopy-based infrared spectroscopy. *Fuel*, 264, 116845. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116845>
212. Xu, F., Zhao, Y., & Li, K. (2022). Using waste plastics as asphalt modifier: A review. *Materials*, 15(1), 110. <https://doi.org/10.3390/ma15010110>
213. Yan, K., Chen, J., You, L., & Tian, S. (2020). Characteristics of compound asphalt modified by waste tire rubber (WTR) and ethylene vinyl acetate (EVA): Conventional, rheological, and microstructural properties. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120732. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120732>
214. Yang, Y., Muhich, C. L., & Green, M. D. (2020). Kinetics and mechanisms of polycondensation reactions between aryl halides and bisphenol A. *Polymer Chemistry*, 11(31), 5078-5087. <https://doi.org/10.1039/D0PY00740D>
215. Yeh, P. H., Nien, Y. H., Chen, J. H., Chen, W. C., & Chen, J. S. (2005). Thermal and rheological properties of maleated polypropylene modified asphalt. *Polymer Engineering & Science*, 45(8), 1152-1158. <https://doi.org/10.1002/pen.20386>
216. Yen, T. F., Erdman, J. G., & Pollack, S. S. (1961). Investigation of the structure of petroleum asphaltene by X-ray diffraction. *Analytical chemistry*, 33(11), 1587-1594. <https://doi.org/10.1021/ac60179a039>
217. Yu, X., Wang, Y., & Luo, Y. (2013). Impacts of water content on rheological properties and performance-related behaviors of foamed warm-mix asphalt. *Construction and Building Materials*, 48, 203-209. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.018>
218. Zachariah, A., & de Klerk, A. (2017). Partial upgrading of bitumen: Impact of solvent deasphalting and visbreaking sequence. *Energy & Fuels*, 31(9), 9374-9380. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02004>
219. Zeiada, W., Liu, H., Ezzat, H., Al-Khateeb, G. G., Underwood, B. S., Shanableh, A., & Samarai, M. (2022). Review of the Superpave performance grading system and

- recent developments in the performance-based test methods for asphalt binder characterization. *Construction and Building Materials*, 319, 126063. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.12606>
220. Zeng, J., & Zhao, J. (2022). Mechanism and Performance Investigation of SBS/Sulfur Composite Modified Asphalt. *Petroleum Chemistry*, 62(7), 732-739. <https://doi.org/10.1134/S0965544122050140>
221. Zhang, D., Zheng, Y., Yuan, G., Zhang, Y., Qian, G., & Zhang, H. (2022). Research on the field aging gradient behavior of SBS-modified bitumen at different depths of pavement by rheological and microscopic characterization. *Fuel*, 329, 125192. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125192>
222. Zhang, F., & Hu, C. (2016). The research for crumb rubber/waste plastic compound modified asphalt. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124, 729-741. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5198-4>
223. Zhang, H., Su, C., Bu, X., Zhang, Y., Gao, Y., & Huang, M. (2020). Laboratory investigation on the properties of polyurethane/unsaturated polyester resin modified bituminous mixture. *Construction and Building Materials*, 260, 119865. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119865>
224. Zhang, Y., Liu, X., Apostolidis, P., Gard, W., van de Ven, M., Erkens, S., & Jing, R. (2019). Chemical and rheological evaluation of aged lignin-modified bitumen. *Materials*, 12(24), 4176. <https://doi.org/10.3390/ma12244176>
225. Zhang, Z., Fang, Y., Yang, J., & Li, X. (2022). A comprehensive review of bio-oil, bio-binder and bio-asphalt materials: Their source, composition, preparation and performance. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*. <https://doi.org/10.1016/j.jtte.2022.01.003>
226. Братичак, М. М., & Гунька, В. М. (2020). Хімія нафти та газу: підруч. Львів: Видавництво Львівської політехніки.
227. ГОСТ 1625-89. (1989). Формалин технический. Технические условия.
228. ДСТУ 2904-94. (1994). Кислота соляна синтетична технічна. Технічні умови (ГОСТ 857-95).
229. ДСТУ 4044:2019. (2019). Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови.

230. ДСТУ 4044-2001. (2001). Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови.
231. ДСТУ 7369:2013. (2013). Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрювання.
232. ДСТУ 8787:2018. (2018). Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення зчеплюваності зі щебенем.
233. ДСТУ 8825:2019. (2019). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення розтяжності.
234. ДСТУ 9116:2021. (2021). Бітум та бітумні в'язучі. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови.
235. ДСТУ 9133:2021. (2021). Бітум та бітумні в'язучі. Бітуми дорожні, модифіковані комплексами добавок. Технічні умови.
236. ДСТУ 9134:2021. (2021). Бітум та бітумні в'язучі. Настанова щодо виробництва та застосування дорожніх бітумів, модифікованих комплексами добавок.
237. ДСТУ 9169:2021. (2021). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення зчеплюваності з мінеральним матеріалом.
238. ДСТУ EN 12591:2017. (2017). Бітум та бітумні в'язучі. Технічні вимоги до дорожніх бітумів (EN 12591:2009, IDT).
239. ДСТУ EN 12592:2018. (2018). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення розчинності (EN 12592:2014, IDT).
240. ДСТУ EN 12593:2018. (2018). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури крижкості за методом Фрааса (EN 12593:2015, IDT).
241. ДСТУ EN 12607-2:2019. (2019). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом теплоти та повітря. Частина 2. Метод TFOT (EN 12607-2:2014, IDT).
242. ДСТУ EN 12697-11:2018. (2018). Бітумомінеральні суміші. Методи випробування гарячих асфальтобетонних сумішей. Частина 11. Визначення зчеплюваності між заповнювачем і бітумом (EN 12697-11:2012, IDT).
243. ДСТУ EN 12697-31:2021. (2021). Бітумомінеральні суміші. Методи випробування. Частина 31. Підготування зразка гіраторним ущільнювачем (EN 12697-31:2019, IDT).

244. ДСТУ EN 13302:2019. (2019). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення динамічної в'язкості бітумного в'язучого з використанням ротаційного віскозиметра (EN 13302:2018, IDT).
245. ДСТУ EN 13398:2018. (2018). Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення еластичності (EN 13398:2017, IDT).
246. ДСТУ EN 13399:2018. (2018). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення стабільності під час зберігання модифікованих бітумів (EN 13399:2017, IDT).
247. ДСТУ EN 1426:2018. (2018). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації) (EN 1426:2015, IDT).
248. ДСТУ EN 1427:2018 (2018). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі (EN 1427:2015, IDT).
249. ДСТУ EN 15326:2019. (2019). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення густини та відносної густини. Метод з використанням пікнометра з капіляром у пробці (EN 15326:2007 + A1:2009, IDT).
250. ДСТУ EN 58:2018. (2018). Бітум та бітумні в'язучі. Відбирання проб бітумних в'язучих (EN 58:2012, IDT).
251. ДСТУ Б EN 12607-1:2015. (2015). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом теплоти та повітря. Частина 1. Метод RTFOT (EN 12607-1:2014, IDT).
252. ДСТУ Б В.2.7-119:2011. (2019). Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Технічні умови.
253. ДСТУ Б В.2.7-121:2014. (2014). Порошок мінеральний для асфальтобетонних сумішей. Технічні умови.
254. ДСТУ Б В.2.7-127:2015. (2015). Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон щебенево-мастикові. Технічні умови.
255. ДСТУ Б В.2.7-129:2013. (2013). Емульсії бітумні дорожні. Технічні умови.
256. ДСТУ Б В.2.7-319:2016. (2016). Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Методи випробувань.
257. ДСТУ Б В.2.7-81–98. (2005). Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Метод визначення показника зчеплюваності з поверхнею скла та кам'яних матеріалів.

258. ДСТУ ГОСТ 2184:2018. (2018). Кислота сірчана технічна. Технічні умови (ГОСТ 2184-2013, IDT).
259. ДСТУ ГОСТ 4333:2018. (2018). Нафтопродукти. Методи визначення температур спалаху та займання у відкритому тиглі (ГОСТ 4333-2014, IDT; ISO 2592:2000, MOD)
260. ДСТУ-Н Б В.2.7-254:2012. (2012). Приготування та застосування дорожніх бітумів, модифікованих адгезійними добавками на основі катіонних поверхнево-активних речовин
261. ДСТУ-Н Б В.2.7-298:2013. (2013). Настанова щодо приготування та застосування бітумів дорожніх, модифікованих полімерами. Зміна № 1
262. Золотарев, В. А. (2012). Технические, реологические и поверхностные свойства битумов. СПб: ИД «Славутич».
263. Мощинская, Н. К. (1970). Полимерные материалы на основе ароматических углеводов и формальдегида. Київ: Техника.
264. Пиріг, Я. І. (2018). Порівняльний аналіз показників температурної чутливості дорожніх бітумів. Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, (83), <https://doi.org/12-21.10.30977/BUL.2219-5548.2018.83.0.12>
265. Пыриг, Я. И., & Золотарев, В. А. (2013). Методы оценки качества дорожних битумов: возникновение, развитие и современные возможности использования: Учебное пособие. Харьков: Изд-во «Форт».
266. Сідун, Ю. В. (2017). Підвищення швидкості набору когезійної міцності литих холодних емульсійно-мінеральних сумішей (doctoral dissertation, Національний університет «Львівська політехніка»).
267. Словіковська, І. (1999). Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів: навч. посібн. [для студ. ВНЗ]: пер. з пол. проф. М. Братичак / за ред. І. Словіковської.
268. СОУ 42.1-37641918-068:2017. (2017). Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками на основі восків. Технічні умови.

269. СОУ 45.2-00018112-067:2011. (2017). Будівельні матеріали. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови. Зміна №1.
270. СОУ 45.2-00018112-069:2011. (2011). Будівельні матеріали. Бітуми нафтові дорожні в'язкі дистиляційні. Технічні умови.
271. Цегелик, Г. Г. (2011) Основи економетрії. ЛНУ імені Івана Франка.

ДОДАТКИ**Додаток А Програма оптимізації процесу одержання смоли-модифікатора
методом поліконденсації СФ-ШФФ із формальдегідом**

```
Program Optym;
uses crt;
var
x1,x2,x3,x4,x,y,y1,y11,y12,y13,y2,y21,y22,y23,y1max, y2max,h1,h2,h3,h4,
xx1,xx2,xx3,xx4,yy1,yy2:real;
p:integer;
begin
clrscr;
p:=0;
write(' h1= ');
read(h1);
write(' h2= ');
read(h2);
write(' h3= ');
read(h3);
write(' h4= ');
read(h4);
x1:=1;
while x1<=3 do
begin
x1:=x1+h1;
x2:=1.8;
while x2<=2.8 do
begin
x2:=x2+h2;
x3:=80;
while x3<=120 do
begin
x3:=x3+h3;
x4:=20;
while x4<=60 do
begin
x4:=x4+h4;
```

```



y11:= -41,7817-1,19464*x1*x1-8,63368*x2*x2+0,001537*x3*x3-0,001700*x4*x4;
y12:= -211,626*x1*x2-
1,90101*x1*x3+1,65319*x1*x4+4,317906*x2*x3+5,019971*x2*x4-0,293050*x3*x4;
y13:= -121,787*x1-72,6620*x2+15,72311*x3-14,2770*x4;
y1:=y11+y12+y13;
y21:= -30,3736-2,19792*x1*x1-3,70991*x2*x2+0,007490*x3*x3-0,005547*x4*x4;
y22:= -154,004*x1*x2-
1,40209*x1*x3+8,707432*x1*x4+2,707622*x2*x3+3,537820*x2*x4-0,213198*x3*x4;
y23:= -88,5967*x1-52,8532*x2+11,80819*x3-10,0859*x4;
y2:=y21+y22+y23;
if p=0 then
begin
  if(y1>=90)and(y1<=99)and(y2>=90)and(y2<=100) then
    begin
      y2max:=y1; p:=1;
      xx1:=x1;
      xx2:=x2;
      xx3:=x3;
      xx4:=x4;
      yy1:=y1;
      writeln('  y max  ');
    end;
end;
if p=1 then
begin
  if(y1>=90)and(y1<=99)and(y2>=90)and(y2<=100) then
    begin
      if y2max<y2 then
        begin
          write('  ');
          y2max:=y2;
          xx1:=x1;
          xx2:=x2;
          xx3:=x3;
          xx4:=x4;
          yy1:=y1;
        end;
      end;
end;
end;

```

```
                end;
            end;
        end;
    writeln;

    writeln(' X1 = ',xx1:5:5);
    writeln(' X2 = ',xx2:5:5);
    writeln(' X3 = ',xx3:5:5);
    writeln(' X4 = ',xx4:5:5);
    writeln(' Y1max = ',y1max:5:5);
    writeln(' Y2max = ',y2max:5:5);
    write (' End');
    readkey;
end.
```

**Додаток Б Акт про модифікування дослідної партії бітуму фенол-крезоло-
формальдегідною смолою одержаною із «сирого» (технічного) фенолу
вилученого із фенольної фракції кам'яновугільної смоли**

<p>ПОГОДЖЕНО</p> <p>Директор ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ НЕЗАЛЕЖНИЙ ДОРОЖНИЙ КОНТРОЛЬ</p> <p>Липецький Ростислав Ярославович 24.03.2023 р.</p> 	<p>ЗАТВЕРДЖЕНО</p> <p>Директор ТОВАРИСТВО З ДОДАТКОВОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ ШЛЯХОВЕ РЕМОНТНО-БУДІВЕЛЬНЕ УПРАВЛІННЯ №88</p> <p>Казарян Гагик Сарибекевич 24.03.2023 р.</p> <p>М. П.</p> 
---	--

АКТ

про модифікування дослідної партії бітуму фенол-крезоло- формальдегідною смолою одержаною із «сирого» (технічного) фенолу вилученого із фенольної фракції кам'яновугільної смоли

Місце проведення робіт: АБЗ ТДВ "ШРБУ №88" та лабораторія з контролю виробництва ТОВ "НДК" в місті Самбір.

Комісія в складі:

від ТДВ "ШРБУ №88" директор Казарян Г.С. від ТОВ "НДК" Начальник лабораторії з контролю виробництва Рибчинський Сергій Станіславович.

від Національного університету «Львівська політехніка»: докторанта кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, к.т.н, доцента Гуньки Володимира Мирославовича; професора кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, д.х.н., професора Братичака Михайла Миколайовича; доцента кафедри автомобільних доріг та мостів, к.т.н., доцента Сідуна Юрія Володимировича.

Складений акт комісією для засвідчення, що за період з 20.02.2023 р. до 23.03.2023 р. на промисловій установці ТДВ "ШРБУ №88", яка надана працівниками Національного університету «Львівська політехніка» (к.т.н, доц. Гунькою Володимиром Мирославовичем, д.х.н., проф. Братичаком Михайлом Миколайовичем і к.т.н, доц. Сідуним Юрієм Володимировичем), проведено модифікування дорожнього бітуму марки БНД 70/100 у кількості 150 кг фенол-

крезоло-формальдегідною смолою у кількості 15 кг. Умови процесу модифікування також надані працівниками університету.

Модифікування бітуму проводили у циліндричній ємності із підігрівом та перемішуванням (300 об/хв.).

У реактор завантажено:

- 1) бітум марки БНД 70/100 згідно ДСТУ 4044:2019 «Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови» – 150 кг;
- 2) фенол-крезоло-формальдегідна смола у вигляді порошку – 1,5 кг (1,0 % мас. до бітуму).

У ємність завантажували необхідну кількість бітуму марки БНД 70/100. Далі нагрівали його до 190 °С, після чого поступово завантажували необхідну кількість смоли-модифікатора. Модифікування проводили впродовж 2,0 год за перемішування. Одержаний модифікований бітум зливали з ємності через нижній дренажний патрубок у металеві бочки об'ємом 20 л. У лабораторії проведено аналіз одержаного модифікованого бітуму за основними фізико-механічними показниками (таблиця 1).

Таблиця 1 – Фізико-механічні властивості вихідного і модифікованого бітумів

Зразок в'язучого	Пенетрація за 25 °С, 0,1 мм	Температура розм'якшення, °С	Дуктильність за 25 °С, см	Зчеплення з поверхнею скла, %	Зчеплення з поверхнею щебеню, бал
Вихідний бітум (БНД 70/100 згідно ДСТУ 4044:2019)	84	47,2	>150	36	3,0
Модифікований бітум (БНД-А 70/100 згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011)	75	50,8	114	91	5,0

Із використанням вихідного (немодифікованого) і модифікованого в'язучих проведено:

- 1) проектування складу щебенево-мастикової асфальтобетонної суміші марки ЩМАС-15 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015 «Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон щебенево-мастикові. Технічні умови»;
- 2) ущільнення щебенево-мастикового асфальтобетону (ЩМА-15) на гіраторному компакторі згідно ДСТУ EN 12697-31:2021 «Бітумомінеральні суміші. Методи випробування. Частина 31. Підготування зразка гіраторним ущільнювачем».

Склад щебенево-мастикових асфальтобетонних сумішей (ЩМАС-15) із використанням немодифікованого (БНД 70/100) і модифікованого (БНД-А 70/100) бітумів подано у таблиці 2.

Таблиця 2 – Склад ЩМАС-15

Матеріал	Вміст, % мас.
Щебінь, фракція 10-15 мм	50,0
Щебінь, фракція 5-10 мм	20,0
Щебеневий відсів, фракція 0,071-5 мм	15,0
Мінеральний порошок марки МП I згідно ДСТУ Б В.2.7-121:2014	15,0
Всього	100,0
Целюлозна стабілізуюча добавка Celebit згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015	0,4
Вихідний або модифікований бітум	6,5

Аналіз ущільнених на гіраторному компакторі зразків щебенево-мастикових асфальтобетонів (ЩМА-15) проводили за фізико-механічними властивостями згідно ДСТУ Б В.2.7-319:2016 «Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Методи випробувань» (таблиця 3).

Таблиця 3 – Фізико-механічні властивості ЩМА-15

Показник	В'язуче, яке використовували	
	БНД 70/100 згідно ДСТУ 4044:2019	БНД-А 70/100 згідно СОУ 45.2-00018112- 067:2011
Середня густина, г/см ³	2,40	2,43
Водонасичення, % об.	2,8	0,9
Границя міцності при стиску (МПа) за:		
20 °С	3,1	4,6
50 °С	0,9	1,5

Висновки

1. Встановлено, що модифікування фенол-крезоло-формальдегідної смолою одержаною із «сирого» (технічного) фенолу вилученого із фенольної фракції кам'яновугільної смоли окисненого бітуму марки БНД 70/100 у кількості 1,0 % мас. до бітуму за 190 °С і 2,0 год на дослідно-промисловій установці із перемішуванням (300 об./хв) дозволяє одержати в'язуче марки БНД-А 70/100, яке за основними показниками повністю відповідає СОУ 45.2-00018112-067:2011 «Будівельні матеріали. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови», що підтверджує ефективність використання даної смоли, як адгезійної добавки до бітумів.
2. Використання бітуму модифікованого фенол-крезоло-формальдегідною смолою (БНД-А 70/100) суттєво знижує показник водонасичення (із 2,8 до 0,9 % об.) для щебенево-мастикового асфальтобетону марки ЩМА-15. Також при додаванні смоли збільшується міцність ЩМА-15, про що свідчить збільшення границі міцності за 20 °С (із 3,1 до 4,6 МПа) і 50 °С (із 0,9 до 1,5 МПа). Такий вплив добавки на поведінку асфальтобетонів є характерним для адгезивів, що також підтверджує ефективність

використання фенол-крезоло-формальдегідною смоли, як адгезійної добавки при модифікуванні дорожніх бітумів.

24.03.2023 р.

ТДВ "ШРБУ №88"

Директор

ТОВ «НДК»

Начальник лабораторії з контролю виробництва



 Гагик КАЗАРЯН

 Сергій РИБЧИНСЬКИЙ




Національний університет «Львівська політехніка»


Докторант кафедри хімічної технології
переробки нафти та газу, к.т.н., доцент

Професор кафедри хімічної технології
переробки нафти та газу, д.х.н., професор

Доцент кафедри автомобільних доріг
та мостів, к.т.н., доцент

 Володимир ГУНЬКА

 Михайло БРАТИЧАК

 Юрій СІДУН

**Додаток В Акт випробування бітумної композиції, модифікованої феноло-
крезоло-формальдегідною смолою**

“Затверджую”

Директор ТОВ «Онур

Констракшн Інтернешл»

Ілдиз Бірол



АКТ

випробування бітумної композиції, модифікованої феноло-крезоло-формальдегідною смолою

На нашому підприємстві згідно методик, які були надані авторським колективом науково-дослідної групи ДБ/Бітум при кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету “Львівська політехніка” (проф. Пиш’єв С.В., доц. Гунька В.М., аспірант Демчук Ю.Я.), було одержано бітумну композицію, що складається з бітуму марки БНД 60/90, адгезійної добавки (феноло-крезоло-формальдегідної смоли- ФіКС-Ф). Склад і умови приготування подано в табл. 1; характеристики отриманої бітумної композиції – в табл. 2.

Таблиця 1

Склад і умови одержання бітумної композиції

Температура змішування, °С	Тривалість змішування, хв.	Кількість бітуму, % мас.	Кількість ФіКС-Ф, % мас.
190	60	99,0	1,0

Таблиця 2


Характеристики модифікованого бітуму

Назва показника	Вимоги згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011 до бітуму марки БНДА 60/90	Фактичне значення досліджуваного зразка
1. Зчеплюваність БА з поверхнею щебеню, бал	не менше 5	5
2. Зчеплюваність БА з поверхнею скла, %	не менше 75	87
3. Зчеплюваність БА після прогріття згідно з ГОСТ 18180:		
3.1 з поверхнею щебеню, бал	не менше 4,5	5
3.2 з поверхнею скла, %	не менше 65	95
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	від 61 до 90	68

Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	від 47 до 53	48
Розтяжність (дуктильність), см, не менше, за температури 25 °С	55	58

Одержаний зразок модифікованого бітуму повністю відповідає вимогам СОУ 45.2-00018112-067:2011 до бітуму марки БНДА 60/90 і може бути використаний у дорожньому будівництві, так як і запропонована феноло-крезол-формальдегідна смола в ролі адгезійної добавки до дорожніх бітумів.

Інженер лабораторії



Захарчук Галина

**Додаток Г Програми оптимізації процесу хімічного модифікування гудрону
формальдегідом – одержання ГМФ**

Додаток Г.1 Одержання ГМФ-1

```
program opt GMF1;
  uses crt;
  var

x1,x2,x3,x4,x,y,y1,y11,y12,y13,y21,y22,y23,yy1,yy2,y1max,y2min,h1,h2,h3,h4,xx1,xx2,
xx3,xx4,yy1yy2,y2:real;
  p:integer;
  begin
  clrscr;
  p:=0;
  write(' h1=');
  read(h1);
  write(' h2=');
  read(h2);
  write(' h3=');
  read(h3);
  write(' h4=');
  read(h4);
  x1:=60;
  while x1<140 do
  begin
  x1:=x1+h1;
  x2:=0.5;
  while x2<4 do
  begin
  x2:=x2+h2;
  x3:=0.1;
  while x3<1 do
  begin
  x3:=x3+h3;
  x4:=0.25;
  while x4<1 do
  begin
```



```

x4:=x4+h4;
y11:=-0.585819+0.017680*x1*x1-3.367001*x2*x2+0.513433*x3*x3+3.605878*x4*x4;
y12:=0.406048*x1*x2-0.376497*x1*x3-0.491145*x1*x4-1.79866*x2*x3-
1.09356*x2*x4+2.904851*x3*x4;
y13:=-0.234048*x1-1.29842*x2+19.97568*x3+0.800819*x4;
y1:=y11+y12+y13;

y21:=-0.761574-0.012659*x1*x1-0.068427*x2*x2-0.188714*x3*x3-1.63699*x4*x4;
y22:=0.720539*x1*x2-0.108019*x1*x3+0.140590*x1*x4-7.12446*x2*x3-
0.601060*x2*x4+0.160497*x3*x4;
y23:=1.245711*x1-1.85191*x2+18.6988*x3+0.233879*x4;
y2:=y21+y22+y23;
if p=0 then
begin
if(y1>=100)and(y1<150)and(y2>=45)and(y2<51) then
begin
y1max:=y1; p:=1;
xx1:=x1;
xx2:=x2;
xx3:=x3;
xx4:=x4;
yy1:=y1;
yy2:=y2;
writeln(' ymax ');
end;end;
if p=1 then
begin
if(y1>=100)and(y1<150)and(y2>=45)and(y2<51) then
begin
if y1max<y1 then
begin
write(' ');
y1max:=y1; p:=1;
xx1:=x1;
xx2:=x2;
xx3:=x3;
xx4:=x4;
yy1:=y1;
yy2:=y2;

```

```
end;end;end;
end;end;end;
end;
writeln;
writeln(' x1= ',xx1:5:5);
writeln(' x2= ',xx2:5:5);
writeln(' x3= ',xx3:5:5);
writeln(' x4= ',xx4:5:5);

{writeln(' y1= ',yy1:5:5);}
writeln(' y2min= ',yy2:5:5);
writeln(' y1max= ',y1max:5:5);

writeln(' end');

readkey;
end.
```

Додаток Г.2 Одержання ГМФ-2

```

program opt GMF2;
uses crt;
var

x1,x2,x3,x4,x,y,y1,y11,y12,y13,y21,y22,y23,yy1,yy2,y1max,y2min,h1,h2,h3,h4,xx1,xx2,
xx3,xx4,yy1yy2,y2:real;
  p:integer;
begin
  clrscr;
  p:=0;
  write(' h1=');
  read(h1);
  write(' h2=');
  read(h2);
  write(' h3=');
  read(h3);
  write(' h4=');
  read(h4);
  x1:=60;
  while x1<140 do
begin
  x1:=x1+h1;
  x2:=0.5;
  while x2<4 do
begin
  x2:=x2+h2;
  x3:=1;
  while x3<1.9 do
begin
  x3:=x3+h3;
  x4:=0.25;
  while x4<1.95 do
begin
  x4:=x4+h4;
  y11:=-0.585819+0.017680*x1*x1-3.367001*x2*x2+0.513433*x3*x3+3.605878*x4*x4;

```

```

y12:=0.406048*x1*x2-0.376497*x1*x3-0.491145*x1*x4-1.79866*x2*x3-
1.09356*x2*x4+2.904851*x3*x4;

```

```

y13:=-0.234048*x1-1.29842*x2+19.97568*x3+0.800819*x4;

```

```

y1:=y11+y12+y13;

```

```

y21:=-0.761574-0.012659*x1*x1-0.068427*x2*x2-0.188714*x3*x3-1.63699*x4*x4;

```

```

y22:=0.720539*x1*x2-0.108019*x1*x3+0.140590*x1*x4-7.12446*x2*x3-
0.601060*x2*x4+0.160497*x3*x4;

```

```

y23:=1.245711*x1-1.85191*x2+18.6988*x3+0.233879*x4;

```

```

y2:=y21+y22+y23;

```

```

if p=0 then

```

```

begin

```

```

if(y1>=70)and(y1<100)and(y2>=60) and (y2<65) then

```

```

begin

```

```

y1max:=y1; p:=1;

```

```

xx1:=x1;

```

```

xx2:=x2;

```

```

xx3:=x3;

```

```

xx4:=x4;

```

```

yy1:=y1;

```

```

yy2:=y2;

```

```

writeln(' ymax ');

```

```

end;end;

```

```

if p=1 then

```

```

begin

```

```

if(y1>=70)and(y1<100)and(y2>=60) and(y2<65) then

```

```

begin

```

```

if y1max<y1 then

```

```

begin

```

```

write(' ');

```

```

y1max:=y1; p:=1;

```

```

xx1:=x1;

```

```

xx2:=x2;

```

```

xx3:=x3;

```

```

xx4:=x4;

```

```

yy1:=y1;

```

```

yy2:=y2;

```

```

end;end;end;

```

```

end;end;end;

```

```
end;
writeln;
writeln(' x1= ',xx1:5:5);
writeln(' x2= ',xx2:5:5);
writeln(' x3= ',xx3:5:5);
writeln(' x4= ',xx4:5:5);

{writeln(' y1= ',yy1:5:5);}
writeln(' y2min= ',yy2:5:5);
writeln(' y1max= ',y1max:5:5);

writeln(' end');

readkey;
end.
```

Додаток Г.3 Одержання ГМФ-3

```

program opt GMF3;
uses crt;
var
x1,x2,x3,x4,x,y,y1,y11,y12,y13,y21,y22,y23,yu1,yu2,y1max,y2min,h1,h2,h3,h4,xx1,xx2,
xx3,xx4,yu1yu2,y2:real;
p:integer;
begin
clrscr;
p:=0;
write(' h1=');
read(h1);
write(' h2=');
read(h2);
write(' h3=');
read(h3);
write(' h4=');
read(h4);
x1:=60;
  while x1<140 do
begin
  x1:=x1+h1;
  x2:=0.5;
  while x2<4 do
begin
  x2:=x2+h2;
  x3:=1;
  while x3<3 do
begin
  x3:=x3+h3;
  x4:=0.25;
  while x4<3 do
begin
  x4:=x4+h4;
y11:=-0.585819+0.017680*x1*x1-3.367001*x2*x2+0.513433*x3*x3+3.605878*x4*x4;

```

```

y12:=0.406048*x1*x2-0.376497*x1*x3-0.491145*x1*x4-1.79866*x2*x3-
1.09356*x2*x4+2.904851*x3*x4;

```

```

y13:=-0.234048*x1-1.29842*x2+19.97568*x3+0.800819*x4;

```

```

y1:=y11+y12+y13;

```

```

y21:=-0.761574-0.012659*x1*x1-0.068427*x2*x2-0.188714*x3*x3-1.63699*x4*x4;

```

```

y22:=0.720539*x1*x2-0.108019*x1*x3+0.140590*x1*x4-7.12446*x2*x3-
0.601060*x2*x4+0.160497*x3*x4;

```

```

y23:=1.245711*x1-1.85191*x2+18.6988*x3+0.233879*x4;

```

```

y2:=y21+y22+y23;

```

```

if p=0 then

```

```

begin

```

```

if(y1>=35)and(y1<50)and(y2>=70) and(y2<80) then

```

```

begin

```

```

y1max:=y1; p:=1;

```

```

xx1:=x1;

```

```

xx2:=x2;

```

```

xx3:=x3;

```

```

xx4:=x4;

```

```

yy1:=y1;

```

```

yy2:=y2;

```

```

writeln(' ymax ');

```

```

end;end;

```

```

if p=1 then

```

```

begin

```

```

if(y1>=35)and(y1<50)and(y2>=70) and(y2<80) then

```

```

begin

```

```

if y1max<y1 then

```

```

begin

```

```

write(' ');

```

```

y1max:=y1; p:=1;

```

```

xx1:=x1;

```

```

xx2:=x2;

```

```

xx3:=x3;

```

```

xx4:=x4;

```

```

yy1:=y1;

```

```

yy2:=y2;

```

```

end;end;end;

```

```

end;end;end;

```

400

```
end;  
writeln;  
writeln(' x1= ',xx1:5:5);  
writeln(' x2= ',xx2:5:5);  
writeln(' x3= ',xx3:5:5);  
writeln(' x4= ',xx4:5:5);  
  
{writeln(' y1= ',yy1:5:5);}  
writeln(' y2min= ',yy2:5:5);  
writeln(' y1max= ',y1max:5:5);  
  
writeln(' end');  
  
readkey;  
end.
```


**Додаток Д Акт про виготовлення та випробування дослідної партії гудронів,
модифікованих формальдегідом**

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор

ПП «ЛАБОРАТОРІЯ

ЗАХІДДОРСЕРВІС»

Олексій ВОЛІНС



15 травня 2023 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший заступник голови правління,

головний інженер

ПАТ «НАФТОХІМІК ПРИКАРПАТТЯ»

Василь ЛУТЧАК



15 травня 2023 р.

АКТ

**про виготовлення та випробування дослідної партії гудронів,
модифікованих формальдегідом**

ПАТ «НАФТОХІМІК ПРИКАРПАТТЯ», Україна, Івано-Франківська область,
місто Надвірна, вулиця Майданська, будинок 5.

ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС», Україна, Львівська область, місто
Львів, вулиця Наукова, будинок 5-А.

Комісія в складі:

від ПАТ «НАФТОХІМІК ПРИКАРПАТТЯ» в.о. головного технолога
Богославець Микола Михайлович;

від ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС» інженер-лаборант Пирик Роман
Володимирович;

від Національного університету «Львівська політехніка» докторанта кафедри
хімічної технології переробки нафти та газу, к.т.н, доцента Гуньки Володимира
Мирославовича; професора кафедри хімічної технології переробки нафти та
газу, д.х.н., професора Братичака Михайла Миколайовича; доцента кафедри
автомобільних доріг та мостів, к.т.н., доцента Сідуна Юрія Володимировича.

Складений акт у тому, що за період з 17.04.2023 р. до 12.05.2023 р.
проведено виготовлення та випробування дослідної партії гудронів,
модифікованих формальдегідом. Виготовлення гудронів, модифікованих

формальдегідом проводили на дослідно-промисловій установці ПАТ «НАФТОХІМІК ПРИКАРПАТТЯ» за умов запропонованих працівниками Національного університету «Львівська політехніка». Одержано дослідні партії в'яжучих марки ГМФ 70/100-50 (400 кг) і ГМФ 35/50-70 (200 кг), згідно ТУ У 19.2-02071010-183:2023 «Гудрони та бітуми, модифіковані формальдегідом». Випробування одержаних в'яжучих матеріалів за основними фізико-механічними властивостями здійснювали у ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС».

Модифікування гудрону формальдегідом проводили у циліндричному реакторі без перемішування об'ємом 100 л. Гудрон у кількості 600 кг, який використовували для процесу модифікування був вироблений на ПАТ «УКРТАТНАФТА» (м. Кременчук, Україна).

У реактор завантажено:

- 1) гудрон (сировина) – 50 кг;
- 2) формілююча суміш – 1,0 кг (2,0 % мас. від гудрону) при одержанні ГМФ 70/100-50 і 2,0 кг (4,0 % мас. від гудрону) при одержанні ГМФ 35/50-70;

в т. ч.

- 1) формалін (37 %-вий водний розчин формальдегіду) – 0,5 кг (1,0 % мас. від гудрону) при одержанні ГМФ 70/100-50 і 1,0 кг (2,0 % мас. від гудрону) при одержанні ГМФ 35/50-70;
- 2) концентрована сульфатна кислота – 0,5 кг (1,0 % мас. від гудрону) при одержанні ГМФ 70/100-50 і 1,0 кг (2,0 % мас. від гудрону) при одержанні ГМФ 35/50-70.

Нагрітий до 110 °С гудрон заливали у необхідній кількості у реактор. Після охолодження гудрону у реакторі, нижче 30 °С заливали формілюючу суміш у необхідній кількості. Далі нагрівали реакційну суміш до 110 °С і витримували за цієї температури 40 хв. Кінцевим етапом було сушіння одержаного продукту під вакуумом, для цього реактор приєднували до вакуумного насосу. В процесі вакуумного сушіння впродовж 3 год. температуру в реакторі поступово збільшували до 150 °С. Одержані в процесі вакуумного сушіння пари і газу направляли у факельну систему заводу, де їх

спалювали. Одержаний модифікований бітум (ГМФ – гудрон модифікований формальдегідом) зливали з реактора через нижній дренажний патрубков у металеві ємності.

У ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС» проведено визначення основних фізико-механічних властивостей для одержаних продуктів (ГМФ 70/100-50 і ГМФ 35/50-70), які подано у таблиці. Проведено порівняння одержаних в'язучих із властивостями бітуму марки БНД 70/100 згідно ДСТУ 4044:2019 «Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови», який одержаний на промисловій установці окиснення гудрону на ПАТ «УКРТАТНАФТА». Сировина (гудрон) для одержання ГМФ і окисненого бітуму марки БНД 70/100 використовувалася однакова.

Таблиця – Фізико-механічні властивості гудрону, ГМФ і окисненого бітуму

Показник	Гудрон	ГМФ 70/100-50	ГМФ 35/50-70	БНД 70/100	Методика
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 0,1 мм	215	93	44	77	ДСТУ EN 1426:2018
Температура розм'якшення, °С	40,4	53,6	71,8	48,2	ДСТУ EN 1427:2018
Температура крихкості, °С	-26,5	-17,0	-9,5	-14,5	ДСТУ EN 12593:2018
Розтяжність (дуктильність) за 25 °С, см	> 100	71	16	94	ДСТУ 8825:2019
Зчеплюваність з поверхнею скла, %	36	87	96	29	ДСТУ 9169:2021
Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	2,0	4,0	5,0	2,5	ДСТУ 8787:2018

Висновки

1. Встановлено, що одержані дослідні партії двох бітумів (гудронів модифікованих формальдегідом) повністю відповідають за основними фізико-механічними властивостями товарним маркам в'язучих матеріалів – ГМФ 70/100-50 і ГМФ 35/50-70 згідно ТУ У 19.2-02071010-183:2023 «Гудрони та бітуми, модифіковані формальдегідом. Технічні умови» та БНД 70/100 і БНД 35/50 згідно ДСТУ 4044:2019 «Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови».
2. В залежності від кількості формілюючої суміші можна одержати бітуми (гудрони модифіковані формальдегідом), що характеризуються вищими експлуатаційними показниками, у порівнянні із традиційним окисненим бітумом, особливо вищими теплостійкістю (температурою розм'якшення), що дозволить зменшити утворення колій на дорогах та адгезійними властивостями до традиційних кислих мінеральних наповнювачів асфальтобетонів (зчеплюваністю з поверхнею скла та щебеню), що зменшить розтріскування верхніх шарів дорожнього покриття і унеможливить використання в подальшому додавання високовартісних адгезивів. В комплексі це дозволить суттєво збільшити термін експлуатації такого дорожнього покриття.

15 травня 2023 р.

ПАТ «НАФТОХІМІК ПРИКАРПАТТЯ»

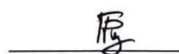
В.о. головного технолога



Микола БОГОСЛАВЕЦЬ

ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС»

Інженер-лаборант



Роман ПИРИК

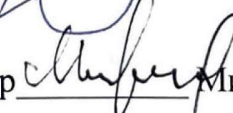
Національний університет «Львівська політехніка»

Докторант кафедри хімічної технології
переробки нафти та газу, к.т.н., доцент



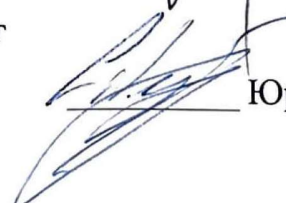
Володимир ГУНЬКА

Професор кафедри хімічної технології
переробки нафти та газу, д.х.н., професор



Михайло БРАТИЧАК

Доцент кафедри автомобільних доріг
та мостів, к.т.н., доцент



Юрій СІДУН

Додаток Е Гудрони та бітуми, модифіковані формальдегідом. Технічні умови

ДКПШ 19.20.42-00.00

УКНД 75.140

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Проректор з наукової роботи

Національного університету «Львівська політехніка»

Іван ДЕМІДОВ

Гудрони та бітуми модифіковані формальдегідом

Технічні умови

ТУ У 19.2 -02071010-183:2023

Введено вперше

Дата надання чинності 10.04.2023

ПОГОДЖЕНО

Директор ГНП «Лабораторія

Захід ДорСервіс»

Олексій ВОЛЛІС

М.П.

«10» квітня 2023 р.

РОЗРОБЛЕНО

Професор кафедри

хімічної технології переробки нафти та газу

Михайло БРАТИЧАК«10» квітня 2023 р.

Докторант кафедри

хімічної технології переробки нафти та газу

Володимир ГУНЬКА«10» квітня 2023 р.

Доцент кафедри

автомобільних доріг та мостів

Юрій СІДУН«10» квітня 2023 р.

Львів -2023

ЗМІСТ

1. Сфера застосування.....	3
2. Нормативні посилання.....	3
3. Терміни та визначення понять.....	4
4. Позначки та скорочення.....	4
5. Класифікація бітумів.....	4
6. Технічні вимоги.....	5
7. Зберігання та транспортування ГМФ та БМФ.....	8
8. Вимоги безпеки та охорони довкілля.....	9
8.1 Вимоги безпеки.....	9
8.2 Вимоги охорони довкілля.....	10
ДОДАТОК А Бібліографія.....	11
ДОДАТОК Б Аркуш обліку змін технічних умов.....	13

1. СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

1.1 Цей стандарт поширюється на нафтові залишки (гудрони) та бітуми (дистиляційні та окиснені) модифіковані формальдегідом (далі бітуми), які виготовляють хімічним модифікуванням формаліном (37 %-вим водним розчином формальдегіду) у присутності кислотних каталізаторів (сульфатної, ортофосфорної або хлоридної концентрованої кислоти) у пустотілому герметичному реакторі без перемішування. Бітум повинен бути виготовленими за технологічним регламентом, затвердженим у встановленому порядку.

1.2 Бітуми призначено для застосування як в'язучий матеріал під час приготування асфальтобетонних, бітумомінеральних сумішей, інших матеріалів, використовуваних під час улаштування шарів дорожнього та аеродромного покриття й основи, шарів зносу, укріплення ґрунтової основи, мастик в усіх дорожньо-кліматичних зонах України згідно з ДБН В.2.3-4:2015 та іншими чинними нормативними документами, а також як основу для приготування модифікованих бітумних в'язучих та бітумних емульсій.

1.3 Вимоги щодо якості продукції, що забезпечують життя, здоров'я та майно населення, охорону довкілля, викладено в розділах 6, 7 та 8.

2. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цих технічних умовах є посилання на такі нормативні документи:

ГОСТ 1625-89 Формалін технічний. Технічні умови.

ДБН В.2.3-4:2015 Споруди транспорту. Автомобільні дороги. Частина І. Проектування.
Частина ІІ. Будівництво.

ДСТУ 4044:2019 Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови

ДСТУ 4454:2005 Нафта і нафтопродукти. Маркування, пакування, транспортування та зберігання

ДСТУ 8787:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення зчеплюваності зі щебенем

ДСТУ 8825:2019 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення розтяжності

ДСТУ 9116:2021 Бітум та бітумні в'язучі. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами.

Технічні умови

ДСТУ 9169:2021 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення зчеплюваності з мінеральним матеріалом

ДСТУ EN 12592:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення розчинності

ДСТУ EN 12593:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури крихкості за методом Фрааса

ДСТУ EN 12597:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Словник термінів

ДСТУ EN 13302:2019 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення динамічної в'язкості бітумного в'язучого з використанням ротаційного віскозиметра

ДСТУ EN 13398:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення еластичності

ДСТУ EN 1426:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації)

ДСТУ EN 1427:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі

ДСТУ Б EN 12607-1:2015 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом теплоти та повітря. Частина 1. Метод RTFOT

ДСТУ Б А.1.1-100:2013 Автомобільні дороги. Терміни та визначення понять

ДСТУ ГОСТ 4333:2018 Нафтопродукти. Методи визначення температури спалаху та займання в відкритому тиглі

СОУ 45.2-00018112-067:2011 Будівельні матеріали. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови. Зміна № 1

3. ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОНЯТЬ

У цих технічних умовах використано терміни, які установлені в ДСТУ 4044:2019, СОУ 45.2-00018112-067:2011, ДСТУ 9116:2021.

Нижче подано терміни, додатково вжиті в цих технічних умовах та визначених ними понять.

3.1 Гудрон – нафтовий залишок (фракція > 500 °С), одержаний внаслідок вакуумної дистиляції нафти.

3.2 Бітум, одержаний внаслідок глибокої вакуумної дистиляції (дистиляційний) або окисненням повітря (окиснений) гудрону.

3.3 Формалін – хімічна речовина з формулою H_2CO , найпростіший із альдегідів, перший член гомологічного ряду аліфатичних альдегідів згідно ГОСТ 1625-89.

4. ПОЗНАКИ ТА СКОРОЧЕННЯ

У цьому стандарті вжито такі скорочення:

ГМФ – в'язучий матеріал одержаний методом хімічного модифікування гудрону формаліном (37 %-вим водним розчином формальдегіду) згідно технологічного регламенту.

БМФ – в'язучий матеріал одержаний методом хімічного модифікування бітуму формаліном (37 %-вим водним розчином формальдегіду) згідно технологічного регламенту.

5. КЛАСИФІКАЦІЯ БІТУМІВ

5.1 Залежно від сировини модифікування (гудрон або бітум), значення глибини проникності голки (пенетрації) за 25 °С та температури розм'якшення, бітуми поділяють на марки:

- ГМФ 35/50-70, ГМФ 50/70-60, ГМФ 70/100-50, ГМФ 100/150-45 (див. таблицю 1);
- БМФ 35/50-65, БМФ 50/70-60, БМФ 70/100-55 (див. таблицю 2).

5.2 Умовна позначка бітуму складається з його марки та позначення стандарту.

Приклад позначення продукції: «**Бітум ГМФ 35/50-70 ТУ У 19.2 -02071010-183:2023**».

6. ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

6.1 Бітуми мають відповідати вимогам та нормам, наведеним у таблицях 1 та 2, та бути виготовленими за технологічним регламентом, затвердженим у встановленому порядку.

6.2 Показники, наведені в таблицях 1 та 2, розділено на основні та додаткові. Під час виробництва бітумів підтвердження відповідності вимогам цього стандарту здійснюють на виконання вимог основних показників.

Таблиця 1

№ з/п	Назва показника	Значення				Метод випробування
		ГМФ 35/50-70	ГМФ 50/70-60	ГМФ 70/100-50	ГМФ 100/150-45	
Основні показники						
1	Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 0,1 мм	від 35 до 50 включно	від 50 до 70 включно	від 70 до 100 включно	від 100 до 150 включно	ДСТУ EN 1426:2018
2	Температура розм'якшеності, °С, не менше ніж	70	60	50	45	ДСТУ EN 1427:2018
3	Температура крихкості, °С, не вище ніж	мінус 8	мінус 11	мінус 14	мінус 18	ДСТУ EN 12593:2018
4	Розтяжність (дуктильність) за 25 °С, см, не менше ніж	15	25	40	60	ДСТУ 8825:2019
5	Зчеплення з поверхнею скла, %, не менше ніж	75	75	75	75	ДСТУ 9169:2021
6	Зчеплення з поверхнею щебню, бал, не менше ніж	4,5	4,5	4,5	4,0	ДСТУ 8787:2018
Додаткові показники						
7	Зміна властивостей після прогрівання за методом RTFOT:					ДСТУ Б EN 12607-1:2015
7.1	зміна маси після прогрівання, % мас., не вище ніж	0,4	0,6	0,9	1,2	
7.2	зміна температури розм'якшення, °С, не вище ніж	6	6	7	8	
7.3	залишкова пенетрація, %, не менше ніж	70	65	60	50	
8	Еластичність за 25 °С, см, не менше ніж	не нормується				ДСТУ EN 13398:2018
9	Динамічна в'язкість за 60 °С, Па·с	не нормується				ДСТУ EN 13302:2019
10	Динамічна в'язкість за 135 °С, Па·с	не нормується				
11	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С, не менше ніж	240	230	230	210	ДСТУ ГОСТ 4333:2018
12	Розчинність в органічному розчиннику, % мас., не менше ніж	98,0	99,0	99,0	99,0	ДСТУ EN 12592:2018

Таблиця 2

№ з/п	Назва показника	Значення			Метод випробування
		БМФ 35/50-65	БМФ 50/70-60	БМФ 70/100-55	
Основні показники					
1	Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 0,1 мм	від 35 до 50 включно	від 50 до 70 включно	від 70 до 100 включно	ДСТУ EN 1426:2018
2	Температура розм'якшеності, °С, не менше ніж	65	60	55	ДСТУ EN 1427:2018
3	Температура крихкості, °С, не вище ніж	мінус 10	мінус 13	мінус 16	ДСТУ EN 12593:2018
4	Розтяжність (дуктильність) за 25 °С, см, не менше ніж	20	30	40	ДСТУ 8825:2019
5	Зчеплення з поверхнею скла, %, не менше ніж	75	75	75	ДСТУ 9169:2021
6	Зчеплення з поверхнею щебню, бал, не менше ніж	4,5	4,5	4,5	ДСТУ 8787:2018
Додаткові показники					
7	Зміна властивостей після прогрівання за методом RTFOT:				ДСТУ Б EN 12607-1:2015
7.1	зміна маси після прогрівання, % мас., не вище ніж	0,4	0,6	0,9	
7.2	зміна температури розм'якшення, °С, не вище ніж	6	6	7	
7.3	залишкова пенетрація, %, не менше ніж	70	65	60	
8	Еластичність за 25 °С, см, не менше ніж	не нормується			ДСТУ EN 13398:2018
9	Динамічна в'язкість за 60 °С, Па·с	не нормується			ДСТУ EN 13302:2019
10	Динамічна в'язкість за 135 °С, Па·с	не нормується			
11	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С, не менше ніж	250	240	240	ДСТУ ГОСТ 4333:2018
12	Розчинність в органічному розчиннику, % мас., не менше ніж	98,0	99,0	99,0	ДСТУ EN 12592:2018

7. ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ ГМФ та БМФ

ГМФ та БМФ зберігають відповідно до вимог ДСТУ 4454 у спеціальних закритих сховищах, таких як котли та металеві резервуари, що мають підігрівання та засоби перемішування. Це допомагає забезпечити рівномірне нагрівання і запобігає місцевому перегріванню в'язучого матеріалу. Тривалість зберігання ГМФ та БМФ залежить від температури. Терміни зберігання встановлюються на основі перевірки значень залишкової пенетрації при температурі 25 °С та різниці температур розм'якшеності, згідно з вимогами ДСТУ 9116:2021 або таблиці 1 СОУ 45.2-00018112-067:2011, залежно від призначення ГМФ та БМФ. При зберіганні ГМФ та БМФ при температурі застосування, термін зберігання уточнюється в дорожній лабораторії. Перед відвантаженням ГМФ та БМФ споживачу після тривалого зберігання (більше 48 годин) необхідно перевірити його відповідність вимогам ДСТУ 9116:2021 або СОУ 45.2-00018112-067:2011. Під час зберігання ГМФ та БМФ при температурі застосування необхідно використовувати системи обігріву з маслом і обов'язковим перемішуванням кожні 6 годин або циркуляції бітумного насосу для забезпечення однорідності маси ГМФ та БМФ. Перемішування здійснюються механічними мішалками не менше 30 хвилин або шляхом двократного перекачування маси ГМФ та БМФ за час, достатній для цього. Необхідно уникати нагрівання ГМФ та БМФ до температури вище 180 °С та не перегрівати його більше двох разів до температури застосування. Якщо після зберігання ГМФ та БМФ не відповідає вимогам ДСТУ 9116:2021, необхідно прийняти рішення щодо повторної модифікації процесу або використовувати ГМФ та БМФ як немодифікований бітум згідно з ДСТУ 4044. ГМФ та БМФ транспортують у автобітумовозах, автогудронаторах або цистернах для нафтового бітуму, які обладнані засобами перемішування та/або термостатування, відповідно до вимог ДСТУ 4454 та ДСТУ 9116:2021.

8. ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ТА ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ

8.1 ВИМОГИ БНЗПЕКИ

ГМФ та БМФ відносяться до малонебезпечних речовин за ступенем впливу на організм людини. Вони мають слабку кумулятивну дію, що означає, що їх негативний вплив на здоров'я людини накопичується повільно. Це горючі речовини з температурою займання від 300 °С до 351 °С. Концентрація шкідливих та небезпечних речовин у повітрі робочої зони не повинна перевищувати гранично допустиму концентрацію парів для різних речовин. Наприклад, для аліфатичних амінів – 1,0 мг/м³, вуглеводнів аліфатичних насичених – 300 мг/м³, толуолу – 50 мг/м³, ксилолу – 50 мг/м³, бензолу – 15/5 мг/м³, фенолу – 0,3 мг/м³ та етилакрилату – 5,0 мг/м³.

Приміщення, де працюють з ГМФ та БМФ, мають бути обладнані різними системами. Зокрема, до обов'язкових вимог входить наявність припливно-витяжної вентиляції згідно ДБН В.2.5-67 [1] та ДСТУ Б А.3.2-12 [2], яка забезпечує ефективне видалення шкідливих речовин з приміщення. Також потрібні належна водопровідна система та каналізація згідно з ДБН В.2.5-64 [3], штучне освітлення згідно ДБН В.2.5-28 [4], опалення згідно з ДБН В.2.5-67 [1], та питна вода згідно ДСанПіН 2.2.4-171 [5]. Вимоги до обладнання приміщень зазначені відповідно до відповідних державних нормативних документів.

Приміщення, де виконують роботи з гудронами та бітумами, відносяться до класу П-1 згідно з НПАОП 40.1-1.32 [6], категорія приміщень - В (пожежонебезпечні) згідно з ДСТУ Б В.1.1-36 [7]. Такі приміщення повинні бути обладнані автоматичними установками пожежогасіння та пожежною сигналізацією відповідно до вимог ДБН В.2.5-56 [8].

Відповідно до вимог НАПБ А.01.001 [9], працюючі в приміщеннях з ГМФ та БМФ повинні дотримуватися встановлених вимог щодо безпеки пожежної небезпеки та електробезпеки. Деякі з цих вимог включають: вивішування знаків, що забороняють застосування відкритого вогню та попереджують про наявність пожежонебезпечних речовин, відповідно до ДСТУ EN ISO 7010 [10]. Ці знаки допомагають свідомо уникати джерел вогню, які можуть спричинити пожежу або вибух. Заземлення та захист від статичної електрики згідно з вимогами НАПБ А.01.001 [9] можуть включати встановлення спеціального обладнання та застосування відповідних технологій. Ці вимоги спрямовані на забезпечення безпеки працівників, запобігання пожеж та інших небезпек, пов'язаних з ГМФ та БМФ. Важливо дотримуватися цих вимог і вживати заходів безпеки для забезпечення безпечних умов праці.

Працівникам, які працюють з ГМФ та БМФ, необхідно забезпечувати засобами індивідуального захисту. Це може включати спеціальний одяг та взуття, рукавиці, захисні окуляри і респіратори. Вимоги до засобів індивідуального захисту зазначені відповідно до відповідних державних нормативних документів НПАОП 0.00-7.17-18 [11] та НПАОП 63.21-3.03 [12].

При виконанні робіт з ГМФ та БМФ необхідно дотримувати правил особистої гігієни. Наприклад, слід приймати їжу лише в спеціальних приміщеннях, користуватися санітарно-побутовими кабінетами та приймати душ після закінчення зміни. Ці правила спрямовані на зменшення ризику негативного впливу ГМФ та БМФ на здоров'я працівників згідно з НПАОП 0.00-4.12 [13], інструктаж з техніки безпеки згідно з ДБН А.3.2-2 [14], НАПБ А.01.001 [9] та правил санітарної гігієни згідно з ДСН 3.3.6.037 [15]. Працівники, які працюють з ГМФ та БМФ, повинні пройти медичний огляд згідно з встановленим порядком [16]. Цей огляд служить для контролю за здоров'ям працівників та виявлення можливих наслідків впливу ГМФ та БМФ на їхню організацію. При попаданні в очі, ГМФ та БМФ треба швидко охолодити водою та терміново звернутися до медичного закладу за відповідною допомогою. Приміщення, в яких виконують випробування, забезпечуються первинними засобами пожежогасіння згідно з НАПБ А.01.001 [9].

Експлуатація вогнегасників в приміщеннях з ГМФ та БМФ повинна здійснюватися відповідно до вимог НАПБ А.01.001 [9]. Це означає, що вогнегасники повинні бути доступними, легко доступними та підтримуватися в належному стані. Процедури експлуатації вогнегасників, такі як перевірка тиску, наявності позначок чи попереджень, повинні виконуватися регулярно та відповідати вимогам безпеки.

Технічне обслуговування вогнегасників повинно відповідати вимогам ДСТУ 4297 [17]. Це означає, що періодичні перевірки, ремонт, заміна або повторне заповнення вогнегасників повинні проводитись відповідно до встановлених норм та процедур. Технічне обслуговування спрямоване на забезпечення готовності вогнегасників до використання та їх ефективність у разі виникнення пожежі.

Для ГМФ та БМФ важливо також враховувати ефективну сумарну питому активність природних радіонуклідів, яка не повинна перевищувати $740 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$, згідно з вимогами ДГН 6.6.1-6.5.001 [18]. Це стосується радіаційної безпеки та контролю рівня радіоактивності у ГМФ та БМФ.

Накопичення, транспортування, знешкодження та захоронення розливів ГМФ та БМФ повинні відповідати вимогам ДСТУ 4462.3.01 [19] та ДСТУ 4462.3.02 [20]. Ці вимоги стосуються безпечного та відповідного оброблення розливів ГМФ та БМФ з метою запобігання забрудненню довкілля та попередження потенційних небезпек для здоров'я та навколишнього середовища.

Всі ці вимоги спрямовані на забезпечення безпеки працівників, захисту від пожежі та інших небезпек, а також на дотримання вимог щодо радіаційної безпеки та охорони навколишнього середовища при роботі з ГМФ та БМФ.

8.2 ВИМОГИ ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ

Застосування герметизації обладнання є ефективним заходом для захисту довкілля. Герметичні системи, ущільнення та клапани можуть бути використані для запобігання розливанню ГМФ та БМФ. Вони забезпечують надійне ущільнення та запобігають витоку шкідливих речовин.

Швидке усунення несправностей: якщо виникає аварійне витікання ГМФ та БМФ, його треба негайно усунути. Важливо мати процедури та плани дій для екстреного реагування на випадки витоку ГМФ та БМФ та вжиття заходів щодо ліквідації. У разі розливання ГМФ та БМФ, місце витоку слід негайно засипати піском. Після цього пісок потрібно зібрати та вивезти на відповідне звалище, дотримуючись вимог діючих нормативних документів. При збиранні розливання ГМФ та БМФ необхідно використовувати методи, механізми та інструменти, що не призводять до подальшого забруднення довкілля. Засоби для збору повинні бути належним чином обладнані та забезпечувати безпечне збирання та транспортування ГМФ та БМФ. Заборонено скидати ГМФ та БМФ, забруднені ґрунти та інші субстрати, а також тару, в місця, які не призначені для цього. Це включає водойми, водоскиди, яри, байраки та інші природні джерела. Розливання ГМФ та БМФ повинні бути повністю ліквідовані, а забруднений матеріал підлягає відповідній утилізації згідно з вимогами нормативних документів. Під час транспортування ГМФ та БМФ слід дотримуватись вимог, встановлених для небезпечних вантажів. Якщо використовується залізничний транспорт, слід керуватись вимогами, встановленими в аварійній картці 908. При автомобільному транспорті необхідно керуватись письмовими інструкціями, наданими відправником, щоб забезпечити безпеку під час перевезення.

ДОДАТОК А БІБЛІОГРАФІЯ

- 1 ДБН В.2.5-67:2013 Опалення, вентиляція та кондиціонування, затверджені наказом Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України від 25.01.2013 р. № 24 та від 28.08.2013 р. № 410
2. ДСТУ Б А.3.2-12:2009 Система стандартів безпеки праці. Системи вентиляційні. Загальні вимоги
- 3 ДБН В.2.5-64:2012 Внутрішній водопровід та каналізація. Частина І. Проектування. Частина ІІ. Будівництво, затверджені наказом Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово- комунального господарства України від 31.10.2012 № 553
- 4 ДБН В.2.5-28-2006 Інженерне обладнання будинків і споруд. Природне і штучне освітлення, затверджені наказом Міністерства регіонального розвитку та будівництва України від 15.05.2006 № 168
- 5 ДСанПіН 2.2.4-171-10 Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною, зареєстровані наказом Міністерства охорони здоров'я України від 12.05.2010 № 400, зареєстрованим у Міністерстві юстиції України 01.07.2010 № 452/17747
- 6 НПАОП 40.1-1.32-01 Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок, затверджені наказом Міністерства праці та соціальної політики України від 21.06.2001 № 272
- 7 ДСТУ Б В.1.1-36:2016 Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою
- 8 ДБН В.2.5-56:2014 Системи протипожежного захисту, затверджені наказом Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України від 13.11.2014 № 312
- 9 НАПБ А.01.001-2014 Правила пожежної безпеки в Україні, затверджені наказом Міністерства внутрішніх справ України від 30.12.2014 № 1417, зареєстрованим у Міністерстві юстиції України від 05.03.2015 за № 252/26697
- 10 ДСТУ EN ISO 7010:2019 Графічні символи. Кольори та знаки безпеки. Зареєстровані знаки безпеки
- 11 НПАОП 0.00-7.17-18 Мінімальні вимоги безпеки і охорони здоров'я при використанні працівниками засобів індивідуального захисту на робочому місці. Наказ від 29.11.2018 № 1804 Про затвердження Мінімальних вимог безпеки і охорони здоров'я при використанні працівниками засобів індивідуального захисту на робочому місці.
- 12 НПАОП 63.21-3.03-08 Норми безплатної видачі спеціального одягу, спеціального взуття та інших засобів індивідуального захисту працівникам дорожнього господарства, затверджені наказом Державного комітету України з промислової безпеки, охорони праці та гірничого нагляду від 24.12.2008 № 292, зареєстрованим у Міністерстві юстиції України від 24.01.2009 № 73/16089
- 13 НПАОП 0.00-4.12-05 Типове положення про порядок проведення навчання і перевірки знань з питань охорони праці, затверджене наказом Державного комітету України з нагляду за охороною праці України від 26.01.2005 № 15, зареєстрованим у Міністерстві юстиції України від 15.02.2005 за № 231/10511
- 14 ДБН А.3.2-2-2009 Система стандартів безпеки праці. Охорона праці і промислова безпека у будівництві. Основні положення (НПАОП 45.2-7.02-12), затверджені наказом Мінрегіонбуду України від 27.01.2009 р. № 45
- 15 ДСН 3.3.6.037-99 Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку, затверджені Постановою Головного Державного лікаря України від 01.12.1999 № 37
- 16 Наказом Міністерства охорони здоров'я України «Про затвердження Порядку проведення медичних оглядів працівників певних категорій» від 21.05.2007 № 246
- 17 ДСТУ 4297:2004. Пожежна техніка. Технічне обслуговування вогнегасників. Загальні технічні вимоги

18 ДГН 6.6.1-6.5.001-98 Державні гігієнічні нормативи «Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97)», затверджені наказом Міністерства охорони здоров'я України від 14.07.97 № 208

19 ДСТУ 4462.3.01:2006 Охорона природи. Поводження з відходами. Порядок здійснення операцій

20 ДСТУ 4462.3.02:2006 Охорона природи. Поводження з відходами. Пакування, маркування і захоронення відходів. Правила перевезення відходів. Загальні технічні та організаційні вимоги.

**Додаток Є Акт про одержання дослідної партії бітумів модифікованих
послідовно малеїновим ангідридом та поліетиленгліколем марки ПЕГ-2000**

<p>ПОГОДЖЕНО</p> <p>Директор ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ НЕЗАЛЕЖНИЙ ДОРОЖНИЙ КОНТРОЛЬ</p> <p>Липецький Ростислав Ярославович 24.03.2023 р.</p> 	<p>ЗАТВЕРДЖЕНО</p> <p>Директор ТОВАРИСТВО З ДОДАТКОВОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ ШЛЯХОВЕ РЕМОНТНО-БУДІВЕЛЬНЕ УПРАВЛІННЯ №88</p> <p>Казарян Гагик Сарибекович 24.03.2023 р.</p> <p>М. П.</p> 
---	---

АКТ

**про одержання дослідної партії бітумів модифікованих послідовно
малеїновим ангідридом та поліетиленгліколем марки ПЕГ-2000**

Місце проведення робіт: АБЗ ТДВ "ШРБУ №88" та лабораторія з контролю
виробництва ТОВ "НДК" в місті Самбір.

Комісія в складі:

від ТДВ "ШРБУ №88" директор Казарян Г.С. від ТОВ "НДК" Начальник
лабораторії з контролю виробництва Рибчинський Сергій Станіславович.

від Національного університету «Львівська політехніка»: докторанта кафедри
хімічної технології переробки нафти та газу, к.т.н, доцента Гуньки Володимира
Мирославовича; професора кафедри хімічної технології переробки нафти та газу,
д.х.н., професора Братичака Михайла Миколайовича; доцента кафедри
автомобільних доріг та мостів, к.т.н., доцента Сідуна Юрія Володимировича.

Складений акт комісією засвідчує, що за період з 27.03.2023 р. до 13.04.2023
р. на промисловій установці ТДВ "ШРБУ №88" за умов, які надані працівниками
Національного університету «Львівська політехніка», а саме к.т.н, доц. Гунькою
Володимиром Мирославовичем, д.х.н., проф. Братичаком Михайлом
Миколайовичем і к.т.н, доц. Сідуним Юрієм Володимировичем, проведено
процес послідовного модифікування окисненого бітуму БНД 70/100 (у кількості

200 кг) малеїновим ангідридом (4 кг) та поліетиленгліколем марки ПЕГ-2000 (4 кг), відповідно.

Процес модифікування бітуму проводили у циліндричній ємності із підігрівом та перемішуванням (350 об/хв.).

У реактор завантажено:

- 1) бітум марки БНД 70/100 – 50 кг;
- 2) на першій стадії – малеїновий ангідрид у кількості 1,0 кг (2,0 % мас. до бітуму);
- 3) на другій стадії – поліетиленгліколь марки ПЕГ-2000 у кількості 1,0 кг (2,0 % мас. до бітуму).

У ємність завантажували необхідну кількість бітуму марки БНД 70/100. Далі нагрівали його до 160 °С. На першій стадії одержували малеїнізований бітум, внаслідок додавання малеїнового ангідриду у необхідній кількості до вихідного бітуму і перемішували суміш 1,0 години за 160 °С. На другій стадії до малеїнізованого бітуму добавляли поліетиленгліколь марки ПЕГ-200 і перемішували 2,0 години за 160 °С. Було одержано два типи вязучого:

- 1) малеїнізований бітум – БОМА (100 кг);
- 2) малеїнізований бітум модифікований ПЕГ-2000 – БОМА-ПЕГ-2000 (100 кг).

Одержані модифіковані бітуми зливали з ємності через нижній дренажний патрубок у металеві ємності. У лабораторії ТОВ "НДК" проведено аналіз одержаних вихідного окисненого бітуму (БНД 70/100), БОМА та БОМА-ПЕГ-2000 за основними фізико-механічними показниками (таблиця 1).

Таблиця 1 – Фізико-механічні властивості вихідного окисненого бітуму (БНД 70/100), БОМА та БОМА-ПЕГ-2000

Показник	БНД 70/100	БОМА	БОМА- ПЕГ-2000	Методика
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 0,1 мм	89	48	55	ДСТУ EN 1426:2018
Температура розм'якшення, °С	47,0	53,8	56,4	ДСТУ EN 1427:2018
Температура крижкості, °С	-22,0	-18,5	-13,5	ДСТУ EN 12593:2018
Розтяжність (дуктильність) за 25 °С, см	> 150	37	48	ДСТУ 8825:2019
Еластичність за 25 °С, %	10,8	31,2	51,5	ДСТУ EN 13398:2018
Зчеплення з поверхнею скла, %	24	86	90	ДСТУ 9169:2021
Зчеплення з поверхнею щебеню, бал	2,0	5,0	5,0	ДСТУ 8787:2018
Стабільність під час зберігання (160 °С та 72 год)				ДСТУ EN 13399:2018
різниця температур розм'якшення, °С	–	–	0,4	
різниця пенетрації за 25 °С, 0,1 мм	–	–	2	

У лабораторії ТОВ "НДК" із використанням вихідного (немодифікованого) і модифікованих (БОМА і БОМА-ПЕГ-2000) в'язучих проведено:

- 1) проектування складу щебенево-мастикової асфальтобетонної суміші марки ЦМАС-20 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015 «Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон щебенево-мастикові. Технічні умови»;
- 2) ущільнення щебенево-мастикового асфальтобетону (ЦМА-20) на гіраторному компакторі згідно ДСТУ EN 12697-31:2021 «Бітумомінеральні суміші. Методи випробування. Частина 31. Підготування зразка гіраторним ущільнювачем».

Склад щебенево-мастикових асфальтобетонних сумішей (ЦМАС-20) із використанням немодифікованого (БНД 70/100) і модифікованих (БОМА і БОМА-ПЕГ-2000) бітумів подано у таблиці 2.

Таблиця 2 – Склад ЦМАС-20

Матеріал	Вміст, % мас.
Щебінь, фракція 10-20 мм	57,0
Щебінь, фракція 5-10 мм	21,0
Щебеневий відсів, фракція 0,071-5 мм	11,0
Мінеральний порошок марки МП І згідно ДСТУ Б В.2.7-121:2014	11,0
Всього	100,0
Целюлозна стабілізуюча добавка Celebit згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015	0,3
Вихідний БНД 70/100 або модифіковані бітуми (БОМА і БОМА-ПЕГ-2000)	5,3

Аналіз ущільнених на гіраторному компакторі зразків щебенево-мастикових асфальтобетонів (ЦМА-20) проводили за фізико-механічними властивостями згідно ДСТУ Б В.2.7-319:2016 «Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Методи випробувань» (таблиця 3).

Таблиця 3 – Фізико-механічні властивості ЩМА-15

Показник	В'язуче, яке використовували		
	БНД 70/100	БОМА	БОМА-ПЕГ-2000
Середня густина, г/см ³	2,42	2,43	2,45
Водонасичення, % об.	3,4	3,8	1,4
Границя міцності при стиску (МПа) за:			
20 °С	3,5	4,2	4,5
50 °С	0,9	1,3	1,4

Висновки

1. Підтверджено, що модифікування бітуму малеїновим ангідридом (2,0 % мас. до бітуму) дозволяє збільшити температуру розм'якшення (із 47,0 до 53,8 °С) та зчеплюваність із поверхнями скла (із 24 до 86 %) та щебеню (із 2,0 до 5,0 балів), що відповідно дозволить зменшити утворення колій (збільшити теплостійкість) і розтріскування (збільшити адгезію між бітумом і кислими наповнювачами) при використанні такого в'язучого при будівництві доріг.
2. Встановлено, що модифікування малеїнізованого бітуму поліетиленгліколем марки ПЕГ-2000, дозволяє одержати в'язучий матеріал, який окрім того, що характеризується високою теплостійкістю і зчеплюваністю до мінерального наповнювача, аналогічно малеїнізованому бітуму, володіє еластичністю 51,5 % і стійкий до розшарування при довготривалому зберіганні, що є суттєвою перевагою, у порівнянні із бітумами модифікованими традиційними товарними полімерними модифікаторами, наприклад блок кополімерами типу стирол-бутадієн-стирол.
3. Одержані зразки щебенево-мастикових асфальтобетонів, із використанням малеїнізованого бітуму та малеїнізованого бітуму модифікованого

поліетиленгліколем марки ПЕГ-2000, повністю відповідають за основними фізико-механічними властивостями ЦМА-20.

14.04.2023 р.

ТДВ "ШРБУ №88"

Директор

ТОВ «НДК»

Начальник лабораторії з контролю виробництва




Гагик КАЗАРЯН

Сергій РИБЧИНСЬКИЙ

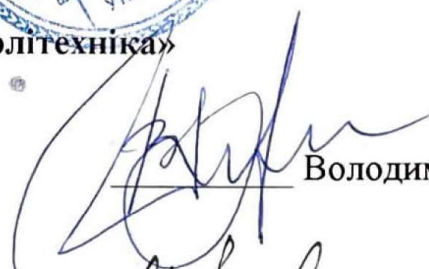


Національний університет «Львівська політехніка»

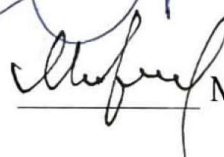
Докторант кафедри хімічної технології
переробки нафти та газу, к.т.н., доцент

Професор кафедри хімічної технології
переробки нафти та газу, д.х.н., професор

Доцент кафедри автомобільних доріг
та мостів, к.т.н., доцент



Володимир ГУНЬКА



Михайло БРАТИЧАК



Юрій СІДУН

**Додаток Ж Гудрони та бітуми, модифіковані малеїновим ангідридом.
Технічні умови**



ЗАТВЕРДЖУЮ:

Проректор з наукової роботи
Національного університету «Львівська політехніка»

Іван ДЕМИДОВ

Гудрони та бітуми модифіковані малеїновим ангідридом

Технічні умови

ТУ У 19.2 -02071010-184:2023

Введено вперше

Дата надання чинності 10.04.2023

ПОГОДЖЕНО



Директор ПП «Лабораторія

«Захід Дор Сервіс»

Олексій ВОЛЛІС

«10» квітня 2023 р.

РОЗРОБЛЕНО

Професор кафедри

хімічної технології переробки нафти та газу

Михайло БРАТИЧАК

«10» квітня 2023 р.

Докторант кафедри

хімічної технології переробки нафти та газу

Володимир ГУНЬКА

«10» квітня 2023 р.

Доцент кафедри

автомобільних доріг та мостів

Юрій СІДУН

«10» квітня 2023 р.

ЗМІСТ

1. Сфера застосування.....	3
2. Нормативні посилання.....	3
3. Терміни та визначення понять.....	4
4. Позначки та скорочення.....	4
5. Класифікація бітумів.....	4
6. Технічні вимоги.....	4
7. Зберігання та транспортування ГММА та БММА.....	7
8. Вимоги безпеки та охорони довкілля.....	7
8.1 Вимоги безпеки.....	7
8.2 Вимоги охорони довкілля.....	8
ДОДАТОК А Бібліографія.....	10
ДОДАТОК Б Аркуш обліку змін технічних умов.....	12

1. СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

1.1 Цей стандарт поширюється на гудрони і бітуми (дистиляційні або окиснені) модифіковані малеїновим ангідридом (далі бітуми). Бітум повинен бути виготовленими за технологічним регламентом, затвердженим у встановленому порядку.

1.2 Бітуми призначені для застосування як в'язучий матеріал під час приготування асфальтобетонних, бітумомінеральних сумішей, інших матеріалів, використовуваних під час улаштування шарів дорожнього та аеродромного покриття й основи, шарів зносу, укріплення ґрунтової основи в усіх дорожньо-кліматичних зонах України згідно з ДБН В.2.3-4:2015 та іншими чинними нормативними документами, а також як основу для приготування модифікованих бітумних в'язучих та бітумних емульсій.

1.3 Вимоги щодо якості продукції, що забезпечують життя, здоров'я та майно населення, охорону довкілля, викладено в розділах 6, 7 та 8.

2. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цих технічних умовах є посилання на такі нормативні документи:

ДБН В.2.3-4:2015 Споруди транспорту. Автомобільні дороги. Частина І. Проектування.

Частина ІІ. Будівництво.

ДСТУ 4044:2019 Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови

ДСТУ 4454:2005 Нафта і нафтопродукти. Маркування, пакування, транспортування та зберігання

ДСТУ 8787:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення зчеплюваності зі щебенем

ДСТУ 8825:2019 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення розтяжності

ДСТУ 9116:2021 Бітум та бітумні в'язучі. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами.

Технічні умови

ДСТУ 9169:2021 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення зчеплюваності з мінеральним матеріалом

ДСТУ EN 12592:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення розчинності

ДСТУ EN 12593:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури крихкості за методом Фрааса

ДСТУ EN 12597:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Словник термінів

ДСТУ EN 13302:2019 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення динамічної в'язкості бітумного в'язучого з використанням ротаційного віскозиметра

ДСТУ EN 13398:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення еластичності

ДСТУ EN 1426:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації)

ДСТУ EN 1427:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі

ДСТУ Б EN 12607-1:2015 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом теплоти та повітря. Частина 1. Метод RTFOT

ДСТУ Б А.1.1-100:2013 Автомобільні дороги. Терміни та визначення понять

ДСТУ ГОСТ 4333:2018 Нафтопродукти. Методи визначення температури спалаху та займання в відкритому тиглі

СОУ 45.2-00018112-067:2011 Будівельні матеріали. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови. Зміна № 1

3. ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОНЯТЬ

У цих технічних умовах використано терміни, які установлені в ДСТУ 4044:2019, СОУ 45.2-00018112-067:2011, ДСТУ 9116:2021.

Нижче подано терміни, додатково вжиті в цих технічних умовах та визначених ними понять.

3.1 Гудрон – нафтовий залишок (фракція > 500 °С), одержаний внаслідок вакуумної дистиляції нафти.

3.2 Бітум, одержаний внаслідок глибокої вакуумної дистиляції (дистиляційний) або окисненням повітря (окиснений) гудрону.

3.3 Малейновий ангідрид – органічна сполука ряду гетероциклів. Застосовується у реакціях поліконденсації полімерних сполук і синтезу кополімерів. Номер CAS – 108-31-6

4. ПОЗНАКИ ТА СКОРОЧЕННЯ

У цьому стандарті вжито такі скорочення:

ГММА – гудрон модифікований малейновим ангідридом;

БММА – бітум (дистиляційний або окиснений) модифікований малейновим ангідридом.

5. КЛАСИФІКАЦІЯ БІТУМІВ

5.1 Залежно від сировини модифікування (гудрон чи бітум), значення глибини проникності голки (пенетрації) за 25 °С та температури розм'якшення, бітуми поділяють на марки:

ГММА 50/70-55; ГММА 70/100-50; ГММА 100/150-45 (див. табл. 1);

БММА 35/50-60; БММА 50/70-55; БММА 70/100-50; БММА 100/150-45 (див. табл. 2).

5.2 Умовна позначка бітуму складається з його марки та позначення стандарту.

Приклад позначення продукції: «**Бітум ГММА 70/100-50 ТУ У 19.2 -02071010-184:2023**».

6. ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

6.1 Бітуми мають відповідати вимогам та нормам, наведеним у таблицях 1 та 2, та бути виготовленими за технологічним регламентом, затвердженим у встановленому порядку.

6.2 Показники, наведені в таблицях 1 та 2, розділено на основні та додаткові. Під час виробництва бітумів підтвердження відповідності вимогам цього стандарту здійснюють на виконання вимог основних показників.

Таблиця 1

№ з/п	Назва показника	Значення			Метод випробування
		ГММА 50/70-55	ГММА 70/100-50	ГММА 100/150-45	
Основні показники					
1	Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 0,1 мм	від 50 до 70 включно	від 70 до 100 включно	від 70 до 100 включно	ДСТУ EN 1426:2018
2	Температура розм'якшеності, °С, не менше ніж	55	50	45	ДСТУ EN 1427:2018
3	Температура крихкості, °С, не вище ніж	мінус 12	мінус 15	мінус 18	ДСТУ EN 12593:2018
4	Розтяжність (дуктильність) за 25 °С, см, не менше ніж	40	50	60	ДСТУ 8825:2019
5	Зчеплення з поверхнею скла, %, не менше ніж	75	75	75	ДСТУ 9169:2021
6	Зчеплення з поверхнею щебню, бал, не менше ніж	4,5	4,5	4,5	ДСТУ 8787:2018
7	Зміна властивостей після прогрівання за методом RTFOT:				ДСТУ Б EN 12607-1:2015
7.1	зміна маси після прогрівання, % мас., не вище ніж	0,7	0,8	0,9	
7.2	зміна температури розм'якшення, °С, не вище ніж	3	4	5	
7.3	залишкова пенетрація, %, не менше ніж	90	80	70	
Додаткові показники					
8	Еластичність за 25 °С, см, не менше ніж	не нормується			ДСТУ EN 13398:2018
9	Динамічна в'язкість за 60 °С, Па·с	не нормується			ДСТУ EN 13302:2019
10	Динамічна в'язкість за 135 °С, Па·с	не нормується			
11	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С, не менше ніж	220	210	200	ДСТУ ГОСТ 4333:2018
12	Розчинність в органічному розчиннику, % мас., не менше ніж	99,0			ДСТУ EN 12592:2018

Таблиця 2

№ з/п	Назва показника	Значення				Метод випробування
		БММА 35/50-60	БММА 50/70-55	БММА 70/100-50	БММА 100/150-45	
Основні показники						
1	Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 0,1 мм	від 35 до 50 включно	від 50 до 70 включно	від 70 до 100 включно	від 100 до 150 включно	ДСТУ EN 1426:2018
2	Температура розм'якшеності, °С, не менше ніж	60	55	50	45	ДСТУ EN 1427:2018
3	Температура крихкості, °С, не вище ніж	мінус 6	мінус 10	мінус 13	мінус 16	ДСТУ EN 12593:2018
4	Розтяжність (дуктильність) за 25 °С, см, не менше ніж	30	40	50	60	ДСТУ 8825:2019
5	Зчеплення з поверхнею скла, %, не менше ніж	75	75	75	75	ДСТУ 9169:2021
6	Зчеплення з поверхнею щебню, бал, не менше ніж	4,5	4,5	4,5	4,5	ДСТУ 8787:2018
7	Зміна властивостей після прогрівання за методом RTFOT:					ДСТУ Б EN 12607-1:2015
7.1	зміна маси після прогрівання, % мас., не вище ніж	0,6	0,7	0,8	0,9	
7.2	зміна температури розм'якшення, °С, не вище ніж	2	3	4	5	
7.3	залишкова пенетрація, %, не менше ніж	90	80	70	60	
Додаткові показники						
8	Еластичність за 25 °С, см, не менше ніж	не нормується				ДСТУ EN 13398:2018
9	Динамічна в'язкість за 60 °С, Па·с	не нормується				ДСТУ EN 13302:2019
10	Динамічна в'язкість за 135 °С, Па·с	не нормується				
11	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С, не менше ніж	240	220	210	200	ДСТУ ГОСТ 4333:2018
12	Розчинність в органічному розчиннику, % мас., не менше ніж	99,0				ДСТУ EN 12592:2018

7. ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ ГММА та БММА

ГММА та БММА зберігаються відповідно до вимог ДСТУ 4454 у спеціальних закритих сховищах, таких як котли та металеві резервуари, з підігріванням та засобами перемішування. Це забезпечує рівномірне нагрівання та запобігає місцевому перегріванню в'язучого матеріалу. Тривалість зберігання ГММА та БММА залежить від температури. Терміни зберігання встановлюються на основі перевірки значень залишкової пенетрації при температурі 25 °C та різниці температур розм'якшеності згідно з вимогами ДСТУ 9116:2021 або таблиці 1 СОУ 45.2-00018112-067:2011, залежно від призначення ГММА та БММА. При зберіганні ГММА та БММА при температурі застосування, термін зберігання уточнюється в дорожній лабораторії. Перед відвантаженням ГММА та БММА споживачу після тривалого зберігання (більше 48 годин) необхідно перевірити відповідність вимогам ДСТУ 9116:2021 або СОУ 45.2-00018112-067:2011. Під час зберігання ГММА та БММА при температурі застосування необхідно використовувати системи обігріву з маслом та обов'язкове перемішування кожні 6 годин або циркуляцію бітумного насосу для забезпечення однорідності маси ГММА та БММА. Перемішування здійснюються механічними мішалками протягом не менше 30 хвилин або шляхом двократного перекачування маси ГММА та БММА за час, достатній для цього. Необхідно уникати нагрівання ГММА та БММА до температури вище 180 °C та не перегрівати його більше двох разів до температури застосування. Якщо після зберігання ГММА та БММА не відповідає вимогам ДСТУ 9116:2021, необхідно прийняти рішення щодо повторної модифікації процесу або використовувати ГММА та БММА як немодифікований бітум згідно з ДСТУ 4044.

8. ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ТА ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ

8.1 ВИМОГИ БНЗПЕКИ

ГММА та БММА відносяться до малонебезпечних речовин за ступенем впливу на організм людини. Їх кумулятивна дія є слабкою, що означає, що негативний вплив на здоров'я людини накопичується повільно. Ці речовини є горючими і мають температуру займання від 300 °C до 351 °C. Для забезпечення безпеки працівників, концентрація шкідливих та небезпечних речовин у повітрі робочої зони не повинна перевищувати гранично допустиму концентрацію парів, яка встановлена для різних речовин. Наприклад, для аліфатичних амінів – 1,0 мг/м³, вуглеводнів аліфатичних насичених – 300 мг/м³, толуолу – 50 мг/м³, ксилолу – 50 мг/м³, бензолу – 15/5 мг/м³, фенолу – 0,3 мг/м³ та етилакрилату – 5,0 мг/м³.

Приміщення, де проводяться роботи з ГММА та БММА, повинні бути обладнані різними системами для забезпечення безпеки. Однією з обов'язкових вимог є наявність припливно-витяжної вентиляції відповідно до ДБН В.2.5-67 [1] та ДСТУ Б А.3.2-12 [2], яка забезпечує ефективне видалення шкідливих речовин з приміщення. Крім того, потрібні належна водопровідна система та каналізація згідно з ДБН В.2.5-64 [3], штучне освітлення згідно ДБН В.2.5-28 [4], опалення згідно з ДБН В.2.5-67 [1], а також питна вода згідно ДСанПіН 2.2.4-171 [5]. Вимоги до обладнання приміщень зазначені відповідними нормативними документами.

Приміщення, де проводяться роботи з гудронами та бітумами, відповідають класу П-1 згідно з НПАОП 40.1-1.32 [6], а їх категорія - В (пожежонебезпечні) згідно з ДСТУ Б В.1.1-36 [7]. З метою безпеки, такі приміщення повинні бути оснащені автоматичними системами пожежогасіння та пожежною сигналізацією відповідно до вимог ДБН В.2.5-56 [8].

Згідно з вимогами НАПБ А.01.001 [9], працівники, які працюють у приміщеннях з гудронами та бітумами, повинні дотримуватися встановлених вимог щодо пожежної безпеки та електробезпеки. Ці вимоги можуть включати вивішування знаків, які забороняють використання відкритого вогню та попереджують про наявність пожежонебезпечних речовин згідно з ДСТУ EN ISO 7010 [10]. Ці знаки сприяють усвідомленню уникненню джерел вогню, що можуть спричинити

пожежу або вибух. Також слід дотримуватися вимог щодо заземлення та захисту від статичної електрики згідно з вимогами НАПБ А.01.001 [9]. Ці заходи спрямовані на забезпечення безпеки працівників, запобігання пожежам та іншим небезпекам, пов'язаним з роботами з гудронами та бітумами. Надзвичайно важливо дотримуватися цих вимог і приймати всі необхідні заходи для забезпечення безпечних умов праці.

Працівники, які займаються роботами з ГММА та БММА, мають бути забезпечені індивідуальними засобами захисту. Це може включати спеціальний одяг, взуття, рукавиці, захисні окуляри та респіратори. Вимоги до засобів індивідуального захисту зазначені у відповідних державних нормативних документах, таких як НПАОП 0.00-7.17-18 [11] та НПАОП 63.21-3.03 [12].

Під час виконання робіт з гудронами та бітумами, дотримання правил особистої гігієни є надзвичайно важливим. Наприклад, працівники повинні приймати їжу лише в спеціальних приміщеннях, використовувати санітарно-побутові кабінети та приймати душ після закінчення зміни. Ці правила спрямовані на зменшення ризику негативного впливу гудронів та бітумів на здоров'я працівників і відповідають вимогам НПАОП 0.00-4.12 [13], ДБН А.3.2-2 [14], НАПБ А.01.001 [9] та ДСН 3.3.6.037 [15]. Крім того, працівники, які працюють з гудронами та бітумами, повинні пройти медичний огляд відповідно до встановленого порядку [16]. Надання першої допомоги при потрапленні гудронів та бітумів до очей полягає у швидкому охолодженні водою і негайному зверненні до медичного закладу. Крім того, приміщення, де проводяться випробування, повинні бути обладнані первинними засобами пожежогасіння згідно з НАПБ А.01.001 [9].

Під час експлуатації приміщень, де проводяться роботи з гудронами та бітумами (ГММА та БММА), важливо дотримуватися вимог безпеки щодо вогнегасників. Згідно з НАПБ А.01.001 [9], вогнегасники повинні бути доступними, легко доступними та підтримуватися в належному стані. Технічне обслуговування вогнегасників має відповідати вимогам ДСТУ 4297 [17]. Це означає, що періодичні перевірки, ремонт, заміна або повторне заповнення вогнегасників повинні виконуватися згідно з встановленими нормами та процедурами.

При роботі з ГММА та БММА також важливо враховувати ефективну сумарну питому активність природних радіонуклідів, яка не повинна перевищувати $740 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$ згідно з ДГН 6.6.1-6.5.001 [18]. Це стосується радіаційної безпеки та контролю рівня радіоактивності у ГММА та БММА.

Накопичення, транспортування, знешкодження та захоронення розливів ГММА та БММА повинні відповідати вимогам ДСТУ 4462.3.01 [19] та ДСТУ 4462.3.02 [20]. Ці вимоги стосуються безпечної та належної обробки розливів ГММА та БММА з метою запобігання забрудненню довкілля та уникнення потенційних небезпек для здоров'я та навколишнього середовища.

8.2 ВИМОГИ ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ

Застосування герметизації обладнання є ефективним заходом для захисту довкілля під час роботи з ГММА та БММА. Герметичні системи, ущільнення та клапани використовуються для запобігання розливу цих шкідливих речовин. Вони забезпечують надійне ущільнення та запобігають витоку.

Швидке усунення несправностей також є важливим кроком. У разі аварійного витоку ГММА та БММА його необхідно негайно усунути. Важливо мати процедури та плани дій для екстреного реагування на такі випадки та приймати заходи щодо ліквідації. При розливанні ГММА та БММА місце витоку слід негайно засипати піском, а потім зібраний пісок потрібно вивезти на відповідне звалище згідно з нормативними документами. Важливо використовувати методи, механізми та інструменти, що не сприяють подальшому забрудненню довкілля. Засоби для збору повинні бути належним чином обладнані та забезпечувати безпечне збирання та транспортування ГММА та БММА. Заборонено скидати забруднені матеріали і тару в непризначені для цього місця, такі як водойми, водоскиди, яри і байраки. Розливання ГММА та БММА повинні бути повністю

ліквідовані, а забруднений матеріал підлягає відповідній утилізації згідно з вимогами нормативних документів.

Під час транспортування ГММА та БММА необхідно дотримуватись вимог, що стосуються перевезення небезпечних вантажів. Якщо використовується залізничний транспорт, слід керуватись вимогами, встановленими в аварійній картці 908. При автомобільному транспорті необхідно дотримуватись письмових інструкцій, наданих відправником, для забезпечення безпеки під час перевезення.

Ці заходи спрямовані на зменшення ризиків витоку ГММА та БММА, захист довкілля та забезпечення безпеки під час роботи з цими речовинами.

ДОДАТОК А БІБЛІОГРАФІЯ

- 1 ДБН В.2.5-67:2013 Опалення, вентиляція та кондиціонування, затверджені наказом Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України від 25.01.2013 р. № 24 та від 28.08.2013 р. № 410
2. ДСТУ Б А.3.2-12:2009 Система стандартів безпеки праці. Системи вентиляційні. Загальні вимоги
- 3 ДБН В.2.5-64:2012 Внутрішній водопровід та каналізація. Частина І. Проектування. Частина ІІ. Будівництво, затверджені наказом Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово- комунального господарства України від 31.10.2012 № 553
- 4 ДБН В.2.5-28-2006 Інженерне обладнання будинків і споруд. Природне і штучне освітлення, затверджені наказом Міністерства регіонального розвитку та будівництва України від 15.05.2006 № 168
- 5 ДСанПіН 2.2.4-171-10 Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною, зареєстровані наказом Міністерства охорони здоров'я України від 12.05.2010 № 400, зареєстрованим у Міністерстві юстиції України 01.07.2010 № 452/17747
- 6 НПАОП 40.1-1.32-01 Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок, затверджені наказом Міністерства праці та соціальної політики України від 21.06.2001 № 272
- 7 ДСТУ Б В.1.1-36:2016 Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою
- 8 ДБН В.2.5-56:2014 Системи протипожежного захисту, затверджені наказом Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України від 13.11.2014 № 312
- 9 НАПБ А.01.001-2014 Правила пожежної безпеки в Україні, затверджені наказом Міністерства внутрішніх справ України від 30.12.2014 № 1417, зареєстрованим у Міністерстві юстиції України від 05.03.2015 за № 252/26697
- 10 ДСТУ EN ISO 7010:2019 Графічні символи. Кольори та знаки безпеки. Зареєстровані знаки безпеки
- 11 НПАОП 0.00-7.17-18 Мінімальні вимоги безпеки і охорони здоров'я при використанні працівниками засобів індивідуального захисту на робочому місці. Наказ від 29.11.2018 № 1804 Про затвердження Мінімальних вимог безпеки і охорони здоров'я при використанні працівниками засобів індивідуального захисту на робочому місці.
- 12 НПАОП 63.21-3.03-08 Норми безплатної видачі спеціального одягу, спеціального взуття та інших засобів індивідуального захисту працівникам дорожнього господарства, затверджені наказом Державного комітету України з промислової безпеки, охорони праці та гірничого нагляду від 24.12.2008 № 292, зареєстрованим у Міністерстві юстиції України від 24.01.2009 № 73/16089
- 13 НПАОП 0.00-4.12-05 Типове положення про порядок проведення навчання і перевірки знань з питань охорони праці, затверджене наказом Державного комітету України з нагляду за охороною праці України від 26.01.2005 № 15, зареєстрованим у Міністерстві юстиції України від 15.02.2005 за № 231/10511
- 14 ДБН А.3.2-2-2009 Система стандартів безпеки праці. Охорона праці і промислова безпека у будівництві. Основні положення (НПАОП 45.2-7.02-12), затверджені наказом Мінрегіонбуду України від 27.01.2009 р. № 45
- 15 ДСН 3.3.6.037-99 Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку, затверджені Постановою Головного Державного лікаря України від 01.12.1999 № 37
- 16 Наказом Міністерства охорони здоров'я України «Про затвердження Порядку проведення медичних оглядів працівників певних категорій» від 21.05.2007 № 246
- 17 ДСТУ 4297:2004. Пожежна техніка. Технічне обслуговування вогнегасників. Загальні технічні вимоги

18 ДГН 6.6.1-6.5.001-98 Державні гігієнічні нормативи «Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97)», затверджені наказом Міністерства охорони здоров'я України від 14.07.97 № 208

19 ДСТУ 4462.3.01:2006 Охорона природи. Поводження з відходами. Порядок здійснення операцій

20 ДСТУ 4462.3.02:2006 Охорона природи. Поводження з відходами. Пакування, маркування і захоронення відходів. Правила перевезення відходів. Загальні технічні та організаційні вимоги.

**Додаток 3 Акт про впровадження результатів дисертаційної роботи у
навчальний процес**



ЗАТВЕРДЖУЮ

Професор з науково-педагогічної роботи
 Національного університету
 «Львівська політехніка»

Олег ДАВИДЧАК

« 13 » квітня 2023 р.

АКТ

**про впровадження результатів дисертаційної роботи Гуньки Володимира
 Мирославовича «Основи технологій хімічного модифікування нафтових залишків і
 бітумів»**

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюка В.М., завідувача кафедри хімічної технології переробки нафти та газу д.т.н., проф. Гринишина О.Б., професора кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, к.т.н., доц. Топільницького П.І., доцента кафедри хімічної технології переробки нафти та газу к.т.н., доц. Присяжного Ю.Я. склала акт про те, що результати дисертаційної роботи Гуньки Володимира Мирославовича на тему «Основи технологій хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів», що подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія застосовані в теоретичних заняттях з дисциплін:

- **«Хімія нафти і газу»** відповідно до робочої програми: тема 12 «Смолисто-асфальтенові сполуки нафти. Класифікація смолисто-асфальтенових сполук. Розподіл смолисто-асфальтенових сполук за Маркуссоном. Вплив смолисто-асфальтенових сполук на якість товарних олів і бітуму та технологію переробки нафти. Загальний обсяг вищевказаної дисципліни – 180 год, у т.ч. лекційні заняття – 60.
- **«Технологія додатків, реагентів і допоміжних продуктів»** відповідно до робочої програми: тема 5 «Бітуми. Структура бітумів. Основні показники якості. Їх залежність від складу та структури бітумів. Залишкові і окиснені бітуми. Основні чинники процесу окиснення гудрону. Компаундовані бітуми. Бітумні емульсії і композиції». Загальний обсяг вищевказаної дисципліни – 90 год, у т.ч. лекційні заняття – 30.
- **«Хімічна технологія твердих горючих копалин»** відповідно до робочої програми: тема 8 «Переробка летких продуктів коксування та напівкоксування вугілля. Коротка характеристика летких продуктів, обґрунтування напрямку переробки. Первинне охолодження і розділення, очистка від шкідливих компонентів, вловлювання бензинових фракцій. Переробка смоли та бензинових фракцій». Загальний обсяг вищевказаної дисципліни – 120 год, у т.ч. лекційні заняття – 30.

Використання результатів дисертаційної роботи Гуньки В.М. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова науково-методичної ради ІХХТ

Члени комісії

Володимир АТАМАНЮК

Олег ГРИНИШИН

Петро ТОПІЛЬНИЦЬКИЙ

Юрій ПРИСЯЖНИЙ

Додаток І Список публікацій здобувача за темою дисертації

Монографії або розділи монографій:

1. Братичак, М., Гунька, В., Демчук, Ю., Присяжний, Ю., & Сідун, Ю. (2022). Феноло- та ареноформальдегідні смоли. Синтез, властивості та застосування: монографія. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 268. ISBN 978-966-941-772-5. *Участь автора полягає у формуванні структури монографії, обробленні та узагальненні частини результатів досліджень.*

2. Bratychak, M., Shyshchak, O. Astakhova, O., & **Gunka, V.** (2021). Oligomers based on cyclic compounds. Synthesis, properties and application: monograph. Lviv: Publishing House of Lviv Polytechnic National University, 245. ISBN 978-966-941-588-2. *Участь автора полягає в виконанні частини експериментальних досліджень та їх узагальненні.*

Статті у наукових фахових виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз:

3. **Gunka, V.**, Demchuk, Y., Drapak, I., Korchak, B., & Bratychak, M. (2023). Kinetic Model of the Process of Polycondensation of Concentrated Phenols of Coal Tar with Formaldehyde. *Chemistry & Chemical Technology*, 17(2), 339-346. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht17.02.339> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

4. **Gunka, V.**, Hrynychuk, Y., Demchuk, Y., Donchenko, M., Prysiazhnyi, Y., Reutskyu, V., & Astakhova, O. (2023). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 7. Study of the Structure of Formaldehyde Modified Tars. *Chemistry & Chemical Technology*, 17(1), 211-220. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht17.01.211> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

5. **Gunka, V.**, Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., Prysiazhnyi, Y., & Bratychak, M. (2022). Production of bitumen modified with low-molecular organic compounds from petroleum residues. 6. Temperature effect on the chemical modification of bitumen with maleic anhydride. *Chemistry & Chemical Technology*, 16(3), 475-483. **Scopus (Q3), Web**

of Science (Q4). <https://doi.org/10.23939/chcht16.03.475> *Участь автора полягає в постановці завдання, встановленні впливу температури на процес модифікування бітуму малеїновим ангідридом та узагальненні результатів досліджень.*

6. **Gunka, V.,** Prysiazhnyi, Y., Demchuk, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Reutskyu, V., & Bratychak, M. (2022). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 5. Use of Maleic Anhydride for Foaming Bitumens. *Chemistry & Chemical Technology*, 16(2), 295-302. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/chcht16.02.295> *Участь автора полягає у обґрунтуванні мети досліджень, вивчення доцільності спінення бітуму малеїновим ангідридом, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

7. **Gunka, V.,** Bilushchak, H., Prysiazhnyi, Y., Demchuk, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Shyshchak, O. & Bratychak, M. (2022). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 4. Determining the optimal conditions for tar modification with formaldehyde and properties of the modified products. *Chemistry & Chemical Technology*, 16(1), 142–149. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/chcht16.01.142> *Участь автора полягає в постановці завдання, встановленні оптимальних значень параметрів модифікування гудронів формальдегідом та узагальненні результатів досліджень.*

8. **Gunka, V.,** Prysiazhnyi, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., Shyshchak, O., Poliak, O. & Bratychak, M. (2021). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 3. Tar Modified with Formaldehyde. *Chemistry & Chemical Technology*, 15(4), 608-620. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/CHCHT15.04.608> *Участь автора полягає у побудові структури досліджень, вивченні впливу параметрів процесу модифікування гудронів формальдегідом та узагальненні результатів досліджень.*

9. **Gunka, V.,** Prysiazhnyi, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., Shyshchak, O., & Bratychak, M. (2021). Production of bitumen modified with low-molecular organic compounds from petroleum residues. 2. Bitumen modified with maleic anhydride. *Chemistry & Chemical Technology*, 15(3), 443-449. **Scopus (Q3), Web of**

Science (Q4). <https://doi.org/10.23939/chcht15.03.443> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

10. Bratychak, M., **Gunka, V.**, Prysiashnyi, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., & Shyshchak, O. (2021). 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. *Chemistry & Chemical Technology*, 15(2), 274-283. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).**

<https://doi.org/10.23939/chcht15.02.274> *Участь автора полягає в постановці завдання, виборі розчинників процесу модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом та узагальненні результатів досліджень.*

11. Demchuk, Y., **Gunka, V.**, Pyshyev, S., Sidun, I., Hrynychuk, Y., Kucińska-Lipka, J., & Bratychak, M. (2020). Slurry surfacing mixes on the basis of bitumen modified with phenol-cresol-formaldehyde resin. *Chemistry & Chemical Technology*, 14(2), 251-256.

Scopus (Q3), Web of Science (Q4). <https://doi.org/10.23939/chcht14.02.251> *Участь автора полягає в постановці завдання, обґрунтуванні мети, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

12. Pyshyev, S., Demchuk, Y., **Gunka, V.**, Sidun, I., Shved, M., Bilushchak, H., & Obshta, A. (2019). Development of mathematical model and Identification of optimal conditions to obtain phenol-cresol-formaldehyde resin. *Chemistry & Chemical Technology*, 13(2), 212-217. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).**

<https://doi.org/10.23939/chcht13.02.212> *Участь автора полягає в постановці завдання, оптимізації процесу одержання модифікатора бітумів та узагальненні результатів досліджень.*

13. Demchuk, Y., Sidun, I., **Gunka, V.**, Pyshyev, S., & Solodkyu, S. (2018). Effect of phenol-cresol-formaldehyde resin on adhesive and physico-mechanical properties of road bitumen. *Chemistry & Chemical Technology*, 12(4), 456-461 **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).**

<https://doi.org/10.23939/chcht12.04.456> *Участь автора полягає у встановленні доцільності використання фенол-крезоло-формальдегідної смоли у модифікуванні бітумів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

14. Pyshyev, S., **Gunka, V.**, Grytsenko, Y., & Bratychak, M. (2016). Polymer Modified Bitumen: Review. *Chemistry & Chemical Technology*, 10(4s), 631-636. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht10.04si.631> *Участь автора полягає огляді наукової та науково-технічних джерел та їх узагальненні.*

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав, які включено до міжнародних наукометричних баз:

15. Pyshyev, S., Prysiazhnyi, Y., **Gunka, V.**, Reutskyu, V., & Bannikov, L. (2022). Modification of Petroleum Bitumen by Resins Obtained from Liquid Products of Coal Coking: Composition, Properties, and Application Notice 1: Research of Raw Material Composition and Resin Synthesis. *Petroleum & Coal*, 64(1). **Scopus (Q4)**. *Участь автора полягає в обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

16. Pstrowska, K., **Gunka, V.**, Sidun, I., Demchuk, Y., Vytrykush, N., Kułazyński, M., & Bratychak, M. (2022). Adhesion in Bitumen/Aggregate System: Adhesion Mechanism and Test Methods. *Coatings*, 12(12), 1934. **Scopus (Q2), Web of Science (Q2)**. <https://doi.org/10.3390/coatings12121934> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

17. Pstrowska, K., **Gunka, V.**, Prysiazhnyi, Y., Demchuk, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Marek Kułazyński & Bratychak, M. (2022). Obtaining of Formaldehyde Modified Tars and Road Materials on Their Basis. *Materials*, 15(16), 5693. **Scopus (Q2), Web of Science (Q2)**. <https://doi.org/10.3390/ma15165693> *Участь автора полягає в постановці завдання, встановленні впливу основних технологічних параметрів на процес модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом та узагальненні результатів досліджень.*

18. **Gunka, V.**, Demchuk, Y., Sidun, I., Miroshnichenko, D., Nyakuma, B. B., & Pyshyev, S. (2021). Application of phenol-cresol-formaldehyde resin as an adhesion promoter for bitumen and asphalt concrete. *Road Materials and Pavement Design*, 22(12), 2906-2918. **Scopus (Q1), Web of Science (Q2)**. <https://doi.org/10.1080/14680629.2020.1808518> *Участь автора полягає в постановці завдання, вивченні впливу додавання фенол-крезоло-формальдегідної смоли як адгезійної добавки до бітумів та узагальненні результатів досліджень.*

19. **Gunka, V.**, Demchuk, Y., Sidun, I., Kochubei, V., Shved, M., Romanchuk, V., & Korchak, B. (2020). Chemical modification of road oil bitumens by formaldehyde. *Petroleum & Coal*, 62(2). **Scopus (Q4)**. *Участь автора полягає в постановці завдання, виборі методу і умов процесу модифікування бітуму формальдегідом, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

20. **Gunka, V.**, Demchuk, Y., Pyshyev, S., Starovoit, A., & Lypko, Y. (2018). The selection of raw materials for the production of road bitumen modified by phenol-cresol-formaldehyde resins. *Petroleum & Coal*, 60(6). **Scopus (Q4)**. *Участь автора полягає в постановці завдання, виборі сировини процесу одержання модифікатора бітумів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

21. Pyshyev, S., **Gunka, V.**, Grytsenko, Y., Shved, M., & Kochubei, V. (2017). Oil and gas processing products to obtain polymers modified bitumen. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 10(4), 289-296. **Scopus (Q2)**. <https://doi.org/10.1016/j.ijprt.2017.05.001> *Участь автора полягає в обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

Статті у наукових фахових виданнях України

22. Демчук, Ю. Я., **Гуцька, В. М.**, Пиш'єв, С. В., & Братичак, М. М. (2017). Одержання модифікаторів дорожніх бітумів з фенольної фракції кам'яновугільної смоли. *УглеХимический журнал*, 5, 23-28. *Участь автора полягає в виборі методики і сировини синтезу модифікатора бітумів та узагальненні результатів досліджень.*

23. Пиш'єв, С. В., Демчук, Ю. Я., **Гуцька, В. М.**, & Банніков, Л. П. (2019). Вплив кількості каталізатора на процес одержання модифікаторі дорожніх бітумів з фенольної фракції кам'яновугільної смоли. *ВуглеХімічний журнал*, 4, 27-33. *Участь автора полягає виборі типу та кількості каталізатора синтезу модифікатора бітумів та узагальненні результатів досліджень.*

24. **Гуцька, В. М.**, Присяжний, Ю. В., Демчук, Ю. Я., Гринчук, Ю. М., Сідун, Ю. В., & Братичак М. М. (2021). Одержання дорожніх нафтових бітумів методом хімічного модифікування нафтових залишків. *ВуглеХімічний журнал*, 4, 21-27. *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

Патенти України на корисну модель:

25. **Гунька, В.М.**, Присяжний, Ю.В., Гринчук, Ю.М., Демчук, Ю.Я., Сідун, Ю.В., Братичак, М.М. (2021). Спосіб одержання модифікованого дорожнього нафтового бітуму (Патент України № 149556). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та встановленні параметрів процесу модифікування бітумів.*

26. **Гунька, В.М.**, Присяжний, Ю.В., Гринчук, Ю.М., Демчук, Ю.Я., Сідун, Ю.В., Братичак, М.М. (2022). Спосіб одержання модифікованого дорожнього нафтового бітуму (Патент України № 151615). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та встановленні параметрів процесу модифікування бітумів.*

27. **Гунька, В.М.**, Присяжний, Ю.В., Гринчук, Ю.М., Демчук, Ю.Я., Сідун, Ю.В., Братичак, М.М. (2023). Спосіб одержання спіненого дорожнього нафтового бітуму (Патент України № 153144). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та встановленні параметрів процесу спінення бітумів.*

Вибрані публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних наукових конференцій:

28. Demchuk, Y., **Gunka, V.**, Sidun, I., & Solodkyu, S. (2021). Comparison of Bitumen Modified by Phenol Formaldehyde Resins Synthesized from Different Raw Materials. In Proceedings of EcoComfort 2021 (pp. 95-102). Cham: Springer International Publishing. **Scopus (Q4)**. https://doi.org/10.1007/978-3-030-57340-9_12 *Участь автора полягає в постановці завдань, розробленні методики експериментів та узагальненні результатів досліджень.*

29. **Gunka, V.**, Sidun, I., Solodkyu, S., & Vytrykush, N. (2019). Hot asphalt concrete with application of formaldehyde modified bitumen. In Proceedings of CEE 2019: Advances in Resource-saving Technologies and Materials in Civil and Environmental Engineering 18 (pp. 111-118). Springer International Publishing. **Scopus (Q4)**. https://doi.org/10.1007/978-3-030-27011-7_14 *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

30. **Гунька, В. М.**, Сідун, Ю. В., Братичак, М. М. (2022, 8-9 листопада). Одержання дорожніх в'язучих матеріалів методом модифікування нафтових залишків формальдегідом. Міжнародна науково-технічна конференція «Органічні і мінеральні в'язучі та дорожні бетони на їх основі». Харків, Україна, 27-30. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

31. **Гунька, В. М.**, Братичак, М. М. (2022, 16-20 травня). Одержання модифікованих формальдегідом гудронів та дорожні матеріали на їх основі. XI Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів, Україна, 102-103. *Участь автора полягає в постановці завдань, виборі параметрів процесів модифікування та узагальненні результатів досліджень.*

32. Демчук, Ю. Я., **Гунька, В. М.**, Сідун, Ю. В., Братичак, М. М. (2022, 8-9 листопада). Дорожні бітуми, модифіковані смолами одержаними з побічних продуктів переробки вугілля. Міжнародна науково-технічна конференція «Органічні і мінеральні в'язучі та дорожні бетони на їх основі». Харків, 39-43. *Участь автора полягає в постановці завдань, виборі сировини процесу одержання модифікатора бітумів та узагальненні результатів досліджень.*

33. Демчук, Ю. Я., Пиш'єв, С. В., **Гунька, В. М.** (2022, 16-20 травня). Екологічні аспекти застосування бітумів, модифікованих феноло-крезоло-формальдегідною смолою. XI Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів, Україна, 133-134. *Участь автора полягає у встановленні впливу фенол-крезоло-формальдегідної смоли, як модифікатора дорожніх бітумів, на навколишнє середовище та узагальненні результатів досліджень.*

34. Полюжин, І. П., Колобич, С. В., Демчук, Ю. Я., **Гунька, В. М.**, Присяжний, Ю. В., Гринчук, Ю. М. (2022, 16-20 травня). Узагальнення впливу модифікаторів на властивості бітуму. XI Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів, Україна, 310–314.

Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.

35. Демчук, Ю. Я., **Гулька, В. М.**, Присяжний, Ю. В., Гринчук, Ю. М., Сідун, Ю. В., Братичак, М. М. (2022, 14-15 квітня). Вплив температури на процес хімічного модифікування бітумів малеїновим ангідридом. V Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків, Україна, 61-64. *Участь автора полягає в постановці завдань, встановленні впливу температури на процес модифікування бітумів малеїновим ангідридом та узагальненні результатів досліджень.*

36. Гринчук, Ю. М., **Гулька, В. М.**, Демчук, Ю. Я., Сідун, Ю. В., Братичак, М. М. (2021, 7-8 December). Модифікування малеїнізованого бітуму поліетиленгліколями. International scientific online conference «Modern advances in organic synthesis, polymer chemistry and food additives» in honor of Prof. Stanislav Voronov, dedicated to the 80th anniversary of birth. Lviv, Ukraine, 86. *Участь автора полягає в постановці завдань, виборі методики модифікування та узагальненні результатів досліджень.*

37. **Гулька, В. М.**, Присяжний, Ю. В., Демчук, Ю. Я., Гринчук, Ю. М., Сідун, Ю. В., Братичак, М. М. (2021, 7-8 December). Хімічне модифікування нафтових залишків формальдегідом. International scientific online conference «Modern advances in organic synthesis, polymer chemistry and food additives» in honor of Prof. Stanislav Voronov, dedicated to the 80th anniversary of birth. Lviv, Ukraine, 87-88. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

38. **Gunka, V.**, Prysiazhnyi, Y., Hrynychuk, Y., Demchuk, Y., Shyshchak, O., Bratychak, M. (2021, 27-30 July). Formation of areno-formaldehyde resins during modifying crude oil residues with formaldehyde. Seventh International Caucasian symposium on polymers and advanced materials: abstracts. Georgia, Tbilisi, 39. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

39. Hrynychuk, Y., **Gunka, V.**, Ovcharuk, I., Sidun, I., Shyshchak, O., Bratychak, M. (2021, 27-30 July). The role of maleic anhydride in the processes of oil residues

modification. Seventh International Caucasian symposium on polymers and advanced materials: abstracts. Georgia, Tbilisi, 52. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

40. Поляк, О. Є., **Гунька, В. М.**, Присяжний, Ю. В., Демчук, Ю. Я., Братичак, М. М. (2021, June 21-25). Хімічне модифікування гудрону формальдегідом. VIII International scientific-technical conference «Problems of chemmology. Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuels & lubricants»: book of abstracts. Kyiv–Kamianets-Podilskyi, 31. *Участь автора полягає в постановці завдань, виборі умов модифікування, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

41. Демчук, Ю., **Гунька, В.**, Пиш'єв, С., Сідун, Ю., Волліс, О., Пирик, Р., Шіц, І. (2020, 18-23 травня). Бітумні емульсії для литих емульсійно-мінеральних сумішей на основі бітумів, модифікованих феноло-крезоло-формальдегідною смолою. X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів, Україна, 77-79. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

42. Демчук, Ю. Я., **Гунька, В. М.**, Пиш'єв, С. В., Сідун, Ю. В. (2020, 16-17 квітня). Застосування феноло-крезоло-формальдегідної смоли в якості адгезійної добавки до бітумів. III Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків, Україна, 15-16. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

43. Demchuk, Y., Pyshyev, S., Shved, M., **Gunka, V.**, Bratash, S., Sidun, Yu., Pyryk, R. (2019, 21-23 November). Development of mathematical model and Identification of optimal conditions to obtain phenol-cresol-formaldehyde resin. Litteris et Artibus: 9th International Youth Science Forum. Lviv, Ukraine, 201-206. *Участь автора полягає в постановці завдань, встановленні оптимальних умов синтезу модифікатора бітумів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

44. Демчук, Ю. Я., **Гунька, В. М.**, Пиш'єв, С. В., Сідун, Ю. В. (2019, 18-19 квітня). Застосування феноло-крезоло-формальдегідної смоли в якості адгезійної добавки до асфальтобетонів. II Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні

технології переробки паливних копалин». Харків, Україна, 73-74. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

45. **Гулька, В. М.**, Демчук, Ю. Я. Липко, Ю. В., Сідун, Ю. В., Пиш'єв, С. В. (2018, 14-18 травня). Модифікування дорожніх нафтових бітумів смолами, отриманими з фенольної фракції кам'яновугільної смоли. IX Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів, Україна, 129-132. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

46. Демчук, Ю. Я., **Гулька, В. М.**, Пиш'єв, С. В., Липко, Ю. В. (2018, 19-20 квітня). Бітуми, модифіковані феноло-крезоло-формальдегідними смолами, одержаними з побічних продуктів переробки вугілля. II Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин. Харків, Україна, 9. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

47. Demchuk, Yu., **Gunka, V.**, Sidun, Yu., Pyshyev, S., Lypko, Yu. (2018, 22-24 November). Effect of phenol-cresol-formaldehyde resin on adhesive properties of road bitumen. Litteris et Artibus: 8th International Joint Youth Science Forum. Lviv, Ukraine, 222-223. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

48. Demchuk, Yu., **Gunka, V.**, Pyshyev, S., Bratychak, M., Lypko, Yu. (2017, 23-25 November). Bitumen modified by phenol-cresol-formaldehyde resins obtained from coking by-products. Litteris et Artibus: 7th International Youth Science Forum. Lviv, Ukraine, 66-67. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*