

**АНАЛІЗ АДГЕЗІЙНИХ ДОБАВОК КАРБОЗАЛІН
ANALYSIS OF ADHESIVE PROMOTERS KARBOZALINE**

Пиріг Я.І., к.т.н., с.н.с. (Харківський національний автомобільно-дорожній університет, м. Харків), Галкін А.В., к.т.н., (Харківський національний автомобільно-дорожній університет, м. Харків)

Pyrig Y.I., Ph.D. in Engineering, S. Researcher (Kharkov National Automobile and Highway University, Kharkov), Galkin A.V., Ph.D. in Engineering (Kharkov National Automobile and Highway University, Kharkov)

Розглянуто вплив на стандартні показники якості нафтового дорожнього в'язкого бітуму різних видів поверхнево-активної добавки Карбозалін. В дослідженні особливу увагу приділено термостійкості адгезійних добавок, що визначалась згідно нормованих методик, наведених в ДСТУ Б EN 12607-1 та ДСТУ EN 12607-2.

The quality and durability of asphalt pavement generally is a matter of strength of bond between bitumen binder and mineral aggregate surface that are presented in the asphalt. The most common way to increase the bitumen adhesion to mineral surface is adhesive promoters using. Nowadays the numerous adhesive promoters are presented on the Ukrainian market. They include production of both foreign and domestic producers, but in most cases the data on efficiency of proposed adhesive promoters are limited or absent. The aim of this research work is the estimating of the efficiency of the domestic adhesive promoter's line "Karbozaline" in increasing the bitumen binder's adhesion. With this original pavement bitumen is modified with the minimal and maximal amount (following the producer instructions) of "Karbozaline" line additives. The common quality indexes according actual standards DSTU 4044 and SOU 45.2-00018112-067 are found for the obtained binders. The special attention is paid for finding resistance to stripping of the additives and their thermal stability. The last one is defined as a change of binder's adhesion to the glass surface after heating with the RTFOT method and modified TFOT method presented here. On the gained data it was found that common bitumen indexes stay merely unchanged under "Karbozaline" modification with only one exception for ductility that slightly increases. "Karbozaline" additives are improving bitumen adhesion reaching and exceeding the required minimum according SOU 45.2-00018112-067. With this "Karbozaline" additives decrease the rate of bitumen hardening, especially after the long term heating, which leads to residual penetration increasing. Meanwhile the "Karbozaline" additives have a low thermal stability. The adhesion of modified bitumen sharply decreases after heating, long term especially. Due to this the "Karbozaline" additives it is reasonable to add them directly in the bitumen line that leads to the asphalt mixer at the plant. This can save the efficiency of these additives in binder adhesion increasing.

Ключові слова: бітум, penetрація, поверхнево-активна добавка, зчеплюваність, термостабільність.

Keywords: bitumen, penetration, resistance to stripping, adhesive promoters, thermal stability.

Вступ. Одним із факторів отримання якісного та довговічного асфальтобетонного покриття автомобільних доріг є забезпечення високого зчеплення бітумних в'язучих із поверхнею кам'яних матеріалів, що входять до складу асфальтобетонних сумішей. В Україні переважна кількість кам'яних матеріалів, що використовується в дорожній галузі, зокрема, для приготування асфальтобетонних сумішей, відносяться за вмістом кремнезему до кислих гірських порід. Враховуючи, що для взаємодії нафтових дорожніх бітумів з кислими гірськими породами є характерною слабка зчеплюваність [1, 2], проблема забезпечення високої якості асфальтобетонних покриттів для дорожньої галузі України є актуальною.

Аналіз публікацій. Одним з найпоширених шляхів підвищення зчеплюваності бітумів із поверхнею кам'яних матеріалів є застосування адгезійних добавок, що представляють собою поверхнево-активні речовини, які при введенні їх в малих концентраціях в дорожній бітум знижують поверхневий натяг та умови взаємодії на межі бітум – кам'яний матеріал [1, 2]. Адгезійні добавки широко використовуються в дорожніх галузях різних країн світу, про що свідчить їх широка номенклатура [3-5]. В Україні до певного часу застосовувались головним чином імпорتنі адгезійні добавки - SECABASE (Франція), TERAMIN (Польща), Iterchimica (Італія), Wetfix BE, Diamine (Швеція) [6-8], які показали високу ефективність у підвищенні адгезійних властивостей бітумних в'язучих, але мали високу вартість, що позначалось на загальній вартості виготовлення асфальтобетонних сумішей. Наприкінці минулого століття в Україні було розроблено та розпочато використання вітчизняної адгезійної добавки УДОМ, а в подальшому її модифікацій УДОМ-2 ... УДОМ-4 [9]. Ця адгезійна добавка показала високу ефективність підвищення адгезійної здатності як вітчизняних окислених, так і імпортних залишкових бітумів при приготуванні асфальтобетонних сумішей на вітчизняних кам'яних матеріалах [10, 11], а враховуючи її меншу вартість, стала рівноправним конкурентом імпортним аналогам.

Зараз в Україні поряд з імпортними широко використовуються й вітчизняні адгезійні добавки, такі як Адбіт та iDOP-PH, які, враховуючи їх ефективність, вартість та поширеність, не гірше за імпортні підвищують адгезійні властивості використовуваних у дорожній галузі України бітумних в'язучих і тим самим покращують якість та довговічність асфальтобетонних покриттів автомобільних доріг [10, 12].

Мета і задача дослідження. Метою виконаної роботи була оцінка ефективності роботи вітчизняних адгезійних добавок серії Карбозалін, які останнім часом почали використовуватися у дорожній галузі України. Особливу увагу при оцінюванні ефективності добавок серії Карбозалін приділено їх термостабільності.

Методи та об'єкти дослідження. В якості об'єктів дослідження в роботі були прийняті бітум марки 70/100 виробництва Мозирського НПЗ (Республіка Білорусь) та адгезійні добавки серії Карбозалін, властивості яких, згідно даних виробника, наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Вимоги до адгезійних добавок серії Карбозалін

Показники	Значення для добавок		
	Карбозалін АК	Карбозалін АК-Е	Карбозалін АК-Д
Зовнішній вигляд за 20 °С	В'язка рідина від жовтого до коричневого кольору	В'язка рідина коричневого кольору	В'язка рідина коричневого кольору
Температура плавлення, °С	≤ 4	≤ мінус 7	≤ 4
Динамічна в'язкість за 20 °С, Па×с	≤ 5	≤ 0,4	≤ 2
Загальне аміне число, мг НСІ / г	120	≥ 330	≥ 30
Кислотне число, мг КОН / г	≤ 10	≤ 10	≤ 35
Рекомендована концентрація, %	0,2 – 0,3	0,3	0,3 – 0,5
Термостабільність	зберігання в'язучого до 5 суток за робочих температур без втрати активності		

Введення адгезійних добавок у вихідний бітум здійснювалось шляхом їх змішування в лабораторній мішалці зі швидкістю близько 1000 об/хв. Температура суміщення складала (145 ± 5) °С, а час змішування – 15 хв. Вихідний бітум модифікувався мінімальною та максимальною концентрацією добавок, згідно рекомендацій їх виробника (табл. 1).

Для отриманих бітумних в'язучих визначені стандартні показники якості згідно стандартів ДСТУ 4044 [13] та СОУ 45.2-00018112-067 [14]. Адгезійні властивості визначались за показником зчеплюваності із поверхнею скла за температури 85 °С. Термостабільність бітумів, модифікованих адгезійними добавками Карбозалін, оцінювалась за зміною зчеплюваності з поверхнею скла після старіння в'язучих за методом RTFOT та наведеною в ДСТУ 4044 модифікованою методикою TFOT (аналог методу старіння за ГОСТ 18180).

Результати дослідження. Властивості вихідного бітуму та бітумів, модифікованих адгезійними добавками Карбозалін, наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Стандартні властивості бітумних в'язучих

Показники якості	БНД 70/100	БНД 70/100 + Карбозалін					Норми за [13] та [14] для БНД 70/100	
		АК	АК-Д	АК-Е				
Вміст добавки, %	-	0,2	0,3	0,3	0,5	0,3	-	
П ₂₅ , 0,1 мм	79	82	78	86	87	76	71...100	
Тр, °С	48,6	47,4	47,4	47,6	48	47,9	45...51	
Ткр, °С	-19,5	-19	-18	-18,5	-19,5	-20,5	≤ -13	
Д ₂₅ , см	116	140	138	114	108	146	≥ 60	
ІР	-0,42	-0,66	-0,80	-0,46	-0,31	-0,73	-2,0...+1,0	
С ₈₅ , %	34,9	73,8	76,4	79,6	84,1	88,4	≥ 18* / ≥ 75**	
Старіння за ТФОТ	Пзал, %	67,1	62,2	70,5	67,4	71,3	84,2	≥ 59
	Δ Тр, °С	3,1	3,7	4,1	3,6	3,4	3,9	≤ 6
	Δ М, %	-0,05	-0,27	-0,02	-0,05	0,41	0,43	≤ 0,9
	Д ₂₅ , см	95	67	90	86	84	85	-
	С ₈₅ , %	37,8	35,0	53,7	25,5	46,4	34,4	≥ 65 **
Старіння за РТФОТ	Пзал, %	82,3	74,4	78,2	72,1	73,6	81,6	-
	Δ Тр, °С	3,1	2,4	2,5	3,2	3	3,5	-
	Δ М, %	-0,21	-0,06	-0,26	0,1	0,2	0,26	-
	Д ₂₅ , см	95	88	89	85	82	68	-
	С ₈₅ , %	40,0	61,1	64,5	64,8	90,2	45,3	≥ 60 **

Примітка: П₂₅ – пенетрація за температури 25 °С; Тр – температура розм'якшеності; Ткр – температура крихкості; Д₂₅ – розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С; ІР – індекс пенетрації; С₈₅ – зчеплюваність з поверхнею скла за температури 85 °С; Пзал – залишкова пенетрація; Δ Тр – зміна температури розм'якшеності; ΔМ – втрата маси; * - норми за ДСТУ 4044 [13]; ** - норми за СОУ 45.2-00018112-067 [14].

Згідно отриманих даних прийняті в роботі адгезійні добавки дещо розріджують вихідний бітум, що проявляється у збільшенні значень пенетрації за температури 25 °С (особливо для добавки Карбозалін АК-Д ≈ на 10%, незалежно від концентрації добавки) та зниженні значень температури розм'якшеності (особливо для добавки Карбозалін АК – на 1,2%, незалежно від концентрації добавки). В той же час добавки серії Карбозалін майже не впливають на значення температури крихкості бітумів (зміна не перевищує 1°С, що є нижчою навіть за регламентоване значення збіжності, яке складає 3°С.

Добавка Карбозалін АК-Д практично не впливає на значення розтяжності вихідного бітуму за температури 25°С. Інші добавки, навпаки,

значно підвищують розтяжність бітуму – в середньому на 23 см при використанні Карбозалін АК та на 30 см – за модифікації вихідного бітуму добавкою Карбозалін АК-Е.

Згідно вищенаведених даних, введення добавок Карбозалін АК та Карбозалін АК-Е призводить до незначної зміни структурно-реологічного типу вихідного бітуму, шляхом наближення до типу «золь».

Основним призначенням адгезійних добавок є вплив на адгезійну здатність бітумів. Введення у вихідний бітум різної концентрації добавок Карбозалін призводить до підвищення значень зчеплюваності із поверхнею скла (рис. 1).

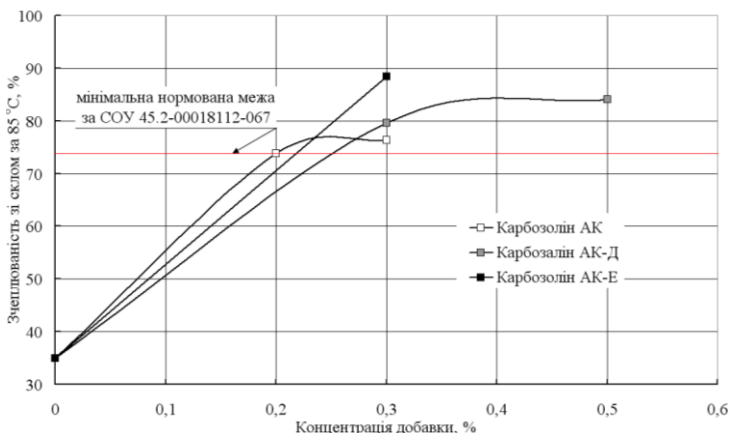


Рис. 2. Вплив добавок серії Карбозалін на зчеплюваність бітуму

Найбільше підвищення зчеплюваності спостерігається при модифікації бітуму добавкою Карбозалін АК-Е та сягає майже 85%. Інші добавки підвищують зчеплюваність дещо нижче, при цьому характерним є те, що зі збільшенням концентрації адгезійної добавки з мінімально рекомендованої до максимально рекомендованої виробником, підвищення значень зчеплюваності є мінімальним та складає 2,6% для добавки Карбозалін АК та 4,5% для Карбозалін АК-Д. За даними, наведеним на рис. 1, збільшення в бітумі концентрації добавок Карбозалін АК та Карбозалін АК-Д вище за максимальну, рекомендовану виробником, не буде сприяти підвищенню зчеплюваності. Таким чином, для виробничого застосування доцільним є використання добавок в мінімально рекомендованих виробником концентраціях (Карбозалін АК – 0,2% та Карбозалін АК-Д – 0,3%).

При використанні адгезійних добавок вони можуть зменшувати інтенсивність старіння бітумів [1, 2, 5]. У виконаній роботі старіння бітумів з добавками серії Карбозалін виконувалось за стандартними

методами TFOT та RTFOT, при цьому отримані дані значно відрізняються. Після старіння за методом TFOT спостерігається зменшення інтенсивності старіння бітумів, що підтверджується збільшенням значень залишкової пенетрації з 67,1% у вихідного бітуму до 84,2% у бітуму з добавкою Карбозалін АК-Е. В той же час після старіння за методом RTFOT, для якого є характерним примусова подача повітря у в'язуче, залишкова пенетрація модифікованих в'язучих (крім модифікації добавкою Карбозалін АК-Е) знизилась (до 10%) відносно вихідного бітуму. При цьому зміна температури розм'якшеності та зміна розтяжності бітумів з адгезійними добавками після старіння за обома методами знаходяться майже на одному рівні.

Значний вплив старіння надає на зчеплюваність в'язучих. В той час, як у вихідного бітуму після старіння за обома методами значення зчеплюваності підвищується, практично для всіх в'язучих з адгезійними добавками спостерігається падіння значень зчеплюваності (рис. 2).

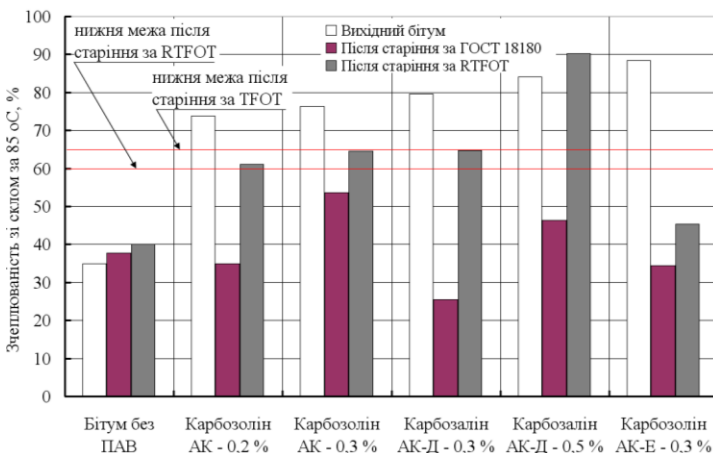


Рис. 2. Зміна зчеплюваності бітумів, модифікованих добавками Карбозалін, після старіння

Найбільше зменшення зчеплюваності спостерігається після старіння шляхом тривалого витримування (протягом 5 год. за температури 163°C) в'язучих за методом TFOT. Зчеплюваність бітумів, модифікованих всіма адгезійними добавками серії Карбозалін після старіння за методом TFOT є меншими, ніж встановлена в СОУ 45.2-00018112-067 [14] норма в 65%. При цьому зчеплюваність бітумів, модифікованих мінімальними концентраціями добавок Карбозалін є меншими, ніж зчеплюваність бітуму без добавок, зістареного за таким же методом.

Після старіння за методом RTFOT лише значення зчеплюваності

бітуму з добавкою Карбозалін АК-Е зменшилось майже до рівня зістареного бітуму без добавки. Зчеплюваність бітумів, модифікованих добавками Карбозалін АК та Карбозалін АК-Д після старіння за методом RTFOT знизилась в незначній мірі, порівняно зі зчеплюваністю цих в'язучих до старіння.

З вищевикладеного можна зробити наступні висновки: добавки практично не впливають на основні стандартні показники якості бітуму, крім розтяжності, яка дещо підвищується; використання адгезійних добавок серії Карбозалін дозволяє підвищити зчеплюваність бітуму; адгезійні добавки є не термостабільними, тому при використанні на виробництві цих добавок доцільним є введення їх безпосередньо в бітумопровід лінії подачі в'язучого в асфальтозмішувач. Отримані в роботі дані характеризують вплив добавок лише на прийнятий в роботі бітум і при зміні в'язучого можуть мати місце інші тенденції.

References

1. Lisykhyna A.Y. Poverkhnostno-aktyvnie dobavky dlia povisheniya vodoustoichyvosti dorozhnikh pokrytiy s pryumeneniyem bytymov y dehtei. Moskva: Avtotransyzdat, 1959. 232 p.
2. Kolbanovskaya A. S., Myhajlov V. V. Dorozhnye bitumy. Moskva: Transport, 1973. 264 p.
3. State of the art: Effect of water on bitumen - aggregate mixtures. Special report 98. Highway research board, 1968. 88 p.
4. Oliviero Rossi C., Teltayev B., Angelico R. Adhesion promoters in bituminous road materials: A review. Applied Sciences. 2017. T.7. №.5. 524. 10 p.
5. Valentin J., Vavricka J., Valentova T. Influence of Various Adhesion Promoters on Asphalt Behavior by Assessment of Water Sensitivity. Proceedings of the international conferences on the bearing capacity of roads, railways and airfields. 2013. pp. 735-744.
6. Rozrobka pokaznykiv otsinky efektyvnosti zastosuvannya kationnykh poverkhnevo-aktyvnykh rechovyn v asfaltobetonі: Avtoref. dys... kand. tekhn. nauk: 05.23.05. A.O. Pysanko; Khark. derzh. tekhn. un-t bud-va i arkhіt. Kharkiv, 2001. 18 p.
7. Zolotarov V.O., Aheieva O.M., Pyrih Ya.I., Yefremov S.V. Vplyv adheziinoi dobavky Wetfix BE na vlastyvosti bitumu ta asfaltobetonu. Avtoshliakhovyy Ukrainy. 2002. №. 1. P. 29-31.
8. Kudriavtseva Valdes S.V. Vlyianye poverkhnostno-aktyvnykh veshchestv na stseplenyе okyslennikh y ostatochnikh bytymov s tverdoi podlozhkoi. Vestnyk KhNADU, vip. 71, 2015. P. 50-53.
9. Vyrobnnytstvo bitumu, shcho mistyt adheziinu dobavku UDOM-3: TR 218-03450778- 381:2007. DerzhdorNDI, 16.04.2007. 18 p.
10. Vyrozhemskyy V.K. ta in. Vplyv tekhnolohichnykh temperatur na zchepliuvanist bitumiv, modyfikovanykh adheziinymy dobavkamy, z mineralnym materialom. Avtoshliakhovyy Ukrainy. № 2(254). 2018. P. 28-33.
11. Zolotarov V.O., Pyrih Ya.I., Halkin A.V., Kudriavtseva Valdes S.V. Porivnialne doslidzhennia vlastyvostei okyslennykh i zalyshkovykh bitumiv. Avtoshliakhovyy Ukrainy. 2010. №. 4. P. 32-37.

12. Zhdaniuk V.K., Shurupova A.A. Porivnialni doslidzhennia vplyvu poverkhnevo-aktyvnykh rečovyn na pokaznyk zcheplennia bitumiv z mineralnoiu poverkhneu. Naukovi notatky. 2014. №. 45. P. 188-192.

13. DSTU 4044:2019. Bitumy naftovi dorozhni v'язki. Tehnichni umovy. [Acting from 2020-05-01]. Vyd. oficz. Kyiv: Derzhstandart Ukrainy, 2019. 15 p.

14. SOU 45.2-00018112-067:2011 Bitumy dorozhni v'язki, modifikovani dobavkamy adheziinymy. Tehnichni umovy. [Acting from 2011-01-09]. Vyd. ofits. Kyiv: Ukravtodor. 2017. 17 p.

Список використаної літератури

1. Лысихина А.И. Поверхностно-активные добавки для повышения водоустойчивости дорожных покрытий с применением битумов и дегтей. Москва: Автотрансиздат, 1959. 232 с.

2. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. М.: Транспорт, 1973. 264 с.

3. State of the art: Effect of water on bitumen - aggregate mixtures. Special report 98. Highway research board, 1968. 88 p.

4. Oliviero Rossi C., Teltayev B., Angelico R. Adhesion promoters in bituminous road materials: A review. Applied Sciences. 2017. Т.7. №5. 524. 10p.

5. Valentin J., Vavricka J., Valentova T. Influence of Various Adhesion Promoters on Asphalt Behavior by Assessment of Water Sensitivity. Proceedings of the international conferences on the bearing capacity of roads, railways and airfields. 2013. pp. 735-744.

6. Розробка показників оцінки ефективності застосування катіонних поверхнево-активних речовин в асфальтобетоні: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.23.05. А.О. Писанко; Харк. держ. техн. ун-т буд-ва і архіт. Харків, 2001. 18 с.

7. Золотарьов В.О., Агеева О.М., Пиріг Я.І., Єфремов С.В. Вплив адгезійної добавки Wetfix VE на властивості бітуму та асфальтобетону. *Автошляховик України*. 2002. №. 1. С. 29-31.

8. Кудрявцева Вальдес С.В. Влияние поверхностно-активных веществ на сцепление окисленных и остаточных битумов с твердой подложкой. *Вестник ХНАДУ*, вып. 71, 2015. С. 50-53.

9. Виробництво бітуму, що містить адгезійну добавку УДОМ-3: ТР 218-03450778- 381:2007. ДерждорНДІ, 16.04.2007. 18 с.

10. Вирожезький В.К. та ін. Вплив технологічних температур на зчеплюваність бітумів, модифікованих адгезійними добавками, з мінеральним матеріалом. *Автошляховик України*. № 2(254). 2018. С. 28-33.

11. Золотарьов В.О., Пиріг Я.І., Галкін А.В., Кудрявцева Вальдес С.В. Порівняльне дослідження властивостей окислених і залишкових бітумів. *Автошляховик України*. 2010. №. 4. С. 32-37.

12. Жданюк В.К., Шурупова А.А. Порівняльні дослідження впливу поверхнево-активних речовин на показник зчеплення бітумів з мінеральною поверхнею. *Наукові нотатки*. 2014. №. 45. С. 188-192.

13. DSTU 4044:2019. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови. [Чинний від 2020-05-01]. Вид. офіц. Київ: Держстандарт України, 2019. 15 с.

14. СОУ 45.2-00018112-067:2011 Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови. [Чинний від 2011-01-09]. Вид. офіц. Київ: Ukravtodor. 2017. 17 с.