

УДК 665.775

# ВПЛИВ ПРИРОДИ ПОЛІМЕРУ НА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ БІТУМІВ

С. В. Пиш'єв

Доктор технічних наук, доцент\*

E-mail: gajva@polynet.lviv.ua

Ю. Б. Гриценко

Аспірант\*

E-mail: grytsenko.yura@ukr.net

Ю. Я. Хлібишин

Кандидат технічних наук, доцент

Кафедра технології органічних продуктів\*\*

Г. М. Страп

Аспірант\*

Т. М. Коваль\*

\*Кафедра хімічної технології

переробки нафти та газу

\*\*Національний університет

"Львівська політехніка"

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

*Розглянуто причини незадовільної якості дорожніх покриттів та показано, що одним з напрямків їх покращення є використання відомих та нових полімерів у якості модифікаторів бітумів. Вивчено вплив різних модифікаторів на експлуатаційні характеристики модифікованих бітумів. Як добавки, що суттєво підвищують адгезійні властивості бітумів, рекомендується використовувати нафтополімерну смолу з карбоксильними групами (НПСК) та інден-кумаронову смолу (ІКС)*

*Ключові слова: бітуми, бітумні емульсії, бітуми модифіковані полімерами, нафтополімерні смоли, адгезія*

*Рассмотрены причины неудовлетворительного качества дорожных покрытий и показано, что одним из направлений их улучшения является использование известных и новых полимеров в качестве модификаторов битумов. Изучено влияние различных модификаторов на эксплуатационные характеристики модифицированных битумов. В качестве добавок, существенно повышающих адгезионные свойства битумов, рекомендуется использовать нефтеполимерную смолу с карбоксильными группами (НПСК) и инден-кумароновую смолу (ИКС)*

*Ключевые слова: битумы, битумные эмульсии, битумы модифицированные полимерами, нефтеполимерные смолы, адгезия*

## 1. Вступ

Покриття автомобільних доріг в процесі експлуатації руйнується під впливом двох груп чинників: механічних і погодно-кліматичних. Однією з основних причин надмірного руйнування асфальтового покриття внаслідок дії погодно-кліматичного чинника є різкі зміни характеристик бітуму під час приготування бітум-мінеральних сумішей.

Пов'язано це з тим, що під час виробництва дорожніх покриттів традиційними «гарячими» технологіями бітум додатково окиснюється, що може різко збільшувати його схильність до старіння. При старінні в'язучий матеріал втрачає свою пластичність, низькотемпературні властивості, різко зменшується адгезія з мінеральними наповнювачами.

Старіння бітумів у шарі дорожнього покриття під впливом кисню, підвищеної температури, вологи та мінеральних матеріалів, які відіграють функції катализаторів, відбувається у чотири стадії: зміцнення структури, її стабілізація, початок розвитку деструкційних процесів і руйнування. Пришвидшення переходу від перших двох до третьої та четвертої стадій внаслідок нагрівання бітуму під час його перемішування з мінеральним матеріалом пов'язане з двома ключовими факторами.

По-перше, у ході процесу нагрівання бітуму можливими є його локальні або загальні перегріву (особливо при здійсненні приготування бітум-мінеральних сумішей у дорожніх умовах). Незалежно від складу суміші та якості бітуму процеси його старіння різко інтенсифікуються при температурах понад 160 °С.

По-друге, інтенсивність старіння суттєво залежить від того, яким чином прогрівався бітум: в об'ємі або в плівках, що покривають мінеральні частинки. Плівковий бітум в асфальтобетоні старіє, за інших рівних умов, інтенсивніше. На сьогодні з ряду причин на сучасних асфальтобетонних заводах використовують накопичувальні бункери для зберігання приготованої асфальтобетонної суміші, у яких вона при підвищених температурах може перебувати протягом часу від однієї зміни до доби. Інтенсивність старіння плівкового шару бітуму при витримуванні суміші в бункері і в процесі транспортування за порівняно високих температур значно перевищує його старіння під час експлуатації. За цих умов процеси старіння протікають настільки швидко, що практично через кожен годину бітум переходить в іншу марку з більш високою консистенцією. У підсумку асфальтобетон в покритті містить бітум з меншими пенетрацією та в'язкістю і більшою температурою розм'якшення, аніж було прийнято при

підборі його складу. Ця обставина – одна з головних причин істотного скорочення терміну служби асфальтобетонних покриттів [4].

Зменшення впливу на асфальтобетонні покриття описаних вище чинників можна здійснити внаслідок зміни технології приготування бітум-мінеральних сумішей (відмовитися від «гарячого» способу).

## 2. Аналіз досліджень і публікацій

Альтернативним методом зменшення в'язкості бітумів до такого значення, за якого можливими є ефективно їх перемішування з неорганічними наповнювачами та наступне виготовлення покриттів, першочергово дорожніх, є виготовлення водних бітумних емульсій (БЕ).

Окрім зменшення схильності бітумів до старіння використання емульсій має ряд суттєвих переваг (менші енергозатрати, можливість укладки покриття на вологу основу тощо) над традиційними «гарячими» технологіям. Ці переваги детально описано і проаналізовано у роботах [2–4].

Тому кількість асфальтобетонних покриттів, що виготовлені на основі бітумних емульсій, з кожним роком зростає. Наприклад, на 2006 рік понад 30 % всіх в'язучих матеріалів, що застосовувалися для будівництва і ремонту доріг у Франції, використовувалося у вигляді емульсій [5].

При виробництві бітумних емульсій в якості в'язучих використовують як «чисті» бітуми, тобто бітуми без добавок і модифікаторів, так і бітуми модифіковані полімерами (БМП). За призначенням модифікатори (полімерні добавки) діляться на пластифікатори, термопластичні та адгезійні компоненти [6]. Використання пластифікаторів забезпечує необхідне розрідження бітумів; додавання термопластичних полімерів забезпечує необхідні еластичність, когезійну міцність, теплостійкість, низькотемпературні властивості, а також стабільність структури БМП при виготовленні і використанні; адгезійні добавки покращують процеси взаємодії бітумів з мінеральними матеріалами, що забезпечує міцність покриття.

Хорошими адгезійними додатками є полімери та смоли, які містять різноманітні О-, S-, N- вмісні групи, наприклад, нафтополімерні смоли з кисневмісними функційними групами [7] та інден-кумаронова смола (ІКС) [8]. Наявність у цих речовинах гідрофільних кисневмісних груп дає змогу припустити про позитивний вплив вищезгаданих смол на стабільність БЕ, що будуть готуватись на їх основі. Тому приготування БЕ на основі БМП з використанням вищевказаних типів сполук може не тільки підвищити адгезійні властивості в'язучого матеріалу, але й дати змогу зменшити кількість емульгатора.

## 3. Мета і задачі досліджень

Виходячи з вищесказаного, метою експериментальних досліджень, описаних у цій статті, було встановлення впливу природи полімерних добавок на характеристики (першочергово адгезійні) БМП, які в подальшому будуть основою для виробництва БЕ.

Зокрема, ставилась задача експериментальним шляхом визначити можливість використання тих чи інших добавок при модифікуванні бітумів та встановити оптимальні співвідношення модифікатор-бітум при одержанні зразків, які відповідатимуть вимогам нормативних документів.

## 4. Одержання БМП на основі промислових і синтезованих модифікаторів

Для одержання БМП використовувався нафтовий дорожній бітум БНД 60/90, відібраний на Львівській асфальтно-бітумній базі (Україна). Характеристика бітуму наведена у табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика дорожнього бітуму БНД 60/90

№ показника	Показник	Фактичне значення	Норма за ДСТУ 4044-2001
1	Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, $m \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	Від 61 до 90
2	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47	Від 47 до 53
3	Розтяжність (дуктильність), $m \cdot 10^{-2}$ (см),	-	-
3.1	За температури 0 °С	6	$\geq 3$
3.2	За температури 25 °С	75	$\geq 55$
4	Зміна властивостей після прогрівання:	-	-
4.1	Зміна маси після прогрівання, %	0,2	$\leq 0,8$
4.2	Залишкова пенетрація, %	50	$\geq 60$
4.3	Зміна температури розм'якшення, °С	4	$\leq 6,0$
5	Температура крихкості, °С	-	$\leq -12$
6	Температура спалаху, яку визначають у відкритому тиглі, °С	235	$\geq 230$
7	Зчеплення зі склом	46	Не нормується
8	Масова частка парафінів, %	-	Не нормується
9	Розчинність в органічному розчинникові, %	99,9	$\geq 99,00$
10	Індекс пенетрації	-1,0	Від 2,0- до 1,0+

Дані табл. 1 доводять, що за залишковою пенетрацією даний бітум не відповідає вимогам до нормативних документів.

Структурно-груповий склад вищезазначеного бітуму, визначений за методикою Маркуссона [9], наведено в табл. 2

Таблиця 2

Структурно-груповий склад бітуму 60/90

Група сполук	Вміст, % мас.
Асфальтени	23,62
Смоли	24,97
Оливи	51,37
Карбени і карбоїди	0,04

В якості модифікаторів використовували промислові полімерні сполуки (Elvaloy 4170, Kraton D 1152, Нафтополімерну смолу термічної полімеризації (НПС ТП)) та смоли з гетероатомними функційними групами. Характеристики цих речовин подано в табл. 3.

Таблиця 3

Характеристики модифікаторів

Назва	Характеристики	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C
Elvaloy 4170	Кополімер етилену	-
Kraton D 1152	Лінійний блок-кополімер на основі стиролу і бутадієну	-
НПС ТП	Нафтополімерна смола термічної полімеризації	116
НПСЕ	Нафтополімерна смола з епоксидними групами	32
НПСЕ F	Нафтополімерна смола з епоксидними групами та фтором	36
НПСК	Нафтополімерна смола з карбоксильними групами	146
ФФС ППЕП	Фенол-формальдегідна смола модифікована пероксидною похідною епоксидної смоли	< 25
ІКС	Інден-кумаронова смола	186

Смоли з функційними групами одержували згідно наступних методик: НПСЕ [10], НПСЕ F [11], НПСК [12].

Фенол-формальдегідну смолу модифіковану пероксидною похідною епоксидної смоли (ФФС ППЕП) одержували за наступною методикою. В тригорлий реактор, що обладнаний механічною мішалкою з затвором, зворотним холодильником і термометром, поміщали фенол-формальдегідну смолу (ФФС) розчинену у ізопропіловому спирті (ІПС). Суміш при перемішуванні нагрівали до температури 50 °C, додавали гідроксид калію, розчинений в ІПС. До утвореного однорідного розчину при перемішуванні додавали пероксидну похідну епоксидної смоли (ППЕП), розчинену у ІПС. Реакційну суміш при перемішуванні та температурі 50 °C витримували 6 годин, охолоджували, додавали толуол та переносили в ділильну ліжку. Розчин спочатку промивали 10 % розчином оцтової кислоти, а потім водою до нейтральної реакції. Смолу одержували після вакуумування органічного шару за температури 47 °C та залишковому тиску 2 – 3 мм. рт. ст. до постійної маси.

Інден-кумаронова смола була одержана у ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)».

Перемішування бітумів та модифікаторів здійснювали за температур 100 та 190 °C. За температури 100 °C (на 53 °C вищої за температуру розм'якшення вихідного бітуму) забезпечувалась консистенція сировини, необхідна для утворення бітум-полімерної суміші; температура 190 °C була прийнята на основі рекомендацій поданих у [13]. БМП готували у наступній послідовності: відбирали необхідну кількість бітуму, розігрівали його до фіксованої температури після цього додавали необхідну кількість модифікато-

ра і вмикали перемішування (Re = 1200). Модифікацію проводили протягом 1 години. Кількість полімеру визначали експериментально, виходячи з необхідності одержання БМП з температурою розм'якшення близько 52–54 °C (згідно ДСТУ Б В.2.7-135:2007 для бітумів, модифікованих полімерами, марки БМП 60/90-52 вона повинна бути не менше 52 °C).

5. Вплив кількості і природи модифікаторів на властивості БМП

В результаті модифікації бітуму згаданими вище речовинами одержали БМП, характеристики яких наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Характеристики БМП

Вміст бітуму, % мас.	Вміст смоли, % мас.	Модифікатори	Температура приготування БМП, °C	Температура розм'якшення суміші за кільцем і кулею, °C	Температура розм'якшення суміші за кільцем і кулею, °C, розрахована за правилом адитивності
Промислові сполуки					
98,5	1,5	Elvaloy 4170	100	49	-
			190	54	
98,5	1,5	Kraton D 1152	100	48	-
			190	53	
90,0	10,0	НПС ТП	100	53	53
			190	54	
Синтезовані смоли					
93,0	7,0	НПСК	100	53	53
			190	54	
95,0	5,0	ІКС	100	53	53
			190	53	
90,0	10,0	ФФС ППЕП	100	49	44
			190	52	
90,0	10,0	НПСЕ	100	46	45
			190	45	
90,0	10,0	НПСЕ F	100	47	45
			190	47	

Можна припустити, що при 100 °C відбувається лише фізичне перемішування вихідних компонентів, а при 190 °C – можливою є хімічна взаємодія з бітумом та модифікатора. Дані табл. 4 свідчать про те, що при використанні в якості модифікаторів ІКС, НПСК, НПСЕ F, НПС ТП при підвищенні температури змішування температура розм'якшення одержаних БМП не змінюється і є практично рівною температурі розм'якшення, що розрахована за правилом адитивності. У випадку застосування Kraton D 1152, Elvaloy 4170 та ФФС ППЕП при збільшенні температури приготу-

вання збільшується температура розм'якшення отриманих сумішей. З наведених даних можна зробити висновок, що при використанні ІКС, НПСК, НПСЕ F та НПС ТП відбувається лише фізичне перемішування вихідних речовин (рекомендована температура приготування БМП становить близько 100 °С). Kraton D 1152, Elvaloy 4170 та ФФС ППЕП хімічно взаємодіють з бітумом, тому їх рекомендується використовувати при підвищених температурах (близько 190 °С). Слід зазначити, що у випадку використання НПСЕ F та НПСЕ не вдалось досягти необхідної температури розм'якшення, тому ці речовини не будуть використовуватися у подальших дослідженнях.

Після визначення оптимальної температури одержання БМП, встановлювали характеристики сумішей відповідно до вимог ДСТУ Б В.2.7-135:2007, які подані в табл. 5.

Таблиця 5

## Характеристики БМП

БМП	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Розтяжність (дуктильність), $m \cdot 10^{-2}$ (см)	Зчеплення зі склом, %
Б + 10% НПС ТП	53	27	97
Б + 7% НПСК	53	34	100
Б + 5 % ІКС	52	25	100
Б + 10% ФФС ППЕП	52	12	97
Б + Elvaloy 4170	54	39	85
Б + Kraton D 1192	53	33	91
Норма для БМП марки 60/90 - 52	$\geq 52$	$\geq 25$	75

Як видно з табл. 5, всі одержані зразки відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-135:2007 до адгезійних властивостей та дуктильності (за виключенням модифікатора ФФС ППЕП). Приготовані зразки мають високі адгезійні властивості, що забезпечує міцний зв'язок в'язучого з мінеральним матеріалом.

Базуючись на власних спостереженнях та літературних даних встановлено, що адгезія бітумів може різко зменшуватися при від'ємних температурах, іншими словами у зимовий період, морозостійкість дорожніх покриттів, їх твердість та однорідність можуть різко погіршуватися. В роботах [14, 15] описані методики визначення адгезії під час багаторазового заморожування-розмороження зразків, однак ці методи є трудомікими, на виконання аналізу необхідна велика кількість проб, що значно збільшує тривалість досліджень.

Нами було розроблено відносно просту методику, що дозволяє одержати відтворювальні результати, які характеризують залежність адгезійних властивостей БМП від температури довкілля.

Суть даної методики полягає у визначенні адгезійних властивостей бітумів методом зчеплення зі склом (ДСТУ Б В.2.7-81-98) після ряду циклів заморожування-розморожування. Заморожування проводили при -15 °С, розморожування при +25 °С протягом 12 годин. Експериментальним шляхом було встановлено, на якій стадії заморожування потрібно проводити визначення адгезійних властивостей. Для найбільш

істотного впливу низьких температур на адгезійні властивості досліджуваних зразків, зчеплення зі склом проводили одразу після виймання проб з холодильної установки. Схема досліджень була наступною:

- приготування 8 зразків;
- визначення адгезійних властивостей вихідних зразків;
- визначення адгезійних властивостей після одного циклу заморожування-розморожування;
- визначення адгезійних властивостей після чотирьох циклів заморожування-розморожування;
- визначення адгезійних властивостей після чотирьох циклів заморожування-розморожування і чотирьох днів витримки при -15 °С.

Результати досліджень за цією методикою наведені в табл. 6

Таблиця 6

## Зчеплення зі склом при заморожуванні-розморожуванні зразків

БМП	Вихідне зчеплення зі склом, %	Зчеплення зі склом після одного циклу, %	Зчеплення зі склом після чотирьох циклів, %	Зчеплення зі склом після чотирьох днів витримки, %
Б + 10% НПС ТП	97	95	95	92
Б + 7% НПСК	100	100	100	100
Б + 5 % ІКС	100	100	100	100
Б + 10% ФФС ППЕП	97	61	55	45
Б + Elvaloy 4170	85	74	68	61
Б + Kraton D 1192	91	48	45	44

Як видно з табл. 6, модифікатори НПС ТП, НПСК та ІКС мають найкращі низькотемпературні адгезійні властивості, що свідчить про надзвичайно високу морозостійкість бітумних покриттів. Решта модифікаторів характеризуються гіршими низькотемпературними характеристиками.

## 6. Висновки

Показано, які речовини можна використовувати при модифікуванні бітумів. Доведено, що при використанні нафтополімерних смол (НПСК та ІКС) у процесах модифікації дорожніх бітумів, вдається одержати зразки, що відповідають вимогам нормативних документів. Визначено оптимальний вміст добавок та умови приготування бітум-полімерних сумішей, а саме при використанні НПСК та ІКС їх вміст у БМП складає відповідно 7 % мас. і 5 % мас. Завдяки наявності карбоксильних функційних груп ці речовини характеризуються високими адгезійними властивостями, що не погіршуються в жорстких умовах (при різкому перепаді температури від -15 °С до температури проведення досліду +85 °С). Розроблено нову полегшену методику визначення адгезійних властивостей при циклічному заморожуванні-розморожу-

ванні зразків, суть якої полягає у визначенні адгезійних властивостей бітумів методом зчеплення зі склом за ДСТУ Б В.2.7-81-98 після ряду циклів заморожування розморожування. Заморожування проводили при  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , розморожування при  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 12 годин. Експериментальним шляхом було встановлено,

що найбільш істотний вплив низьких температур на адгезійні властивості досліджуваних зразків проявляється одразу після виїмання проб з холодильної установки. Одержані БМП можуть в подальшому використовуватись як в'язуче при виробництві водних бітумних емульсій.

### Література

1. Котлярский, Э. В. Долговечность дорожных асфальтобетонных покрытий и факторы, способствующие разрушению структуры асфальтобетона в процессе эксплуатации [Текст] / Э. В. Котлярский, О. А. Воейко. – М. : Техполиграфцентр, 2007. – 136 с.
2. Жданюк, В. К. До питання про застосування емульсій бітумних дорожніх при будівництві та ремонті автомобільних доріг [Текст] / В. К. Жданюк, В. Я. Терлецька, О. М. Кривохижа // Автошляховик України. – 2005. – № 6. – С. 33–35.
3. Louw, K. The use of bitumen emulsions as a cost effective solution for constructing seals during winter [Text] : conference / K. Louw, K. Spence, P. Kuun // 8 conference on asphalt pavements for Southern Africa. 2004.
4. Мурафа, А. В. Новые анионоактивные битумные эмульсии для дорожных кровельных и гидроизоляционных покрытий [Текст] / А. В. Мурафа // Строительные материалы. – 2005. – № 11. – 106 с.
5. Будник, В. А. Битумные эмульсии. Особенности состава и применения: Тематический обзор [Текст] / В. А. Будник, Н. Г. Евдокимова, Б. С. Жирнов // Нефтегазовое дело. – 2006. – № 2. – 124 с.
6. Гун, Р. Б. Нефтяные битумы [Текст] / Р. Б. Гун. – М.: Химия, 1973. – 430 с.
7. Гринишин, О. Б. Модификация окисленных битумов нафтополимерными смолами с карбоксильными группами [Текст] : матер. конф. / О. Б. Гринишин, В. В. Криницкий // VII конгресс нефтегазопромышленников России «Нефтепереработка и нефтехимия», 2007. – 157 с.
8. Пушкарьов, Ю. Н. Изучение свойств битумно-эластомерных композиций и покрытий на их основе [Текст] / Ю. Н. Пушкарьов, Б. В. Куншенко // Труды одесского политехнического университета. – 2005. – № 1(23). – 152 с.
9. Исагулянц, В. И. Химия нефти [Текст] / В. И. Исагулянц, Г. М. Егорова – М.: Химия, 1965. – 517 с.
10. Братичак, М. М. Синтез нафто полимерных смол з епоксидними групами на основі фракції С9 піролізу вуглеводнів [Текст] / М. М. Братичак, М. Б. Гагін, О. Б. Гринишин. // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – №3. – С. 16–19.
11. Червінський, Т. І. Одержання на основі рідких продуктів піролізу вуглеводнів нафтополімерних смол з флуорвмісними групами [Текст] : тези доп. XII / Т. І. Червінський, О. В. Шуст, М. М. Братичак // Українська конференція з високомолекулярних сполук, 2010. – 117 с.
12. Grynysyn, O. Petroleum resins for bitumens modification [Text] / O. Grynysyn, M. Bratychak, V. Krynytskiy, V. Donchak // Chemistry&Chemical Technogy. –2008. – Vol 2, №1. – P. 47–53.
13. Киселев, В. П. Оценка адгезионных и когезионных свойств модифицированных дорожных битумов [Текст] / В. П. Киселев, А. А. Ефремов, М. Б. Бугаенко // Вестник ТГАСУ. – 2010. – № 4.
14. Пушкарев, А. Е. Повышение сцепления растворной части асфальтобетона с каменным материалом [Электронный ресурс] / А. Е. Пушкарев, Г. С. Меренцова. – Режим доступа: [http://www.edu.secna.ru/media/f/str\\_sadia\\_.pdf](http://www.edu.secna.ru/media/f/str_sadia_.pdf).
15. Волков, Д. С. Исследование свойств асфальтобетонных покрытий на основе шлаковых отходов новоліпецкого металлургического комбината с резинобитумным в'язучим [Электронный ресурс] / Д. С. Волков, А. В. Румянцев, О. Г. Маликов. – Режим доступа: <http://www.tstu.ru/win/tgtu/podraz/fakul/magistr/forum/2/sbornik3.1.pdf>