

М. І. Донченко, О. Б. Гринишин

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу
m.i.donchenko@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ МОДИФІКОВАНИХ БІТУМІВ ДО ТЕХНОЛОГІЧНОГО СТАРІННЯ

<https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.056>

Здійснено порівняння здатності модифікаторів різних класів сповільнювати процеси старіння, що відбуваються у нафтових бітумах під час експлуатації дорожнього покриття. Об'єктами дослідження були окиснений та залишковий дорожні бітуми. Визначення опору до твердіння під впливом теплоти та повітря виконано за методом RTFOT. Встановлено, що найвища опірність у зразків окисненого бітуму із додаванням нафтополімерних смол з гідроксильними функційними групами, а також важкої смоли піролізу, тоді як найбільша опірність залишкового бітуму спостерігалась у разі введення важкої смоли піролізу та сірки.

Ключові слова: нафтовий дорожній бітум; залишковий бітум; окиснений бітум; технологічне старіння; асфальтобетонне покриття.

Вступ

Якість асфальтобетону великою мірою визначається властивостями бітуму, який відіграє роль зв'язуючого елемента і забезпечує утворення з окремих мінеральних зерен монолітного композиційного дорожньо-будівельного матеріалу. Водночас із усіх компонентів асфальтобетону бітум є найчутливішим до дії зовнішніх факторів, тому саме його поведінка вирішально впливає на термін служби дорожнього покриття. За підвищених температур бітум стає пластичним і, як наслідок, на покритті виникають деформації у вигляді колії. За низьких температур бітум стає крихким і на покритті утворюються руйнування у вигляді тріщин. Крім того, бітум має незадовільну зчеплюваність з поверхнею більшості мінеральних матеріалів і, як наслідок, під руйнівною дією води покриття поступово починає викириватися, з'являються вибоїни та ями.

Окрім того, використання бітуму як компонента дорожнього покриття неодмінно призводить до втрати його в'язучих властивостей. Процес, що відбувається, отримав назву старіння бітуму. Попри те, що значне погіршення властивостей в'язучого спостерігається ще на технологічному етапі – внаслідок різноманітних технологічних операцій, а також приготування в'язучого, його зберігання в резервуарах та витратних

ємкостях, значний відсоток властивостей втрачається саме під час експлуатації дорожнього покриття. До основних чинників, що негативно впливають на тонку бітумну плівку та спричиняють руйнування дорожнього полотна, зараховують: атмосферний кисень, воду, сонячне випромінювання, високі температури навколишнього середовища та дію механічних навантажень від коліс автомобілів.

З огляду на це, використання модифікуючих добавок різних класів – неодмінна умова створення якісних в'язучих матеріалів. Дослідження їх ефективності допоможе краще підібрати добавки та умови їх використання під час проектування автомобільних доріг.

Мета досліджень

Підібрати тип добавок, які б якнайкраще сповільнювали процеси, що відбуваються під час приготування асфальтобетону та спричиняють втрату його в'язучих властивостей.

Матеріали та методи досліджень

Умови модифікування бітумів підбирали для кожного типу добавок окремо із урахуванням їх характеристик та оптимального режиму роботи [1–3].

Як модифікатори використано продукти піролізу вуглеводневої сировини. З метою раціонального використання рідких продуктів цього технологічного процесу було одержано нафтопо-

лімерні смоли з карбоксильними НПС(К) та гідроксильними НПС(Г) функційними групами [4]. Важку смолу піролізу ВСП, основними компонентами якої є біциклічні, трициклічні та поліциклічні ароматичні вуглеводи (51–67 % мас.), а також смоли й асфальтени (24–39 % мас.), застосовували у чистому вигляді [5].

Модифікація із використанням важкої смоли піролізу тривала за температури 190 °С 2 год, оптимальна кількість цієї добавки, визначена експериментально, становила 5 % мас. Модифікування із використанням нафтополімерних смол із функційними групами здійснювалось за тих самих умов.

Введення 5 % гумової крихти ГК діаметром 0–1 мм до складу в'язучого відбувалось за температури 170 °С, перемішування за цієї температури тривало 2 год. Аналогічними були умови модифікування для сірки.

За стандартизованими методиками виконано аналіз показників якості досліджуваних бі-

тумів, серед яких: температура розм'якшення згідно з [6], глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С за [7], розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С відповідно до [8].

Визначення опору до твердіння під впливом теплоти та повітря здійснено за методом RTFOT згідно із [9–11].

Характеристики одержаних бітумів із додаванням різних типів модифікуючих добавок оцінювали відповідно до їх класів за основними показниками стандартів [12–14].

Результати досліджень та їх обговорення

Значення показників одержаних модифікованих бітумів наведено в табл. 1–4. Пенетрацію за 25 °С до та після прогріття усіх модифікованих зразків окисненого та залишкового бітумів подано в табл. 1.

Таблиця 1

Пенетрація модифікованих бітумів за температури 25 °С до та після прогріття

Тип добавки	БНД 60/90 виробництва ПАТ “Укртатнафта” (окиснений)			БД 130/200 виробництва АТ “Укргазвидобування” (залишковий)		
	до прогріття, 0,1 мм	після прогріття, 0,1 мм	зміна, %	до прогріття, 0,1 мм	після прогріття, 0,1 мм	зміна, %
Без добавки	63,0	38,0	–39,7	195,0	99,0	–49,2
ВСП	52,0	43,0	–17,3	148,0	79,0	–46,6
Сірка	28,0	24,0	–14,3	143,0	69,0	–51,7
НПС(К)	40,0	27,0	–32,5	102,0	62,0	–39,2
НПС(Г)	44,0	36,0	–18,2	92,0	67,0	–27,2
ГК	49,0	36,0	–26,5	125,0	62,0	–50,4

З табл. 1 видно, що найнезадовільнішою є пенетрація за 25 °С (28 0,1 мм), характерна для окисненого бітуму, як модифікатор використано сірку. Водночас додавання сірки до залишкового бітуму дає протилежні результати. Так, для залишкового бітуму найкращі результати пенетрації за 25 °С спостерігаються у разі додавання сірки та ВСП (143 та 148 0,1 мм) відповідно, а найгірші результати для модифікованого залишкового бітуму – у випадку використання нафто-

полімерної смоли, зокрема – НПС(Г), показник для якої становить 92 0,1 мм.

Наступним показником, за яким встановлювали відповідність/невідповідність зразків в'язучого вимогам стандарту, була температура розм'якшення. Аналіз здійснено для модифікованих зразків обох бітумів до та після прогріття. До уваги брали також різницю між початковими значеннями та результатами після прогріття, вона вказувала на ступінь зниження теплостійкості

зразків під час старіння. Отримані результати наведено в табл. 2.

З табл. 2 видно, що температура розм'якшення вихідних модифікованих бітумів відповідає вимогам стандарту для зразків БНД 60/90, модифікованих сіркою і гумовою крихтою, та не відповідає вимогам для зразків, модифікованих нафтополімерними смолами і важкою смолою піролізу. Також, відповідно до наведених даних, для залишкового бітуму вимогам за цим показником відповідає лише один зразок – БД 130/200, модифікований гумовою крихтою.

Зміну маси після прогріття за методом RTFOT усіх модифікованих зразків окисненого

та залишкового бітумів наведено в табл. 3. Показник зміни маси є арбітражним та визначається для встановлення кількості летких компонентів, що втрачаються під час прогріття внаслідок впливу тепла та повітря.

За показником зміни маси після прогріття за RTFOT, визначеним у відсотках, результати для усіх зразків модифікованих бітумів БНД 60/90 та БД 130/200 дуже хороші – у межах встановлених вимог щодо обох марок.

Дуктильність (розтяжність) за температури 25 °С для модифікованих зразків обох бітумів наведено в табл. 4.

Таблиця 2

Температура розм'якшення модифікованих бітумів до та після прогріття

Тип добавки	БНД 60/90 виробництва ПАТ “Укртатнафта” (окиснений)			БД 130/200 виробництва АТ “Укргазвидобування” (залишковий)		
	до прогріття, °С	після прогріття, °С	зміна, %	до прогріття, °С	після прогріття, °С	зміна, %
Без добавок	48,0	54,0	+12,5	40,8	46,4	+13,7
ВСП	50,2	54,6	+8,8	42,6	48,2	+13,1
Сірка	55,0	68,0	+23,7	44,2	48,6	+9,1
НПС(К)	53,2	61,4	+15,4	45,2	50,6	+11,9
НПС(Г)	51,4	55,6	+8,2	45,6	50,0	+9,6
РК	52,6	63,5	+20,7	45,2	50,4	+11,5

Таблиця 3

Зміна маси після прогріття за методом RTFOT модифікованих бітумів

Тип добавки	БНД 60/90 виробництва ПАТ “Укртатнафта” (окиснений), %	БД 130/200 виробництва АТ “Укргазвидобування” (залишковий), %
Без добавок	0,06	0,45
ВСП	0,23	0,86
Сірка	0,40	1,21
НПС(К)	0,49	0,64
НПС(Г)	0,26	0,41
РК	0,08	0,29

Таблиця 4

Розтяжність за температури 25 °С модифікованих бітумів

Тип добавки	БНД 60/90 виробництва ПАТ “Укртатнафта” (окиснений), см	БД 130/200 виробництва АТ “Укргазвидобування” (залишковий), см
Без добавок	62,3	139,0
ВСП	79,4	145,0
Сірка	21,2	142,0
НПС(К)	6,4	125,0
НПС(Г)	34,6	150,0
РК	15,3	19,5

Всі зразки модифікованих бітумів за показниками розтяжності відповідають вимогам, які ставлять до них. І навіть більше, майже всі значення показників для БД 130/200 на дуже високому рівні, що пояснюється використанням високосмолистої нафти для виготовлення цього в'язучого [15, 16].

Порівнюючи отримані результати, ми виявили такі закономірності: під час прогріття необхідний опір до твердіння демонструють зразки бітуму БНД 60/90, у яких як модифікатори використано ВСП, сірку та НПС(Г). Результати для інших зразків незадовільні.

Під час прогріття для зразків БД 130/200 із модифікаторами задовільними є результати бітумів із додаванням НПС(К) та НПС(Г), для яких спостерігається не таке різке зменшення показника пенетрації. Проте, через їхні низькі значення за цим показником до процесу старіння, для подальшого застосування ці модифікатори все ж потребують удосконалення.

Під час прогрівання зміна температури розм'якшення для зразків бітуму БНД 60/90 у межах норми для НПС(Г) та ВСП, для інших зразків зміна температури є занадто великою. Стосовно бітуму БД 130/200 варто зазначити, що всі модифіковані зразки відповідають необхідним вимогам.

Зміна маси після прогрівання для всіх зразків також у межах необхідних вимог.

Отже, можна стверджувати, що найкращий опір старінню для бітуму БНД 60/90 спостерігається у разі застосування важкої смоли піролізу як модифікатора, хороші результати демонструє також використання НПС(Г). Проте їх застосування потребує певного покращення вихідного складу бітуму, що дало б змогу отримати в'язучі, які відповідають вимогам за всіма показниками.

Для бітуму БД 130/200 найкращими є результати, досягнуті у разі застосування ВСП та сірки, хоча їх подальше використання також потребує деяких змін у співвідношенні модифікатора.

Висновки

Використання бітуму як зв'язуючого компонента дорожнього покриття неодмінно призводить до різних хімічних та структурних змін, що відбуваються в асфальтобетоні. Унаслідок комплексної дії природних та механічних чинників

вже після кількох змін пір року спостерігається руйнування дорожнього покриття, на якому починають з'являтися тріщини, вибоїни та ями, а також утворюються колії. Отже, для забезпечення хороших властивостей в'язучого необхідно використовувати модифікуючі добавки різних класів.

Щорічно в Україні з'являються різноманітні модифікуючі добавки, тому потрібні всебічні дослідження бітумів та асфальтобетонів, модифікованих цими добавками, щоб визначити ефективність та характер їх дії, а також найраціональніші технології щодо їх застосування.

Встановлено, що використання важкої смоли піролізу, сірки та нафтополімерних смол з гідроксильними групами для модифікування бітумів забезпечило найкращі результати щодо опірності бітуму до твердіння під впливом тепла та повітря порівняно з іншими додатками. Водночас, всі модифікатори дають змогу досягти високих результатів стосовно покращення якості в'язучих, що сприятиме збільшенню тривалості терміну експлуатації дорожніх покриттів.

Ураховуючи ці та інші результати, можна гарантувати, що саме використання якісних бітумів та їх модифікація ефективними добавками дадуть змогу істотно покращити властивості асфальтобетонів та підвищити довговічність дорожнього покриття, що, своєю чергою, дасть можливість розширити міжремонтні строки експлуатації дорожнього покриття та зменшити витрати людських, матеріальних, паливно-енергетичних та фінансових ресурсів.

References

1. Pyshyev, S., Gunka, V., Grytsenko, Yu., Bratychak, M. (2016). Polymer Modified Bitumen: Review. *Chemistry & Chemical Technology*, 10(4s), 631–636. <https://doi.org/10.23939/chcht10.04si.631>
2. Gunka, V., Prysiaznyi, Yu., Hrynychuk, Yu., Sidun, Iu., Demchuk, Yu., 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. <https://doi.org/10.23939/chcht15.04.608>
3. Belyayev, K. V. (2017). Puti povysheniya ekspluatatsionnykh svoystv asfal'tobetona. *Sbornik nauchnykh trudov II Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh*. Omsk, SibADI. 466–472.

4. Bratychak, M. M., Grynysyn, O. B., Prsyazhnyi, Yu. V., Pushak, A. V. (2016). Oil Polymer Resins with Function Groups. Synthesis, Properties, Applications: monograph. Lviv: Publishing House of Lviv Polytechnic.
5. Fryder, I., Grynysyn, O., Khlibyshyn, Yu. (2013). Usage of pyrolysis heavy resin for the petroleum bitumen production. *Proceedings of the National Aviation University*, 4 (57), 135–138.
6. DSTU EN 1427:2018 (2019). Bitumen and Bituminous Binders. Determination of the Softening Point by Ring and Ball Method. *EN 1427:2015, IDT* [Valid from 01.06.2019].
7. DSTU EN 1426:2018 (2019). Bitumen and Bituminous Binders. Determination of the Depth of Permeability of the Needle (Penetration). *EN 1426:2015, IDT* [Valid from 01.06.2019].
8. DSTU 8825:2019 (2020). Bitumen and Bituminous Binders. Elongation method. [Valid from 01.01.2020].
9. DSTU B EN 12607-1:2015 (2016). Bitumen and Bituminous Binders. Determination of the Resistance to Hardening Under Influence of Heat and Air. Part 1. RTFOT method. *EN 12607-1:2014, IDT* [Valid from 01.07.2016].
10. Donchenko, M., Grynysyn, O., Kochubei, V., Khlibyshyn, Yu. (2020). Peculiarities of aging of oxidized petroleum bitumen of BND 60/90 brand of PJSC “Ukratnafta”. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 1 (3), 83–89. DOI:10.23939/ctas2020.01.083
11. Grynysyn, O., Donchenko, M., Khlibyshyn, Yu., Poliak, O. (2021). Investigation of Petroleum Bitumen Resistance to Aging. *Chemistry & Chemical Technology*, 15(3), 438–442. DOI:10.23939/chcht15.03.438
12. DSTU Б B.2.7-135:2014 (2015). Polymer-Modified Road Bitumens. *Specifications* [Valid from 01.04.2015].
13. DSTU Б B.2.7-313:2016 (2017). Paving Bitumen Modified By Additives Complex. *Technical specifications* [Valid from 01.04.2017].
14. DSTU Б B.2.7-310:2016 (2017). Rubber Crumb Modified Road Bitumen. *Specifications* [Valid from 01.01.2017].
15. Al-Ameri, M., Grynysyn, O. (2011). Obtaining Bitumens by Oxidation of the Oil Distillation Residue of the Orkhovytsia Field. *Lviv Polytechnic National University Institutional Repository*, 452–454. <http://ena.lp.edu.ua>.
16. Sukhovilo, N. P., Tkachev, S. M (2016). Osobennosti struktury i svoystv dorozhnykh bitumov, poluchennykh po razlichnym tekhnologiyam. *Vestnik Polotskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya B. Promyshlennost'. Prikladnyye nauki*, (3), 153–159.

M. I. Donchenko, O. B. Grynysyn

Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical technology of Oil and Gas Processing

INVESTIGATION OF RESISTANCE OF MODIFIED BITUMINES TO TECHNOLOGICAL AGING

A comparison of the ability of modifiers of different classes to slow down the aging processes occurring in petroleum bitumen during pavement operation is presented in the article. Oxidized and residual road bitumens were used as research objects. Determination of resistance to hardening under the influence of heat and air was performed by the RTFOT method. Samples of oxidized bitumen with the addition of petroleum polymer resins with hydroxyl functional groups and heavy pyrolysis resin were found to have the best resistance, while for residual bitumen the highest resistance was observed with the introduction of heavy pyrolysis resin and sulfur.

Key words: petroleum road bitumen; residual bitumen; oxidized bitumen; technological aging; asphalt pavement.