

УДК 665.637.8

doi: 10.20998/2079-0821.2024.02.08

*О. Є. ПОЛЯК, В. М. ГУНЬКА***ВЛАСТИВОСТІ БІТУМУ, МОДИФІКОВАНОГО АДГЕЗІЙНИМИ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВІ ВІДНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ**

Основними характеристиками якості дорожніх нафтових бітумів є: адгезійні властивості, що визначають зчеплення в'язучих із мінеральними матеріалами; реологічні властивості, що обумовлюють технологічні та експлуатаційні параметри; фізико-хімічні властивості, що визначають стійкість до впливу погодно-кліматичних і експлуатаційних чинників впродовж терміну служби (стійкість до старіння). Бітум являється основним в'язучим матеріалом асфальтобетонних покриттів, тому саме властивості бітуму визначають показники асфальтобетонів. Зчеплюваність бітуму з мінеральним матеріалом, таким як щебінь або скло, є одним з головних показників при проектуванні та будівництві автомобільних доріг. Даний показник визначає міцність та тривалість експлуатації дорожнього покриття. Тоді як відсутність зчеплюваності може призвести до значного пошкодження асфальтобетону. Оскільки більшість дистильованих та окиснених бітумів володіють низькими адгезійними властивостями, то необхідним є введення до них адгезійних добавок. Найбільш поширеним методом покращення зчеплюваності бітумних в'язучих із кам'яними матеріалами, що містяться в складі асфальтобетонних сумішей, є використання адгезійних домішок (поверхнево-активних речовин – ПАР): катіонних, аніонних та неіоногенних.

Проблема одержання високоякісних дорожніх бітумів є досить гострою. З'являється все більше досліджень, напрямлених на виготовлення асфальтобетонних покриттів із альтернативних поновлюваних біоресурсів. Саме тому, в даній роботі, запропоновано модифікувати в'язучі ПАР рослинного походження. Дані ПАР одержані методом амідуння ріпакової олії. Такі добавки є вигідними з точки зору виробництва, доступними, екологічно безпечними і виготовляються з відновлюваної сировини, яка в достатній кількості вирощується в Україні. Одержаними добавками було проведено модифікування бітуму та визначення його зчеплюваності з поверхнями щебню та скла.

Ключові слова: дорожній бітум; зчеплюваність, адгезійні властивості, ріпакова олія, ПАР, аміни.

*О. Ye. POLIAK, V. M. GUNKA***PROPERTIES OF BITUMEN MODIFIED WITH ADHESIVE ADDITIVES BASED ON RENEWABLE RAW MATERIALS**

The main quality characteristics of road petroleum bitumen are: adhesive properties that determine the adhesion of binders to mineral materials; rheological properties that determine technological and operational parameters; physical and chemical properties that determine resistance to weather, climate and operational factors during the service life (aging resistance). Bitumen is the main binder of asphalt pavements, so it is the properties of bitumen that determine the performance of asphalt concrete. The adhesion of bitumen to mineral material, such as crushed stone or glass, is one of the main indicators in the design and construction of roads. This indicator determines the strength and service life of the road surface. Whereas a lack of cohesion can lead to significant damage to asphalt concrete. Since most distillation and oxidised bitumen have low adhesive properties, it is necessary to introduce adhesive additives to them. The most common method of improving the adhesion of bitumen binders to stone materials contained in asphalt mixtures is the use of adhesive additives (surfactants): cationic, anionic and non-ionic.

The problem of producing high-quality road bitumen is quite acute. There is an increasing number of studies aimed at the production of asphalt pavements from alternative renewable bioresources. That is why, in this paper, it is proposed to modify binding surfactants of plant origin. These surfactants are obtained by amidation of rapeseed oil. Such additives are profitable in terms of production, affordable, environmentally friendly and made from renewable raw materials, which are grown in sufficient quantities in Ukraine. The resulting additives were used to modify the bitumen and determine its adhesion to the surfaces of crushed stone and glass.

Keywords: road bitumen; adhesion, adhesive properties, rapeseed oil, surfactants, amines.

Вступ.

З органічних в'язучих найбільшого застосування в дорожньому будівництві знайшли нафтові бітуми. Асфальтобетонне покриття складається з двох ключових компонентів: бітуму та заповнювачів, таких як щебінь. Бітум виконує роль зв'язуючої речовини, що скріплює частинки мінеральних матеріалів, утворюючи міцне асфальтобетонне покриття, за рахунок створення достатньої внутрішньої когезії. Завдяки своїй неполярній природі, бітум має високі водовідштовхувальні властивості. Відомо, що для виробництва якісного бітуму найкраще підходить низькопарафініста нафта. Однак, через її обмежену доступність, використовують майже будь-які нафтові залишки, що призводить до зниження якості бітуму і, відповідно, асфальтобетонного покриття.

Найбільш розповсюдженим є руйнування дорожнього покриття під дією води, з утворенням ям

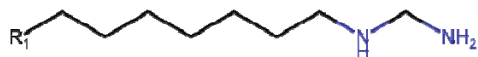
та вибоїн, а також викришування щебню з дорожнього полотна. Відомо, що вода має можливість проникати крізь бітумну плівку навіть при повному покритті щебню в'язучим, наприклад в місцях зносу тонких бітумних плівок гострими кромками каменю.

Асфальтобетон загалом є матеріалом з високими водонепроникними властивостями, але волога все ж може проникати в його пори кількома шляхами. Це може відбуватися через просочування поверхневих вод, підйом вологи з дорожньої основи під дією капілярних сил, а також через проникнення водяної пари з атмосфери, що може конденсуватися в порах асфальтобетону. Крім того, через тиск від коліс транспортних засобів вода втискається в поверхню дороги перед колесом, що котиться, а потім виштовхується позаду колеса. Це створює ефект перекачування води в шарах дорожнього покриття, що сприяє прискоренню зносу асфальтобетону і

виникненню пошкоджень, таких як вибоїни та тріщини [1–3].

Одним з найважливіших показників, які визначають якість асфальтобетонів в процесі їх експлуатації є зчеплюваність бітумів з поверхніми мінеральних матеріалів. Адгезійні добавки значно покращують зчеплення бітуму з поверхнею мінеральних матеріалів, що суттєво підвищує довготривалу водостійкість і морозостійкість асфальтобетонних покриттів. Це забезпечує більшу стійкість дорожніх покриттів до впливу вологи і низьких температур, що допомагає знизити ризик утворення пошкоджень та продовжити термін їх експлуатації [4–5].

Сьогодні найбільшого застосування, як адгезійні добавки, знайшли поверхнево-активні речовини (ПАР), що дозволяють підвищити водостійкість та інші властивості асфальтобетонів за рахунок підвищення зчеплення плівки бітуму з мінеральними матеріалами. Розрізняють катіонні, аніонні та неіоногенні ПАР. Однак, як адгезійні добавки використовують саме катіонні поверхнево-активні речовини. Молекули в таких добавках концентруються на поверхні розділу бітум/щебінь. При цьому позитивно заряджені групи (гідрофільна частина) поверхнево-активних добавок приєднуються до негативно-заряджених частин на поверхні кам'яних матеріалів, а гідрофобні вуглеводневі частини закріплюються у бітумі. Отже, адгезійні добавки працюють як зв'язуюча ланка між в'язучим та поверхнею кам'яного матеріалу, таким чином, створюючи опір до дії води.



гідрофобна частина гідрофільна частина (NH₂)

Рис. 1 Хімічна структура адгезійних добавок

Відомо, що до катіоноактивних (ПАР) належать групи первинних, вторинних та третинних амінів (наприклад солі аліфатичних та ароматичних амінів), чотиризаміщеного амонію, що містить азотовмісну групу, а також діаміни, поліаміни, імідозоліни та інші [6–7].

Мета роботи

Встановлення впливу адгезійних добавок на основі відновлювальної сировини на зчеплюваність бітуму марки БНД 70/100 з мінеральними матеріалами.

Методика дослідження

Для досліджень було обрано окиснений дорожній нафтовий бітум марки БНД 70/100 виробництва ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук) та добавки типу ПАР, що одержані на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного

університету «Львівська політехніка» методом амідування «сирої» ріпакової олії. Такі добавки є економічно вигідними для виробництва, доступними за ціною, екологічно безпечними і виготовляються з відновлюваної сировини, яку в достатній кількості вирощують в Україні. Це робить їх привабливими не лише з точки зору поліпшення якості дорожніх покриттів, але й з позиції екологічної та економічної доцільності [8–9].

Модифікування бітуму одержаними адгезійними добавками проводили на лабораторній установці (рис.1) за 150 °С, впродовж 30 хв.

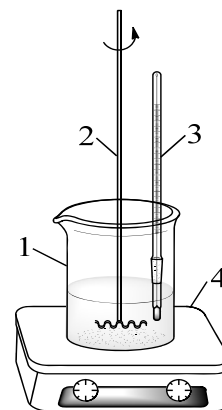


Рис.2 Лабораторна установка для модифікування бітуму: 1 – ємність зі зразком; 2 – змішувач; 3 – термометр; 5 – електроплита

В результаті серії модифікувань одержано три добавки А1, А2, А3 з вмістом поліаміну 40, 20 та 10 % мас., відповідно.

Фізико-механічні показники вихідного бітуму наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Показники дорожнього нафтового бітуму марки БНД 70/100

Показник	Одиниці вимірювання	Значення
Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С	0,1 мм	78
Температура розм'якшення	°С	47,8
Зчеплюваність з поверхнею щебню	балів	3
Зчеплюваність з поверхнею скла	%	26,1

Досліджений вихідний та модифіковані бітуми аналізували відповідно до стандартизованих методик нормативних документів, а саме:

- пенетрація за температури 25 °С [10];
- температура розм'якшення [11];
- зчеплюваність з поверхнею скла [12];
- зчеплюваність з поверхнею щебню [13];
- дуктильність за температури 25 °С [14].

Результати досліджень

На рис. 3 зображено скляні пластини з бітумом та бітумом, модифікованим адгезійною добавкою А1 після випробувань. Як видно з рис. 3 та табл.2 оптимальний вміст добавки становить 0,4 % мас., при ньому зчеплюваність з поверхню скла становить 95,1 %. Згідно з нормативними даними [15] адгезія повинна становити не менше 75 %. Близьким до цього є значення зчеплюваності з вмістом А1 – 0,2 % мас., а саме 74,3 %.

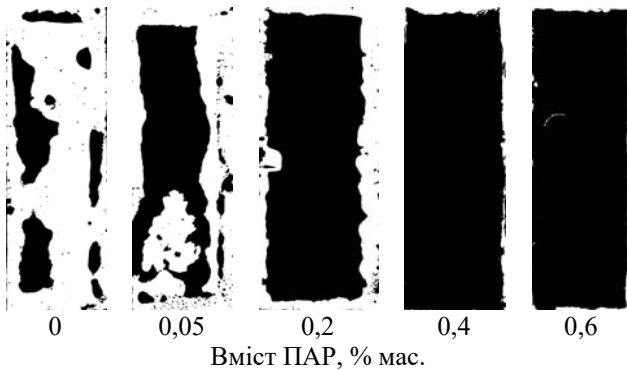


Рис. 3 Скляні пластини з бітумом, модифікованим А1 після випробувань

Таблиця 2 – Значення зчеплюваності з поверхню скла за різного вмісту ПАР

Вміст ПАР, % мас.	0	0,05	0,2	0,4	0,6
Зчеплюваність, %	26,1	47,4	74,3	95,1	96,9

На рис. 4 подано зчеплюваності з поверхнями скла в залежності від вмісту ПАР у бітумі. Найкращий показник зчеплюваності проявляє добавка А1, вміст поліаміну в якій становить 40 % мас. Водночас добавка А2 (вміст поліаміну 20 % мас.) показує не менш хороші результати. При додаванні добавки у кількості 0,4 % мас. відсоток зчеплюваності бітумної плівки з скляними пластинами складає 85,1 %, що відповідає вимогам встановленим СОУ 45.2-00018112-067:2011 [15].

Також можна зробити висновок про високу ефективність добавки А1, адже за її вмісту у в'язучому всього 0,05 % мас. адгезія зростає з 26,1 до 47,4 %.

Зчеплюваність зі щебнем зображено на рис. 5, згідно з яким відмінну адгезію до щебню проявляє бітум, модифікований всіма трьома добавками (А1, А2 і А3) при вмісті в ньому ПАР 0,6 % мас. Оптимальними для використання у модифікуванні є добавки А1 та А2, які забезпечують зчеплюваність зі щебнем у 5 балів, за вмісту добавки 0,4 % мас.

За результатами адгезії з мінеральними матеріалами вважаємо оптимальним вміст добавки у в'язучому 0,4 % мас. Основні фізико-механічні показники бітуму та бітуму модифікованого подано у табл. 3. Виходячи з даних наведених у цій таблиці бачимо, що дані адгезійні добавки практично не впливають на пенетрацію та температуру

розм'якшеності. Водночас, зменшення дуктильності при додаванні добавок може бути наслідком змін у структурі бітуму або його реологічних властивостях, що призводить до зменшення його гнучкості.

Таблиця 3 – Фізико-механічні показники вихідного бітуму та бітуму, модифікованого ПАР

Показник	БНД 70/100 без добавки	БНД 70/100+А1	БНД 70/100+А2	БНД 70/100+А3
Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С, 0,1 мм	78	93	92	89
Температура розм'якшення, °С	47,8	44,0	46,4	46,6
Дуктильність за температури 25 °С, см	>150	132	139	141

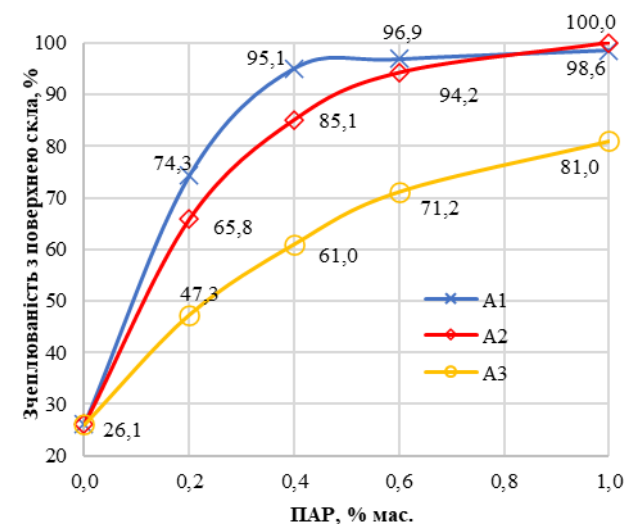


Рис. 4 Зчеплюваність з поверхню скла в залежності від вмісту ПАР

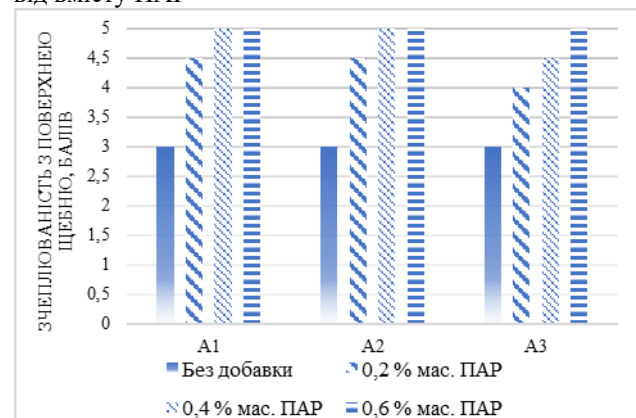


Рис. 5 Зчеплюваність з поверхню щебню в залежності від вмісту ПАР

Також, варто відзначити, що значення зчеплюваності з поверхню щебню не завжди

співвідносяться із значеннями зчеплюваності із поверхнею скла через різні фізико-хімічні властивості цих матеріалів (наприклад поверхнева структура, хімічний склад та гідрофобність поверхні).

Одержані добавки по значення їх зчеплюваності з мінеральними матеріалами відповідають адгезійним добавкам на основі ПАР згідно ДСТУ 9187:2022 [16].

Висновки

Проведено модифікування нафтового дорожнього окисненого бітуму БНД 70/100 адгезійними добавками аміного типу (А1, А2 та А3, з вмістом поліаміну 40, 20 та 10 % відповідно) одержаними на основі відновлюваної сировини, а саме ріпакової олії.

На основі експериментальних даних встановлено, що оптимальний вміст кожної з добавок за показником зчеплюваності зі щебнем становить 0,4 %. Адгезія А1, А2 та А3 становить 5; 5; 4,5 балів відповідно і ці значення відповідають вимогам до бітуму, модифікованого адгезійними добавками.

При вмісті у в'язучому 0,4 % мас. зчеплюваність бітумної плівки з поверхнею скла добавки А1 складає – 95,1 %, А2 – 85,1 %. Добавка А1 за вмісту у бітумі у кількості всього 0,05 % мас. покращує адгезію з 26,1 до 47,4 %. Це свідчить про її високу ефективність навіть за незначного вмісту у в'язучому.

Список літератури

- Rossi C. O., Caputo P., Baldino N., Lupi F. R., Miriello D., & Angelico R. Effects of adhesion promoters on the contact angle of bitumen-aggregate interface. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2016. Т. 70. Р. 297–303.
- Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., & Oliviero Rossi C. Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances. *Appl. Sci.* 2019. №9(4). Р. 742. <https://doi.org/10.3390/app9040742>
- Pstrowska K., Gunka V., Sidun I., Demchuk Y., Vytrykush N., Kułazyński M., Bratychak M. Adhesion in Bitumen/Aggregate System: Adhesion Mechanism and Test Methods. *Coatings* 2022. 12, P. 1934. <https://doi.org/10.3390/coatings12121934>
- Пиріг Я. І.; Галкін А. В. Особливості впливу адгезійних добавок на бітуми різного структурно-реологічного типу. *Сучасні технології та методи розрахунків у будівництві*, 2022. 18, С. 89-97.
- 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.
- Вирожемський В. К., Кіщинський С. В., Копинець І. В., Соколова О. Б., Гудима І. В., & Юнак А. Л. Вплив технологічних температур на зчеплюваність бітумів, модифікованих адгезійними добавками, з мінеральним матеріалом. *Автошляховик України*, 2018, 2. С. 49–57.
- Пиріг Я., Галкін А., Новаковська В., & Павло Р. Вплив добавок Iterlene на властивості в'язких бітумів. *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету*, 2022. 96. С. 131–131.
- Старчевський В.Л., Гринчук Ю.М., Маціпура П.А. Адгезійні властивості бітуму, модифікованого епоксидом рослинного походження у присутності ініціаторів. *Науковий вісник НЛТУ України*, 2021. Т. 31, № 3. С. 85–88.
- Starchevskyy V., Hrynychuk Y., Matcipura P., & Reutskyy V. V. INFLUENCE OF INITIATORS ON THE ADHESION PROPERTIES OF BITUMEN MODIFIED BY NATURAL ORIGIN EPOXIDE. *Chemistry & Chemical Technology*. 2021, Vol. 15. No 1. P. 142–147.
- ДСТУ EN 1426:2018. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації) (EN 1426:2015, IDT), 2018.
- ДСТУ EN 1427:2018. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі (EN 1427:2015, IDT), 2018.
- ДСТУ 9169:2021 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення зчеплюваності з мінеральним матеріалом, 2021.
- ДСТУ 8787:2018. Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення зчеплюваності зі щебнем, 2018.
- ДСТУ 8825:2019. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення розтяжності, 2019.
- СОУ 45.2-00018112-067:2011 Будівельні матеріали. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови. Зміна № 1, 2011.
- ДСТУ 9187:2022 Добавки на основі поверхнево-активних речовин для дорожніх бітумів. Технічні умови, 2022.

References (transliterated)

- Rossi C. O., Caputo P., Baldino N., Lupi F. R., Miriello D., & Angelico R. Effects of adhesion promoters on the contact angle of bitumen-aggregate interface. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2016. Т. 70. Р. 297–303.
- Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., & Oliviero Rossi C. Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances. *Appl. Sci.* 2019. №9(4). Р. 742. <https://doi.org/10.3390/app9040742>
- Pstrowska K., Gunka V., Sidun I., Demchuk Y., Vytrykush N., Kułazyński M., Bratychak M. Adhesion in Bitumen/Aggregate System: Adhesion Mechanism and Test Methods. *Coatings* 2022. 12, P. 1934. <https://doi.org/10.3390/coatings12121934>

4. Pyrih Ya. I.; Halkin A. V. Osoblyvosti vplyvu adheziinykh dobavok na bitumy riznoho strukturno-reolohichnoho typu. Suchasni tekhnologii ta metody rozrakhunkiv u budivnytstvi, 2022. 18. P. 89–97.
5. Zhdaniuk V. K., Shurupova A. A. Porivnialni doslidzhennia vplyvu poverkhnevo-aktyvnykh rehovyn na pokaznyk zcheplennia bitymiv z mineralnoiu poverkhneiu. Naukovi notatky, 2014. No 45. P. 188–192.
6. Virozhemskiy V. K., Kishchynskiy S. V., Kopynets I. V., Sokolova O. B., Hudyma I. V., & Yunak A. L. Vplyv tekhnolohichnykh temperatur na zcheplyvanist bitymiv, modyfikovanykh adheziinymy dobavkamy, z mineralnym materialom. Avtoshlyakhovyk Ukrainy, 2018, 2. P. 49–57.
7. Pyrih Ya., Halkin A., Novakivska V., Pavlo R. Vplyv dobavok Iterlene na vlastyvoli v'yazkykh bitymiv. Visnyk Kharkivskoho natsionalnoho avtomobilno-dorozhnoho universytetu, 2022. 96. P. 131-131.
8. Starchevskiy V. L., Hrynychuk Yu. M., Matsipura P. A. Adheziini vlastyvoli bitumu, modyfikovanoho epoksydom roslynnoho pokhodzhennia u prysutnosti initsiatoriv. Naukovyi visnyk NLTU Ukrainy, 2021. T. 31, No 3. P. 85-88.
9. Starchevskyy V., Hrynychuk Y., Matsipura P., & Reutskyy V. V. INFLUENCE OF INITIATORS ON THE ADHESION PROPERTIES OF BITUMEN MODIFIED BY NATURAL ORIGIN EPOXIDE. Chemistry & Chemical Technology. 2021, Vol. 15. No 1. P. 142–147.
10. DSTU EN 1426:2018. Bitym ta bitymni v'yazuchi. Vyznachennia hlybyny proniknosti holky (penetrazhii) (EN 1426:2015, IDT), 2018.
11. DSTU EN 1427:2018. Bitym ta bitymni v'yazuchi. Vyznachennia temperatury rozmyakshennosti za metodom kiltsia i kuli (EN 1427:2015, IDT), 2018.
12. DSTU 9169:2021. Bitym ta bitymni v'yazuchi. Vyznachennia zcheplyvanosti z mineralnym materialom, 2021.
13. DSTU 8787:2018. Bitym ta bitymni v'yazuchi. Metod vyznachennia zcheplyvanosti zi shchebenem, 2018.
14. DSTU 8825:2019. Bitum ta bitumni viazhuchi. Vyznachennia roztiashnosti, 2019.
15. SOU 45.2-00018112-067:2011. Budivelni materialy. Bitymy dorozhni v'yazki, modyfikovani dobavkamy adheziinymy. Tekhnichni umovy. Zmina № 1, 2011.
16. DSTU 9187:2022. Dobavky na osnovi poverkhnevo-aktyvnykh rehovyn dlia dorozhnykh bitymiv. Tekhnichni umovy, 2022.

Подяка

Дана робота виконана в рамках реалізації проекту «Інноваційні комплексні підходи для відновлення транспортних споруд» від Національного фонду досліджень України (грант № 2023.05/0026).

Відомості про авторів /About authors

Поляк Ольга Євгенівна (Poliak Olha) – аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2100-9122>; e-mail: olha.y.poliak@lpnu.ua.

Гунька Володимир Мирославович (Gunka Volodymyr) – доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3480-0693>; e-mail: volodymyr.m.hunka@lpnu.ua.