



В. Л. Старчевський, Ю. М. Гринчук, П. А. Маціпура

Національного університету "Львівська політехніка", Львів, Україна

АДГЕЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ БІТУМУ, МОДИФІКОВАНОГО ЕПОКСИДОМ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ У ПРИСУТНОСТІ ІНІЦІАТОРІВ

Модифікація бітумних в'язучих епоксидними сполуками є ефективною технологією для зміни якісних властивостей дорожніх бітумів, яка дає змогу отримувати якісні, довговічні дорожні конструкції. Проте фізико-механічні властивості модифікувальних епоксидних систем недостатньо вивчено. Проте використання нафтової сировини для виробництва епоксидних смол є досить дороговартісним і не екологічним. Тому в цій роботі запропоновано використовувати для приготування епоксидасфальтів епоксидні сполуки на підставі рослинного походження, зокрема ріпакової олії, для модифікації дорожніх бітумів. Такі епоксиди досить дешеві у виробництві, доступні, екологічні і виготовляють їх з поновлюваної сировини, яку в достатній кількості продукує Україна. Нам вдалося підвищити якісні властивості дорожнього бітуму за допомогою модифікації дорожнього бітуму епоксидом ріпакової олії. Досліджено вплив модифікатора епоксиду ріпакової олії (BERO) на фізико-механічні властивості модифікованого бітуму різними способами для підтвердження позитивного впливу добавки на зчеплювальні властивості бітуму. Вивчено адгезійні властивості модифікованого бітуму до скла та каменю, а також схильність бітумів до відшарування від щабену впродовж тривалого періоду часу (rolling bottle test). Досліджено ефективність BERO після прогрівання бітуму. Також вивчено зчеплювальні властивості бітуму, модифікованого BERO, залежно від типу затверджувача: адипінової кислоти (AA), малеїнового ангідриду (MA) та поліетиленполіаміну (PEPA). Кращі зчеплювальні властивості з мінеральними матеріалами показав бітум, модифікований композицією BERO+PEPA. Композиції BERO+AA та BERO+MA показали практично однакові результати. Під час досліджень встановлено, що використання AA, MA чи PEPA як ініціатора дає змогу покращувати технологічні параметри процесу модифікування нафтових бітумів. Адгезійні властивості модифікованого бітуму було підтверджено різними сучасними методами аналізу.

Ключові слова: адгезія; адипінова кислота; малеїновий ангідрид; поліетиленполіамін; епоксид ріпакової олії; нафтовий бітум.

Вступ

З усіх чинників руйнування дорожнього покриття можна виділити декілька основних, зокрема: постійне збільшення обсягу перевезень; збільшення маси транспортних засобів; вплив погоди, наслідком чого є аварії; швидке зношування автомобілів; втрата часу; здрожчання перевезень; надмірне споживання палива і негативні наслідки для екології.

Традиційний немодифікований асфальтобетон не може забезпечити фізико-механічні властивості покриття, необхідні для їх довговічної експлуатації [2, 5, 6, 7, 13, 16]. Властивості бітуму, як компонента асфальтобетону, є найчутливішими до впливу перерахованих вище чинників. Зокрема, слабка адгезія до кам'яних матеріалів, що використовують у дорожньому будівництві, спричиняє утворення дорожніх сколів, тріщин, вибоїн,

зниження водостійкості, морозостійкості, а отже, зменшує довговічність асфальтобетону [1, 8, 9, 12, 15].

Для вирішення цих проблем використовують добавки, що забезпечують повний та водонепроникний зв'язок між бітумом і кам'яним матеріалом.

Об'єкт дослідження – модифікування нафтових бітумів.

Предмет дослідження – технологія отримання бітумів, модифікованих епоксидом ріпакової олії в присутності ініціаторів, що дасть змогу отримати модифіковані бітуми високої якості та асфальтобетонів на їх основі для облаштування автомобільних доріг.

Мета роботи – удосконалити технологію модифікування нафтових бітумів епоксидом ріпакової олії шляхом інтенсифікації процесу додаванням затверджувачів і дослідження впливу цієї композиції на фізико-механічні властивості бітумів.

Інформація про авторів:

Старчевський Володимир Людвікович, д-р техн. наук, професор, кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії.

Email: vstarchevskyy@gmail.com

Гринчук Юрій Миколайович, канд. техн. наук, доцент, кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії.

Email: yurii.m.hrynchuk@lpnu.ua; <https://orcid.org/0000-0001-9023-5900>

Маціпура Павло Анатолійович, аспірант, кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії. Email: paulmats777@gmail.com

Цитування за ДСТУ: 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.

Citation APA: Starchevskyy, V. L., Hrynchuk, Yu. M., & Matcipura, P. A. (2021). Adhesion properties of bitumen modified with plant origin epoxy in the presence of initiators. *Scientific Bulletin of UNFU*, 31(3), 85–88. <https://doi.org/10.36930/40310313>

Для досягнення зазначеної мети визначено такі основні завдання дослідження:

- 1) дослідити процес отримання модифікованих бітумів BERO з використанням різних ініціаторів для порівняння;
- 2) вивчити вплив ініціаторів на фізико-механічні властивості отриманих модифікованих бітумів;
- 3) дослідити ефективність використання BERO як модифікатора дорожніх бітумів для підвищення адгезійних властивостей.

Наукова новизна отриманих результатів дослідження – вперше теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено вплив композиції BERO на фізико-механічні властивості нафтових бітумів. Вивчено вплив модифікувальної добавки BERO на якісні характеристики бітуму, зокрема адгезійні.

Практична значущість результатів дослідження – удосконалено спосіб отримання модифікованих бітумів епоксидованою ріпаковою олією додаванням ініціаторів до складу бітум-полімерної композиції, що дало змогу значно скоротити час модифікації, кількість модифікатора і температуру процесу.

Визначено оптимальні умови та спосіб модифікування дорожніх бітумів епоксидом ріпакової олії в присутності ініціаторів. Встановлено, що додавання BERO в бітуми в кількості 1-3 % мас. покращує експлуатаційні характеристики бітумів. Зокрема, адгезія зростає у 2-3 рази, температура розм'якшеності є практично однаковою для немодифікованого бітуму, пенетрація знижується на ~10-15 %.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Як показують дослідження [10, 11, 16, 17], епоксидна смола здатна покращити властивості асфальтового в'язучого. Проте сучасні епоксидні смоли, виготовлені на підставі нафтової сировини, є досить дорогими і не екологічними. Перспективним є використання епоксидних сполук рослинного походження, зокрема ріпакової олії, для модифікації дорожніх бітумів. Такі епоксидні сполуки є дешевими у виробництві, доступними, екологічними і виготовляють їх з поновлюваної сировини, яку до того ж вирощує в достатній кількості Україна. Запропоновано здійснювати модифікацію бітумів епоксидом ріпакової олії в композиції з ініціаторами (затверджувачами) для інтенсифікації процесу модифікації (BERO).

Дослідження спрямовані на розроблення моделі, здатної прогнозувати поведінку модифікованих бітумів BERO в різних умовах та способи інтенсифікації цього процесу. Важливо зрозуміти механізм модифікації та затвердіння і як він впливає на фізико-механічні властивості епоксидних бітумних систем, зокрема вплив BERO на адгезійні властивості модифікованого бітуму.

Ефективність BERO, як модифікатора бітумів, було встановлено у попередніх дослідженнях [8, 9, 13]. Для підтвердження позитивного впливу BERO на адгезійні властивості модифікованого бітуму, порівнювали основні характеристики вихідного бітуму та бітуму, модифікованого BERO.

Матеріали та методи дослідження. Для досліджень, як вихідні матеріали, використовували бітум нафтовий дорожній марки БНД 70/100 і бітум, модифікований епоксидом ріпакової олії, що дасть змогу показати різницю між властивостями модифікованого бітуму з використанням добавки і без неї. Як ініціатори ви-

користали адипінову кислоту, малеїновий ангідрид та поліетиленполіамін. Основні характеристики вихідного та модифікованого окисненого бітуму марки БНД 70/100 бітумів наведено в табл. 1.

Умови отримання бітум-полімерної композиції було досліджено в попередніх [13] публікаціях і наведено у табл. 2. Для вивчення адгезійних властивостей модифікованих нафтових залишків зі щебенем використали щебінь із природного каменю, відібраний на ТОВ "Новоград-Волинський каменедробильний завод". Елементний та оксидний склад кам'яного матеріалу наведено в табл. 3 і 4.

Табл. 1. Характеристики вихідного бітуму та бітуму, модифікованого BERO

Бітум	Пенетрація за 25°C, м · 10 ⁻⁴ , 0,1 мм	Температура розм'якшення, °C	Адгезія до:	
			скла, %	каменю, бал
БНД 70/100	71	46	36,3	2,5
БНД 70/100+BERO+AA	73	47	92,4	4,0
БНД 70/100+BERO+MA	62	49	61,3	4,0
БНД 70/100+BERO+PEPA	67	47	97,2	5,0

Табл. 2. Умови модифікування бітумів

Параметр	Значення
Температура модифікування, °C	160
Тривалість модифікування, хв.	60
Кількість модифікатора, % мас.	1,0

Табл. 3. Елементний склад щебеню ТОВ "Новоград-Волинський каменедробильний завод"

Атомний номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація, %
13	Al	K	295851	6,07
14	Si	K	3000151	25,45
19	K	K	71229	15,40
20	Ca	K	14977	2,73
22	Ti	K	11603	0,77
25	Mn	K	6370	0,10
26	Fe	K	672667	7,08
30	Zn	K	8806	0,03
31	Ga	K	5401	0,01
38	Sr	K	59667	0,03
40	Zr	K	100842	0,05
82	Pb	L	7643	0,01

Табл. 4. Оксидний склад щебеню ТОВ "Новоград-Волинський каменедробильний завод"

Атомний номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація, %
13	Al2O3	K	295851	11,47
14	SiO2	K	3000151	54,45
19	K2O	K	71229	18,55
20	CaO	K	14977	3,82
22	TiO2	K	11603	1,28
25	MnO	K	6370	0,13
26	Fe2O3	K	672667	10,12
30	ZnO	K	8806	0,04
31	Ga2O3	K	5401	0,02
38	SrO	K	59667	0,04
40	ZrO2	K	100842	0,06
82	PbO	L	7643	0,02

Результати дослідження та їх обговорення

З табл. 1 видно, що в разі додавання 1 % мас. на вихідний бітум BERO+AA, температура розм'якшеності

зростає на 1 °С (від 46 до 47 °С), penetрація зростає на 2 пункти (від 71 до 73 м·10⁻⁴). У разі додавання 1 % мас. на вихідний бітум композиції BERO+MA, температура розм'якшеності зростає на 3 °С (від 46 до 49 °С), penetрація зменшується на 9 пунктів (від 71 до 62 м·10⁻⁴). Також з додаванням 1 % мас. на вихідний бітум BERO+PEPA, температура розм'якшеності зростає на 1 °С (від 46 до 47 °С), penetрація зменшується на 4 пункти (від 71 до 67 м·10⁻⁴). Проте додавання BERO дає змогу значно підвищити адгезію нафтового бітуму з поверхнею скла та щебеню. На рис. 1 наведено фото дослідження адгезійних властивостей до скла і каменю відповідно.

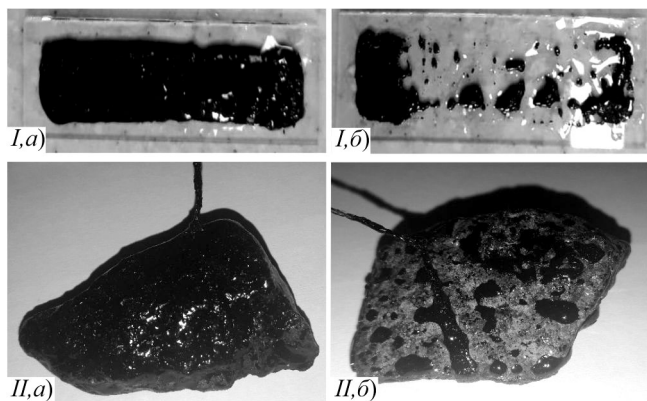


Рис. 1. Фото зчеплюваності зразків бітуму: I) зі склом, II) з каменем; а) модифікований, б) не модифікований

Оскільки бітуми зазвичай використовують у гарячому вигляді, потрібно також дослідити ефективність BERO після прогрівання бітуму. Прогрівання бітуму про-

водили згідно з методикою [3]. Результати цих досліджень наведено в табл. 5. Адгезія бітуму з поверхнею щебеню залишилась без змін (див. табл. 5), тоді як з поверхнею скла дещо збільшилась, для немодифікованого та модифікованого бітумів порівняно з бітумами до прогрівання (див. табл. 1). Це може бути пов'язано зі зниженням penetрації бітумів чи особливістю методів аналізу, та, можливо, кращою взаємодією BERO з бітумом в часі внаслідок прогрівання.

Для підтвердження адгезійних властивостей модифікованого бітуму епоксидом ріпакової олії в композиції із затверджувачами, визначено схильність бітумів до відшарування від заповнювача (щебеню) впродовж тривалого періоду часу (англ. *Rolling Bottle Test*). Випробування здійснювали згідно з методикою [4]. Результати випробування зображено на рис. 2.

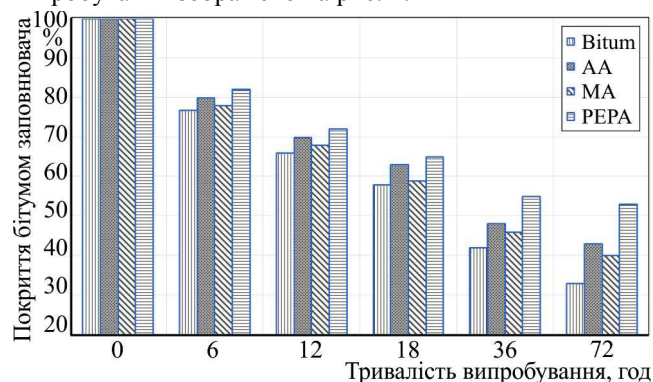


Рис. 2. Результати зчеплюваності бітуму до щебеню на схильність в'язучого до відшарування впродовж тривалого періоду часу

Табл. 5. Фізико-механічні показники бітумів після прогрівання

Показник	Бітум				Вимоги до БНДА 60/90 [14]
	БНД 70/100	БНД 70/100+BERO+AA	БНД 70/100+BERO+MA	БНД 70/100+BERO+PEPA	
Зміна маси після прогрівання, %	0,5	0,5	0,5	0,5	не нормується
Залишкова penetрація після прогрівання, %	69	71	61	66	не нормується
Зміна температури розм'якшеності після прогрівання, °С	+1	+1	+2	+1	не нормується
Адгезія до каменю, бали	3	4	4	5	≥ 4
Адгезія до скла, %	36,5	92,6	62,3	98,4	≥ 65

З результатів на рис. 2 видно, що ступінь покриття бітумом щебеню, у складі якого є 1 % мас. BERO, впродовж 6 год, становить 80-82 % залежно від затверджувача, а бітуму БНД 70/100 покриття в'язучого – 76 %, ступінь покриття бітуму, модифікованого BERO, впродовж 72 год – 40-53 % залежно від затверджувача, а бітуму БНД 70/100 покриття в'язучого – 33 %. Це свідчить про те, що бітумна композиція з BERO є менш схильною до відшарування, тобто володіє більшою міцністю зчеплюваності в'язучого з заповнювачем (щебенем) порівняно з вихідним бітумом БНД 70/100.

Якщо аналізувати зчеплювальні властивості бітуму, модифікованого BERO зі затверджувачами, то кращі зчеплювальні властивості з мінеральними матеріалами показав бітум, модифікований композицією BERO+PEPA. Композиції BERO+AA та BERO+MA показали практично однакові результати.

Наведені вище результати показують, що бітум-полімерна суміш з BERO володіє кращими зчеплювальними властивостями з мінеральними матеріалами.

Висновки

Удосконалено технологію модифікування нафтових бітумів епоксидом ріпакової олії. Для інтенсифікації процесу модифікування використано затверджувачі та вивчено вплив такої композиції на фізико-механічні властивості бітумів, зокрема адгезійні.

Встановлено, що додавання BERO в бітуми в кількості 1-3 % мас. покращує експлуатаційні характеристики бітумів. Зокрема, адгезія зростає у 2-3 рази температура розм'якшеності є практично однаковою для немодифікованого бітуму, penetрація знижується на ~10-15 %.

Використання AA, MA чи PEPA як ініціатора дає змогу покращити технологічні параметри процесу модифікування нафтових бітумів.

Адгезійні властивості модифікованого бітуму підтверджено різними сучасними методами аналізу.

References

- Demchuk, Yuriy, Gunka, Volodymyr, Pyshyev, Serhiy, Sidun, Iurii, Hrynchuk, Yurii, Kucinska-Lipka, Justyna, & Bratychak, Mic-

- hael. (2020). *Chemistry & Chemical Technology*, 14(2), 251–256. <https://doi.org/10.23939/chcht14.02>
2. Demchuk, Yuriy, Sidun, Iurii, Gunka, Volodymyr, Pyshyev, Serhiy, & Solodkyy, Serhiy. (2018). Effect of Phenol-Cresol-Formaldehyde Resin on Adhesive and Physico-Mechanical Properties of Road Bitumen. *Chemistry & Chemical Technology*, 12(4), 456–461. <https://doi.org/10.23939/chcht12.04.456>
 3. DSTU EN 12607-2:2019. (Valid state of: 2019-03-22). (2019). Bitum ta bitumni viazhuchi. *Vyznachennia oporu do tverdinnia pid vplyvom tepla ta povitria*. Chastyna 2. Metod TFOT. Kyiv: Derzhstandart Ukrainy. (Natsionalnyi standart Ukrainy). [In Ukrainian].
 4. DSTU EN 12697-11:2018. (Valid state of: 2018-11-08). (2018). Bitumomineralni sumishi. *Metody vyprovuvannia hariachykh asfaltobetonnykh sumishei*. Chastyna 11. Vyznachennia zchepliuvanosti mizh zapovniuvachem i bitumom. Kyiv: Derzhstandart Ukrainy, (Natsionalnyi standart Ukrainy). [In Ukrainian].
 5. Gunka, V., Demchuk, Yu., Pyshyev, S., et. al. (2018). The selection of raw materials for the production of road bitumen modified by phenol-cresol-formaldehyde resins. *Petroleum and Coal*, 60(6), 1199–1206.
 6. Gunka, V., Sidun, I., Solodkyy, S., Vytrykush, N., & Blikharskyy, Z., Koszelnik, P., Mesaros, P. (Eds.). (2019). Hot Asphalt Concrete with Application of Formaldehyde Modified Bitumen. Proceedings of CEE 2019. *Lecture Notes in Civil Engineering*, 47. Springer, Cham.
 7. Haiyan, Yin, Yuge, Zhang, Yifan, Sun, Wei, Xu, Dier, Yu, & Hongfeng, Xie. (2015). Performance of hot mix epoxy asphalt binder and its concrete. *Materials and Structures*. *Nanjing*, 48(11), 3825–3835. <https://doi.org/10.1617/S11527-014-0442-0>
 8. Hrynychuk, Y., Sidun, I., Gunka, V., Prysiazhnyi, Y., Reutsky, V., & Mosiuk, M. (2019). Epoxide of rapeseed oil-modifier for bitumen and asphalt concrete. *Petroleum & Coal*, 61(4), 836–842.
 9. Hrynychuk, Yurii, Sidun, Iurii, Gunka, Volodymyr, Reutsky, Volodymyr, Koval, Iryna, Matcipura, Pavlo, & Mosiuk, Mykola. (2020). Possibility Improvement Technology of Modification Road Bitumen by the Green 3 Epoxy Rapeseed Oil on the Basis of Renewable Raw Material. *Petroleum & Coal*, 62(4), 836–842.
 10. Kang, Y., Chen, Z. M., Jiao, Z., & Huang, W. (2010). Rubberlike Thermosetting Epoxy Asphalt Composites Exhibiting Typical Yielding Behaviors. *J. Appl. Polym. Sci.*, 116(3), 1678–1685. <https://doi.org/10.1002/app.31563>
 11. Pan, L., Wang, Y. T., Wang, C. S., Wang, Z. L., & Xie, H. F. (2011). Characterization of Thermosetting Epoxy Modified Asphalt Adhesives. *Thermosetting Resin*, 26(4), 33–37.
 12. Pyshyev, S., Grytsenko, Y., Solodkyy, S., Sidun, I., & Vollis, O. (2015). Using bitumen emulsions based on oxidized, distillation and modified oxidized bitumens for slurry seal production. *Chem Chem Technol*, 9(3), 359–366. <https://doi.org/10.23939/chcht09.03.359>
 13. Starchevskyy, V., Hrynychuk, Y., Matcipura, P., Reutsky, 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>
 14. Tekhnichni umovy: SOU 45.2-00018112-067:2011. (Valid state of: 2011-07-19). (2011). *Bitumy dorozhni viazki, modyfikovani dobavkamy adheziynymi*. Kyiv: Derzhstandart Ukrainy, (Natsionalnyi standart Ukrainy), 17 p. [In Ukrainian].
 15. Wei, J., & Zhang, Y. (2012). Study on the Curing Process of Epoxy Asphalt. *Journal of Testing and Evaluation*, 40(7), 1169–1176. <https://doi.org/10.1520/JTE20120136>
 16. Xinxing, Zhou, Shaopeng, Wu, Gang, Liu, & Pan, Pan. (2016). Molecular simulations and experimental evaluation on the curing of epoxy bitumen. *Materials and Structures*. *Nanjing*, 49(1–2), 241–247. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0491-4>
 17. Yu, L. (2015). Application of Epoxy Asphalt to Adhesive Layer for Deck of Long-Span Steel Bridge. *Highway*, 3, 56–59.

V. L. Starchevskyy, Yu. M. Hrynychuk, P. A. Matcipura

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

ADHESION PROPERTIES OF BITUMEN MODIFIED WITH PLANT ORIGIN EPOXY IN THE PRESENCE OF INITIATORS

Modification of bituminous binders with epoxy compounds is an effective technology for changing the quality properties of road bitumens, which allows obtaining high-quality, durable road structures. However, the physical and mechanical properties of modifying epoxy systems are studied insufficiently. The use of crude oil for the production of epoxy resins is quite expensive and not environmentally friendly. Therefore, we propose to use epoxy compounds based on vegetable origin, in particular rapeseed oil, in order to prepare epoxy asphalts for the modification of road bitumens. Such epoxies are quite cheap to produce, affordable, environmentally friendly and made from renewable raw materials, which are produced in sufficient quantities in Ukraine. We managed to improve the quality properties of road bitumen by modifying road bitumen with rapeseed oil epoxide. The effect of the modifier epoxy rapeseed oil (BERO) on the physical and mechanical properties of the modified bitumen was studied by different methods for confirmation of the positive effect of the additive on bitumen adhesion properties. The adhesion properties of modified bitumen to glass and stone, as well as the tendency of bitumen to peel off gravel over a long period of time (rolling bottle test) were studied. The efficiency of BERO presence after bitumen heating was investigated. The adhesion properties of bitumen modified BERO depending on the type of hardener such as adipic acid (AA), maleic anhydride (MA) and polyethylene polyamine (PEPA) were analyzed. The best adhesion properties with mineral materials were shown by bitumen modified with the composition of BERO+PEPA. Compositions of BERO+AA and BERO+MA showed almost identical results. Studies have revealed that the use of AA, MA or PEPA as an initiator can improve the technological parameters of the process of petroleum bitumen modification. The adhesive properties of the modified bitumen are confirmed by various modern methods of analysis.

Keywords: adhesion; adipic acid; maleic anhydride; polyethylene polyamine; epoxidized rapeseed oil; petroleum bitumen.