

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ГУРІ ІСАЙЯ БОРБЕЙОНГ**

УДК 665.775+665.775.4+665.044.7 (043.5)

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ОДЕРЖАННЯ АДГЕЗІЙНОЇ ДОБАВКИ З РІДКИХ ПРОДУКТІВ**  
**КОКСУВАННЯ ВУГІЛЛЯ І МОДИФІКУВАННЯ НЕЮ**  
**ДОРОЖНІХ БІТУМІВ**

161 – хімічні технології та інженерія

16 – хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ / Гурі Ісайя Борбейонг /

Науковий керівник: Пиш'єв Сергій Вікторович, д.т.н., професор

Львів – 2022

## АНОТАЦІЯ

***Гурі Ісайя Борбейонг.* Одержання адгезійної добавки з рідких продуктів коксування вугілля і модифікування нею дорожніх бітумів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія. Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2022.

В дисертаційному дослідженні вирішено важливе науково-технічне завдання: одержано ефективну адгезійну добавку до дорожніх нафтових бітумів з рідких продуктів коксування вугілля (кумарон-інденової фракції (КІФ)).

Проаналізовано досвід вітчизняних і світових науковців та представників промисловості в застосуванні і розробленні нових різноманітних модифікаторів дорожніх бітумів. На основі огляду наукової та патентної літератури запропоновано напрямок проведення досліджень.

Опрацьовано сучасні й існуючі стандартні методики досліджень бітумів, їх модифікаторів та адгезійних додатків, асфальтобетонних сумішей. Визначено основні показники і склад сировини: широкої та вузької кумарон-інденових фракцій, які одержані на ПАТ «ЮЖКОКС» (м. Кам'янське, Україна); двох зразків бітумів марок БНД 70/100, відібраних на ПАТ «Укртатнафта» (м. Кремечук, Україна); щебеню гранітного (фр. 5-20 мм, фр. 20-40 мм), відібраного на ТОВ «Мокрянський кам'яний кар'єр №3» (м. Запоріжжя, Україна).

Для досягнення поставленої у роботі мети карбкатіонною коолігомеризацією з вузької КІФ (межі википання – 140-190 °С) за присутності карбазолу та каталізатора  $TiCl_4$  отримано кумарон-інден-карбазольну смолу (КІКС), яка при додаванні до дорожніх нафтових бітумів суттєво покращує їх адгезійні властивості.

Встановлено, що на якість КІКС та модифікованих нею бітумів суттєво впливають умови відгонки після синтезу смоли непрореагованої сировини. Для забезпечення числових значень якісних характеристик модифікованого бітуму

на рівні допустимих нормативними документами відділення непрореагованої сировини від продукту коолігомеризації необхідно здійснювати при 150 °С і 25 мм.рт.ст.

Встановлено, що змінними умовами (чинниками), за допомогою яких можна впливати на процес каталітичної коолігомеризації вузької КІФ та карбазолу і які визначають глибину перетворення сировини та якості цільових продуктів, є: кількість модифікуючого агента (карбазолу) в сировині, кількість каталізатора в реакційному середовищі, температура, тривалість. В ході синтезу КІКС, змінюючи значення досліджуваного чинника, при фіксованих інших були встановлені умови, в яких можна отримувати КІКС з необхідними характеристиками: вміст карбазолу в сировині - 10,0-20,0 % мас. на вихідні смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден); кількість каталізатора в реакційному середовищі - 6,6-7,9 % мас. на всі смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден, карбазол); температура – 70-130 °С; тривалість – 30-60 хв.

На основі проведених досліджень впливу чинників на перебіг коолігомеризації вузької КІФ та карбазолу розроблено адекватну експериментально-статистичну модель і на її основі знайдено оптимальні умови проведення цього процесу: вміст карбазолу в сировині – 19,50 % мас. на вихідні смолоутворюючі компоненти; кількість каталізатора в реакційному середовищі – 8,0 % мас. на всі смолоутворюючі; температура процесу – 115 °С; тривалість процесу – 46 хв. Здійснення процесу в таких умовах дає змогу одержати КІКС і надалі модифіковані нею бітуми, що відповідають вимогам СОУ 45.2-00018112-067:2011 «Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови».

Також досліджено кінетичні закономірності процесу одержання КІКС і показано, що при 70–130 °С та тривалості процесу 300–2400 секунд середнє значення енергії активації становить 21,16 кДж/моль.

Використовуючи модифікований кумарон-інден-карбазольною смолою бітум, приготовано асфальтобетонну суміш, відповідний їй асфальтобетон і

проаналізованого їх якість. Доведено, що модифікування дорожнього нафтового бітуму марки БНД 70/100 кумарон-інден-карбазольною смолою в кількості 1,0 % мас. покращує показники водонасичення та границі міцності при стиску за температури 20 °С, що свідчить про довший період використання і кращі експлуатаційні властивості модифікованого гарячого асфальтобетону, порівняно з немодифікованим.

На основі результатів досліджень була запропонована принципова технологічна схема одержання модифікованих КІКС бітумів і показана доцільність застосування останніх у дорожньому виробництві.

Ефективність розроблених процесів підтверджено патентом на корисну модель, актом випробування гарячого асфальтобетону, впровадженням в навчальний процес у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут».

**Ключові слова:** продукти коксування вугілля, інден, кумарон, карбазол, адгезійна добавка, дрожній бітум, модифікування.

## SUMMARY

***Guri Isaiah Borbeyiyong. Obtaining an adhesive promoter from liquid products of coal coking and bitumen modifying by it. – Qualifying scientific work on manuscript rights.***

The dissertation for the Doctor of Philosophy (PhD) degree on specialty 161 – chemical technology and engineering. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2022.

The dissertation study solved an essential scientific and technical task under the theme: an effective adhesive additive to road petroleum bitumen from liquid products of coal coking (coumarone-indene fraction (CIF)).

The experience of domestic and international scientists and industry representatives in the application and development of new and various road bitumen modifiers was analyzed. Based on the review of scientific and patent literature, the direction of research is proposed.

Modern and existing standard methods of research of bitumen, their modifiers, and adhesive applications, asphalt concrete mixtures have been developed. The main parameters and composition of the raw materials: wide and narrow coumarone-indene fractions, were obtained at PJSC «YUZHKOCS» (Kamyanske, Ukraine); two samples of BND 70/100 bitumen were selected at PJSC «Ukratnafta» (Kremenchuk, Ukraine) and granite crushed stone (fr. 5-20 mm, fr. 20-40 mm), selected at «Mokryansky stone quarry No. 3» LLC (Zaporizhia, Ukraine) were determined.

The goal of this work is achieved by co-oligomeric carbocation of a narrow CIF (boiling point of 140-190 °C) in the presence of carbazole and  $\text{TiCl}_4$  as a catalyst to obtain coumarone-indene-carbazole resin (CICR), which, when added to road petroleum bitumen, significantly improves their adhesive properties.

It was established that the quality of CICR and bitumen modified by it is significantly influenced by the conditions of distillation after synthesis of the resin of unreacted raw materials. The removal of unreacted raw materials from the co-oligomerized product must be carried out at 150 °C and 25 mm Hg in order to ensure

the numerical values of the qualitative characteristics of modified bitumen meet regulatory documents' requirements.

It was established that the variable conditions (factors) that can be used to influence the process of catalytic co-oligomerization of narrow CIF and carbazole and that determine the depth of transformation of raw materials and the quality of target products are: the amount of modifying agent (carbazole) in the raw material, the amount of catalyst in the reaction medium, temperature, duration. In the course of the synthesis of CICR, by changing the value of the studied factor with fixed others, conditions were established in which it is possible to obtain CICR with the necessary characteristics: the content of carbazole in the raw material is 10,0-20,0 % wt. Starting resin-forming components (styrene, coumarone, indene); the amount of catalyst in the reaction medium is 6,6-7,9 % wt on all resin-forming components (styrene, coumarone, indene, carbazole); temperature - 70-130 °C; duration – 30-60 minutes.

An adequate experimental-statistical model was developed based on the influence of factors on the course of co-oligomerization of narrow CIF and carbazole. Based on this experimental statistical model, optimal conditions for this process were found: the content of carbazole in the raw material is 19,50 % wt. On the initial resin-forming components, the amount of catalyst in the reaction medium is 8,0 % wt. On all resin-forming substances, the process temperature is 115 °C; the duration of the process is 46 minutes. Carrying out the process under such conditions makes it possible to obtain CICR and bitumen modified by it in the future, which meet the requirements of the standard organization of Ukraine SOU 45.2-00018112-067:2011 «Viscous road bitumens modified with adhesive additives Specifications».

The kinetic regularities of the process of obtaining CICR were also investigated, and it was shown that at 70-130 °C and the duration of the process 300-2400 seconds, the average value of the activation energy is 21,16 kJ/mol.

By using bitumen modified with coumarone-indene-carbazole resin, an asphalt concrete mixture and corresponding asphalt concrete were prepared, and their quality was analyzed. It has been proven that the modification of road petroleum bitumen

grade BND 70/100 with coumarone-indene-carbazole resin in the amount of 1,0 % wt improves the indicators of water saturation and compressive strength at a temperature of 20 °C, which indicates a longer period of use and better operational properties of modified hot asphalt concrete, compared to unmodified.

Based on the results of the research, a basic technological scheme for obtaining modified CICR bitumen was proposed, and the expediency of using the latter in road production was shown.

The effectiveness of the developed processes was confirmed by a utility model patent, a hot asphalt concrete test act, and its implementation in the educational process at the National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute».

**Keywords:** coal coking products, indene, coumarone, carbazole, adhesive additive, road bitumen, modification.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus та Web of Science)*

1. Effect of raw material composition on the properties of road asphalt modifier obtained from liquid coal coking products / Serhiy Pyshyev, Yurii Prysiazhnyi, **Guri Isaiah Borbeyiyong**, Taras Chervinsky, Marek Kułazyński, Yuriy Grytsenko // *Przemysł chemiczny*. – 2021. – Vol. 100, Issue 7. – P. 680 – 684. (*Scopus*). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні їх результатів.*
2. Preparation and Application of Coumarone-Indene-Carbazole Resin as a Modifier of Road Petroleum Bitumen. 1. Influence of Carbazole:Raw Materials Ratio / Yuriy Prysiazhnyi, **Guri Isaiah Borbeyiyong**, Serhiy Pyshyev // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2022. – Vol 16, Issue 2. – P. 284 – 294. (*Scopus*). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*

### *Статті у наукових фахових виданнях України*

3. Застосування рідких продуктів коксування вугілля для одержання модифікаторів дорожніх нафтових бітумів / Присяжний Ю.В., Пиш'єв С.В., **Гурі Ісайя Борбеййонг**, Корж Д.В., Гунька В.М., Червінський Т.І., Гриценко Ю.Б. // *Вуглехімічний журнал*. – 2020. – № 1. – С. 30 – 35. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
4. Визначення можливості отримання адгезійної добавки до дорожніх бітумів з рідких продуктів коксування вугілля з використанням карбазолу / Присяжний Ю.В. Пиш'єв С.В., **Гурі Ісайя Борбеййонг**, Червінський Т.І., Корчак Б.О. // *Вуглехімічний журнал*. – 2020. – № 6. – С. 27 – 35. *Особистий внесок здобувача полягає у виконанні експериментальних досліджень, обробленні результатів та їх математичному опрацюванні.*



5. Вплив температури на процес одержання кумарон-інден-карбазольного модифікатора дорожніх нафтових бітумів / Юрій Присяжний, **Гурі Ісайя Борбеййонг**, Сергій Пиш'єв, Діана Корж // Хімія, технологія речовин та їх застосування (СТАС). – 2022. – Вип. 5. – № 1. – С. 49 – 55. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*

### *Тези доповідей та матеріали конференцій*

6. Застосування промислових кумарон-інденових смол для модифікування дорожніх нафтових бітумів / **Гурі Ісайя Борбеййонг**, Юрій Присяжний, Богдан Корчак, Сергій Пиш'єв // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: X Міжнар. наук.-техн. конф., 18-23 травня 2020 р. : матеріали конф. – Львів, 2020. – С. 84–86. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*
7. Склад кумарон-інденової фракції, виділеної з рідких продуктів коксування вугілля / Ю.В. Присяжний, С.В. Пиш'єв, **Гурі Ісайя Борбеййонг**, Л.П. Банніков // Сучасні технології переробки паливних копалин: IV Міжнар. наук.-техн. конф., 15-16 квітня 2021 р. : матеріали конф. – Харків, 2021. – С. 25–29. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*
8. Some Aspects of the Process of Obtaining Coumarone-Indene-Carbazole Modifier for Wear-Resistant Bituminous Road Materials / **Guri Isaiah Borbeyiyong**, Yuriy Prysiaznyi, Serhiy Pyshyev, Yurii Lypko // Nanomaterials: Applications & Properties (NAP): 11th International Conference, 5-11 September 2021 : Conference materials. – Odessa, 2021. – P. 39. (*Scopus*). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*
9. Особливості процесу одержання кумарон-інден-карбазольної смоли як модифікатора дорожніх нафтових бітумів / **Гурі Ісайя Борбеййонг**, Ю.В. Присяжний, С.В. Пиш'єв // Сучасні технології переробки паливних копалин:

V Міжнар. наук.-техн. конф., 14-15 квітня 2022 р. : матеріали конф. – Харків, 2022. – С. 57–61. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*

10. Оптимальні умови відгонки непрореагованої сировини при одержанні кумарон-інден-карбазольної смоли / Гурі Ісайя Борбейонг, Юрій Присяжний, Сергій Пиш'єв // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: XI Міжнар. наук.-техн. конф., 16-20 травня 2022 р. : матеріали конф. – Львів, 2022. – С. 33–35. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*

#### ***Авторські свідоцтва, дипломи, патенти***

11. Гурі Ісайя Борбейонг. Патент на корисну модель №151857 Україна, МПК C08G 61/06 (2006.01). Спосіб одержання модифікатора дорожніх нафтових бітумів / Гурі Ісайя Борбейонг, Присяжний Ю.В., Пиш'єв С.В., Мірошніченко Д.В.; заявник і власник патенту НУ «Львівська політехніка».– № заявки u 2022 01518; заявка подана 06.05.2022; дата, з якої чинний 22.09.2022, Бюл. №38. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ .....	14
ВСТУП.....	16
РОЗДІЛ 1. ДОРОЖНІ НАФТОВІ БІТУМИ ТА ЇХ МОДИФІКАТОРИ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	22
1.1. Дорожні нафтові бітуми.....	22
1.1.1. Роль і місце дорожнього нафтового бітуму у будівництві автомобільних шляхів.....	22
1.1.2. Методи одержання дорожнього нафтового бітуму .....	26
1.1.3. Склад і структура дорожнього нафтового бітуму.....	28
1.1.4. Властивості дорожнього нафтового бітуму .....	31
1.1.5. Маркування дорожніх нафтових бітумів .....	34
1.1.6. Проблеми якості дорожніх нафтових бітумів, що ускладнюють їх застосування в дорожньому будівництві .....	40
1.2. Аналіз ринку модифікаторів і модифікованих бітумів.....	44
1.3. Модифікатори дорожніх нафтових бітумів .....	46
1.3.1. Методи модифікування дорожніх нафтових бітумів .....	47
1.3.2. Основні типи використовуваних модифікаторів дорожніх нафтових бітумів.....	47
1.3.3. Розширення спектру дієвих модифікаторів дорожніх нафтових бітумів ..	49
1.4. Висновки до огляду розділу .....	54
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА АНАЛІЗІВ.....	56
2.1. Характеристики вихідних речовин.....	56
2.2. Методики проведення експериментів .....	66
2.2.1. Синтез кумарон-інден-карбазольної смоли .....	67
2.2.2. Одержання модифікованих бітумів.....	68
2.2.3. Одержання асфальтобетонних сумішей.....	69
2.3. Методики аналізу вихідних речовин і продуктів .....	70

	12
2.3.1. Визначення фізико-технологічних показників .....	70
2.3.2. Спектральні дослідження.....	71
2.3.3. Хроматографічний аналіз .....	72
2.4. Методики проведення розрахунків .....	72
2.4.1. Розрахунок кількісних показників .....	72
2.4.2. Розрахунок фізико-технологічних показників.....	73
2.4.3. Розрахунок відтворюваності експериментів та показників адекватності експериментально-статистичної моделі .....	74
2.4.4. Розрахунок кінетичних параметрів процесу одержання КІКС.....	76
2.4.5. Розрахунок інтенсивності перемішування середовища при модифікуванні доржнього бітуму.....	77
РОЗДІЛ 3. ОДЕРЖАННЯ КУМАРОН-ІНДЕН-КАРБАЗОЛЬНОЇ СМОЛИ.....	78
3.1. Вибір базових умов одержання КІКС.....	78
3.1.1. Вибір сировини .....	79
3.1.2. Встановлення ефекту від додавання карбазолу до сировини .....	84
3.1.3. Вибір оптимальної температури відгонки непрореагованої сировини ....	89
3.1.4. Вибір каталізатора .....	98
3.2. Вплив чинників (змінних умов) на процес одержання КІКС, її кількість та якість.....	104
3.2.1. Вплив вмісту карбазолу в сировині .....	105
3.2.2. Вплив кількості каталізатора в реакційному середовищі .....	110
3.2.3. Вплив температури .....	117
3.2.4. Вплив тривалості .....	123
3.3. Оптимальні умови одержання КІКС.....	128
3.4. Кінетичні закономірності одержання КІКС.....	135
3.5. Характеристики і природа КІКС.....	142
3.6. Висновки до розділу.....	149
РОЗДІЛ 4. ВИКОРИСТАННЯ БІТУМІВ, МОДИФІКОВАНИХ КУМАРОН-ІНДЕН-КАРБАЗОЛЬНОЮ СМОЛОЮ В ДОРОЖНЬОМУ БУДІВНИЦТВІ...	151
4.1. Модифікування дорожнього нафтового бітуму КІКС .....	152

4.2. Отримання асфальтобетону з використанням дорожнього нафтового бітуму, модифікованого КІКС .....	155
4.3. Висновки до розділу.....	157
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ КУМАРОН-ІНДЕН-КАРБАЗОЛЬНОЇ СМОЛИ ТА МОДИФІКОВАНИХ НЕЮ БІТУМІВ.....	158
5.1. Матеріальний баланс одержання КІКС та модифікування нею бітуму....	158
5.2. Принципові технологічні схеми одержання КІКС та модифікованих нею бітумів.....	163
5.3. Оцінка економічної доцільності одержання КІКС та модифікування нею бітумів.....	168
5.4. Висновки до розділу.....	172
ВИСНОВКИ .....	174
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	176
ДОДАТОК А. Програма оптимізації .....	190
ДОДАТОК Б. Акт випробування гарячого асфальтобетону, виготовленого на основі бітумної композиції, модифікованої кумарон-інден-карбазольною смолою.....	193
ДОДАТОК В. Акт про впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес.....	194

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

### Скорочення

АБ	асфальтобетон, асфальтобетонна суміш
БА	бітум, модифікований адгезійними добавками
БД	бітум нафтовий дорожній в'язкий дистиляційний
БНД	бітум нафтовий дорожній окиснений
БМП	бітум, модифікований полімерами
ВКІФ	вужька кумарон-інденова фракція
ЕСМ	експериментально-статистична модель
КІКС	кумарон-інден-карбазольна смола
КІС	кумарон-інденова смола
ІП	індекс пенетрації
ІЧ	інфрачервоні спектри
НУ «ЛП»	Національний університет «Львівська політехніка»
ССО	складна структурна одиниця
СБС	стирен-бутадієн-стирен
ШКІФ	широка кумарон-інденова фракція
Фр.	фракція

### Символи і позначення

°C	градуси Цельсія
%	відсотки
TiCl <sub>4</sub>	тетрахлорид титану
AlCl <sub>3</sub>	алюміній хлорид
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	сульфатна кислота
X <sub>КІКС</sub>	вихід кумарон-інден-карбазольної смоли
m <sub>КІКС</sub>	маса кумарон-інден-карбазольної смоли

$m_{\text{фракц.}}$	маса фракції
$m_{\text{карб.}}$	маса карбазолу
$\Delta t$	інтервал пластичності
$t_{\text{розм.}}$	температура розм'якшення
$t_{\text{кр.}}$	температура крихкості
$\Pi_{25}$	пенетрація при 25 °С
$Y_{ij}$	спостережувані значення показників, отримані в експерименті
$Y_{ij}^{рез}$	значення функцій відклику, розраховані за рівняннями регресій
$\varepsilon_i$	середня відносна похибка апроксимації
$F_i$	критерій Фішера
$F_{F_i}$	критерій статистики
$R_i$	коефіцієнт детермінації
$S_{рез_i}^2$	дисперсія експериментальних функцій відклику
$S_{зал_i}^2$	залишкова дисперсія функцій відклику
$E_{ef}$	ефективна енергія активації
$k_{i\ ef}$	ефективна константа швидкості реакції

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Дорожній нафтовий бітум на даний час є основним в'язучим матеріалом, що використовується у будівництві автомобільних доріг. Попит на нього постійно зростає, що особливо добре можна спостерігати на прикладі України в останні 5-7 років.

Основним методом виробництва дорожнього нафтового бітуму є окиснення нафтових залишків киснем повітря. Окиснений дорожній нафтовий бітум характеризується, як правило, низькою адгезією до поверхні мінеральних матеріалів, схильний до процесів старіння, а також є чутливим до атмосферного і механічного впливу в складі асфальтобетону.

З іншого боку, дорожній бітум (незалежно від способу його одержання), який повністю би відповідав всім необхідним експлуатаційним характеристикам отримати практично неможливо. На даний час забезпечення необхідних властивостей бітуму досягається модифікуванням готових товарних бітумів різного роду додатками.

В Європейському Союзі частка модифікованих бітумів від загального об'єму використаного у дорожньому будівництві в'язучого протягом 2016-2020 років зросла з приблизно 18-20 % до 27-30 %. Очікується, що споживання модифікованого бітуму зросте не менше ніж на 4 % протягом 2022-2027 років.

Основними промисловими модифікуючими речовинами зараз є: поліетилен, поліпропілен, атактичний поліпропілен, стирол-бутадієн-стирол, різного роду аміни й амід.

Єдиним суттєвим недоліком практично всіх існуючих промислових модифікаторів є їх відносно висока вартість. Тому на даний час в науковій сфері, з подальшим впровадженням в промисловість, ведуться постійні дослідження, метою яких є пошук альтернативних дешевих сировинних ресурсів і способів створення модифікаторів дорожніх нафтових бітумів. В цьому напрямку особливої уваги заслуговують дослідження, щодо одержання модифікаторів дорожніх бітумів з нецільових продуктів термічної переробки вугілля, наприклад, кумарон-інденових смол (КІС). Сировиною для їх синтезу є



висококиплячі бензинові фракції, які виділяються з рідких продуктів коксування вугілля. Вже отримані в цьому напрямку результати свідчать про ефективність використання КІС як полімерного модифікатора дорожніх нафтових бітумів, який в комплексі з пластифікатором покращує теплостійкість бітумів та суттєво збільшує їх адгезію при цьому дозволяє залишити пластичні властивості в межах норми. Проте ця смола не може використовуватися як чиста адгезійна добавка, першочергово зважаючи на те, що промислові адгезійні добавки застосовуються в порівняно невеликих кількостях (0,1-2 % мас. на бітум), тоді як синтезовані кумарон-інденові смоли забезпечують необхідну адгезію дорожніх бітумів при їх кількості  $>5,0$  % мас. на бітум.

З огляду на це актуальними виглядають дослідження, скеровані на зміну структури кумарон-інденового модифікатора («модифікування модифікатора») з метою покращення його впливу на адгезійні властивості дорожніх бітумів.

**Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами, грантами.** Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка», а саме: «Розроблення основ процесів переробки горючих копалин, одержання та застосування моторних палив, мастильних матеріалів, мономерів, полімерів, смол, в'язучих і поверхнево-активних речовин з вуглеводневої сировини».

**Мета і завдання дослідження.**

*Метою дисертаційної роботи* є розроблення наукових основ технології одержання адгезійної добавки з рідких продуктів коксування вугілля і модифікування нею дорожніх бітумів.

*Для досягнення поставленої мети, розв'язано низку завдань, а саме:*

- встановлено можливість введення в склад КІС азотовмісних груп внаслідок використання сполуки (карбазолу), що міститься у смолі коксування;
- здійснено вибір складу сировини й каталізатора для отримання кумарон-інден-карбазольної смоли (КІКС);

- визначено оптимальні умови відгонки непрореагованої сировини від продукту олігомеризації при одержанні КІКС;
- вивчено вплив чинників (вміст карбазолу в сировині; кількість каталізатора в реакційному середовищі; температура; тривалість) на процес одержання КІКС і знайдено оптимальні межі цих чинників;
- на основі дослідних даних розроблено експериментально-статистичну модель процесу одержання КІКС, на базі якої встановлено оптимальні умови цього процесу;
- визначено ефективну енергію активації процесу одержання КІКС;
- досліджено характеристики і природу КІКС;
- виходячи з вимог чинних в Україні нормативних документів щодо модифікаторів дорожніх нафтових бітумів доведено, що кумарон-інден-карбазольну смолу доцільно розглядати саме як адгезійний модифікатор дорожніх нафтових бітумів;
- використовуючи модифікований кумарон-інден-карбазольною смолою бітум, приготовано асфальтобетон з покращеними показниками водонасичення та границі міцності при стиску за температури 20 °С;
- розроблено технологічні основи одержання кумарон-інден-карбазольної смоли та модифікованих нею бітумів.

**Об'єкт дослідження** – процеси підвищення якості дорожніх нафтових бітумів з використанням різного роду модифікуючих речовин.

**Предмет дослідження** – одержання адгезійної добавки до дорожніх нафтових бітумів з рідких продуктів коксування вугілля.

**Методи досліджень.** Фракційний склад широкої кумарон-інденової фракції (ШКІФ) і вузької кумарон-інденової фракції (ВКІФ) визначали за стандартною методикою на апараті АРН-2, для їх якісного та кількісного аналізу використовували проявну газо-адсорбційну хроматографію (хроматограф – «Хроматек-кристал 5000.2»). Рентгенофлуоресцентний аналіз

кам'яного матеріалу здійснювали на спектрометрі ElvaX Light SDD з програмним забезпеченням, розробленим фірмою-виробником "Elvatech". Інфрачервоні спектри вихідного і модифікованого бітуму, а також КІКС реєстрували на інтерференційному Фур'є-спектрофотометрі «Thermo scientific Nicolet iS10». Синтез кумарон-інден-карбазольної смоли здійснювали методом йонної коолігомеризації. Основні характеристики звичайного та модифікованого дорожнього бітуму (температура розм'якшення, розтяжність (дуктильність), пенетрація, зчеплюваність з поверхнями скла та щебеню тощо), а також асфальтобетону (густина, водонасичення, границя міцності при стиску) визначали за стандартними методиками.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Дослідження за темою дисертації дозволили вперше отримати низку наукових результатів:

- встановлено, що для отримання якісного адгезійного модифікатора дорожніх бітумів доцільно використовувати карбазол та кумарон-інденвмісну сировину вузького фракційного складу з вмістом смолоутворюючих компонентів (кумарон, інден, стирол) на рівні 30-40 % мас.;
- встановлено, що вихід кумарон-інден-карбазольної смоли та її температура розм'якшення залежать від глибини відділення непрореагованої сировини від продукту олігомеризації;
- досліджено вплив основних чинників на процес спільної олігомеризації кумарон-інденвмісної сировини й карбазолу з метою одержання кумарон-інден-карбазольної смоли;
- у температурному інтервалі 70–130 °С для реакцій олігомеризації смолутворюючих компонентів вузької кумарон-інденової фракції і карбазолу встановлено кінетичні залежності виходу кумарон-інден-карбазольної смоли;
- запропоновано хімізм одержання кумарон-інден-карбазольної смоли.

**Практичне значення одержаних результатів.** Доведено можливість використання кумарон-інден-карбазольної смоли як адгезійного модифікатора

дорожніх нафтових бітумів. При цьому ступені покращення зчеплення бітуму з поверхнею мінеральних матеріалів і зміни інших його експлуатаційних властивостей задовільняють вимоги відповідних діючих в Україні нормативних документів.

Розроблено експериментально-статистичну модель процесу одержання КІКС, на базі якої встановлено оптимальні умови цього процесу, а саме: вміст карбазолу в сировині – 19,50 % мас. на смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден); кількість каталізатора в реакційному середовищі – 8,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти; температура процесу – 115 °С; тривалість процесу – 46 хв..

Використовуючи отримані модифіковані бітуми, приготовано асфальтобетонну суміш, відповідний їй асфальтобетон. Доведено, що асфальтобетон на основі модифікованого КІКС дорожнього бітуму володіє хорошими фізико-механічними властивостями, зокрема, водонасиченням та границею міцності при стиску за температури 20 °С.

Розроблено технологічні основи одержання кумарон-інден-карбазольної смоли та модифікованих нею бітумів.

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі літературних джерел, загальній постановці завдань та їх вирішення, плануванні та особистому виконанні експериментальних досліджень, обробці та узагальненні їх результатів; формулюванні основних висновків дисертаційної роботи. Внесок автора у вирішення завдань, які виносяться на захист, є основним.

Визначення мети, завдань та черговості проведення досліджень, планування етапів виконання роботи, обговорення отриманих результатів, написання статей і тез доповідей на конференціях здійснювалося разом з науковим керівником д.т.н., проф. Пиш'євим С.В., а також к.т.н., доц. Присяжним Ю.В.

**Апробація результатів роботи.** Результати дисертаційного дослідження доповідалися та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних наукових і науково-практичних конференціях, а саме: X Міжнародна науково-технічна

конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (18–23 травня 2020 року, Львів, Україна); IV Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин» (15–16 квітня 2021 року, Харків, Україна); 11th International Conference «Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)» (5-11 September 2021, Odessa, Ukraine) (Scopus); V Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин» (14–15 квітня 2022 року, Харків, Україна); XI Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (16–20 травня 2022 року, Львів, Україна).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 11 друкованих наукових праць, з яких: 3 статті входять до фахових видань України; 2 статті опубліковані у виданнях, що включені до наукометричних баз Scopus та/чи Web of Science (з них 1 стаття опублікована у науковому періодичному виданні іноземної держави); 5 тез доповідей опубліковано у збірниках матеріалів конференцій (з них 1 матеріал конференції включені до наукометричних баз Scopus та/чи Web of Science); 1 патент на корисну модель.

#### **Структура та обсяг дисертаційної роботи.**

Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та 3 додатків; містить 64 таблиці та 33 рисунки. Загальний обсяг дисертації – 194 сторінки; обсяг, який займають ілюстрації, таблиці, список джерел використаної літератури та додатки, становить 85 сторінок.

# РОЗДІЛ 1

## ДОРОЖНІ НАФТОВІ БІТУМИ ТА ЇХ МОДИФІКАТОРИ.

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Розглянуто, що саме являють собою дорожні нафтові бітуми (методи одержання, склад, властивості, застосування), проаналізовано проблеми якості бітумів, які ускладнюють їх застосування в дорожньому будівництві, а також існуючі й перспективні способи їх вирішення внаслідок використання модифікаторів.

#### 1.1. Дорожні нафтові бітуми

Оскільки дорожнє будівництво – це надзвичайно різноманітна галузь з точки зору кількості використовуваних технологій і матеріалів, то перш за все розглянуто й проаналізовано, яку роль і місце займає дорожній нафтовий бітум у будівництві автомобільних шляхів.

1.1.1. Роль і місце дорожнього нафтового бітуму у будівництві автомобільних шляхів. Автомобільні дороги по конструкції поверхні діляться на два основних типи [1-4]:

- нежорсткі (асфальтобетон);
- жорсткі (цементобетон).

**Асфальтобетон** (або просто – асфальт) являє собою суміш кам'яних заповнювачів, в'язучого – дорожнього бітуму і добавок-модифікаторів. Коли для виготовлення матеріалу використовують в'язкий бітум, то суміш називають гарячою; якщо рідкий бітум — холодною. Хоча в обох випадках асфальтобетон готують в гарячому стані (130-180 °С). Але в другому — укладають при температурі близько 30 °С.

**Цементобетон** (бетон) утворюється від застигання суміші заповнювачів із в'язучим. Але в якості останнього використовують цемент з різними

добавками (пластифікатори, повітретягувальні добавки). В суміш також додають воду.

Кожне з вищеписаних покриттів має свої переваги і недоліки, які пов'язані з ресурсами сировини, складністю будівництва і обслуговування, економічними витратами, тривалістю експлуатації тощо.

Проте, якщо аналізувати статистику [5], то, наприклад, у США співвідношення використовуваних технологій (асфальтобетон/цементобетон) для будівництва основних федеральних трас становить 50/50, у Європейському Союзі частка асфальтобетонних автомагістралей становить 70 %. В Україні бетонні дороги становлять менше ніж 2 % від загальної протяжності доріг із твердим покриттям [6, 7].

З наведеної статистики видно, що асфальтобетонні дороги займають, щонайменше, половину від усіх автомобільних шляхів у провідних країнах світу і, практично, 100 % в Україні. При цьому, імовірно, в найближчі кілька десятиліть ситуація залишатиметься незмінною.

В'язучим матеріалом в асфальтобетоні, як було сказано вище, є дорожній бітум нафтового походження [1-4]. Структура його виробництва, споживання, імпорту й експорту в країнах світу, зокрема, і в Україні наведена на рис. 1.1-1.3 [8-10]:



Рис. 1.1. Виробництво дорожнього нафтового бітуму в країнах світу у 2019

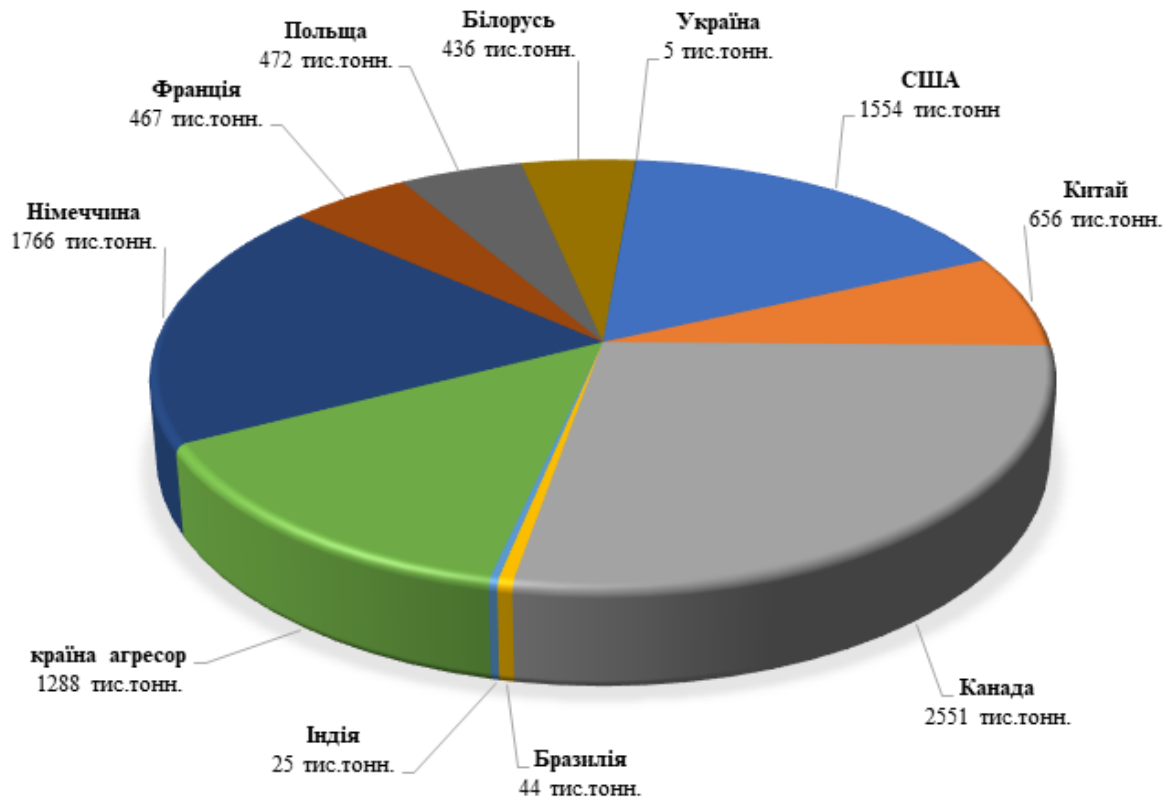


Рис. 1.2. Експорт дорожнього нафтового бітуму країнами світу у 2019 році



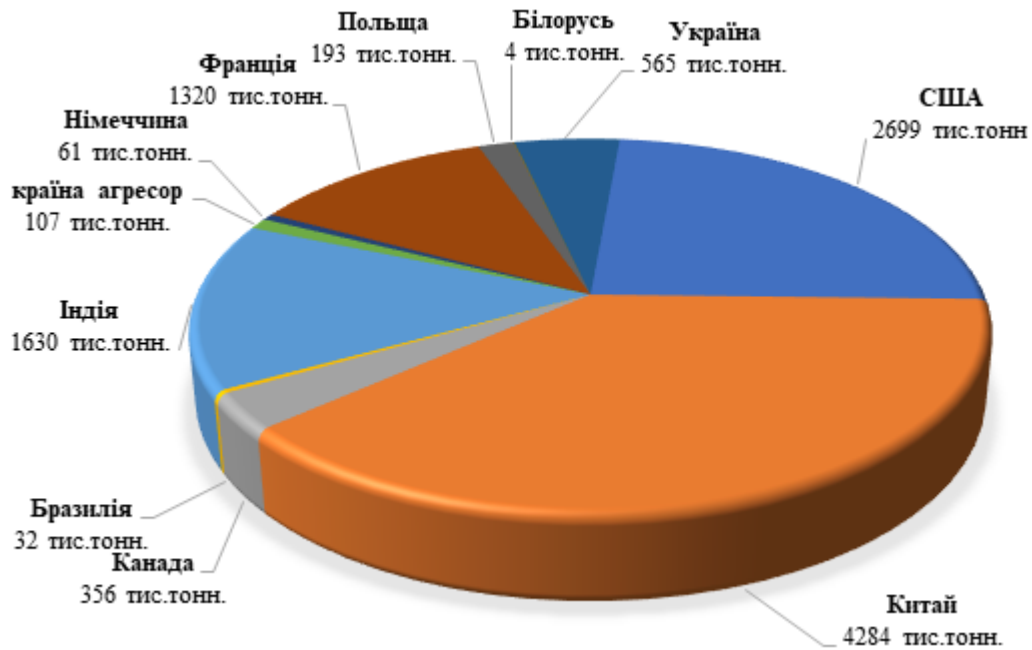


Рис. 1.3. Імпорт дорожнього нафтового бітуму країнами світу у 2019 році

Як видно з рис. 1.1 потреба у дорожньому нафтовому бітумі є надзвичайно великою; виробництво даного продукту відоситься до багатотонажного практично у всьому світі. Першочергово це стосується країн, що інтенсивно розвиваються, наприклад, Китаю, Бразилії, Індії, Польщі тощо. На жаль, Україна відстає від цієї тенденції. Практично весь використовуваний в нашій державі дорожній нафтовий бітум є імпортним продуктом (рис. 1.3). Основними постачальниками бітуму в Україну в останні кілька років є нафтопереробні заводи Польщі й Білорусі (рис. 1.2) [11]. Слід зауважити, що споживання дорожнього бітуму в Україні на даний час постійно зростає (рис. 1.4) [8], що пов'язано з активним ремонтом існуючих і будівництвом нових автомобільних шляхів в нашій країні останні 7-8 років, в тому числі, у рамках програми Президента України – «Велике будівництво», яка стартувала 1 березня 2020 року. Зрозуміло, що після закінчення військової агресії росії, потреба у бітумах зростатиме ще більше.

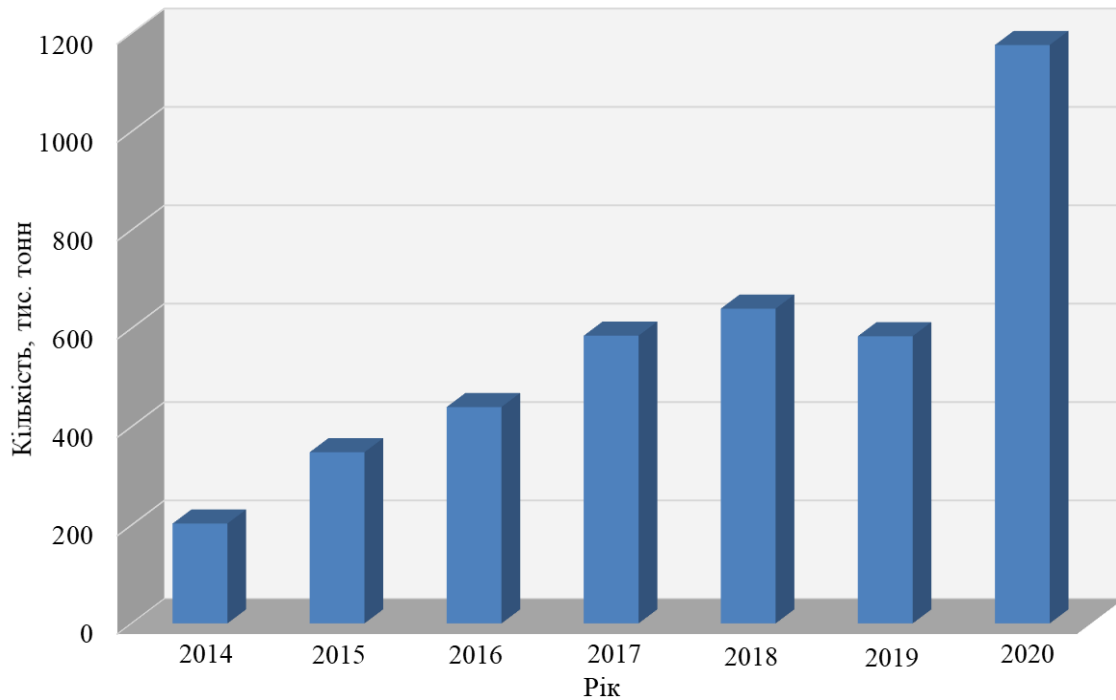


Рис. 1.4. Споживання дорожнього бітуму в Україні

На основі вищенаведеного матеріалу можна стверджувати, що дорожній нафтовий бітум є важливим і невід’ємним продуктом у будівництві автомобільних доріг, попит на який постійно зростає, в тому числі в Україні.

1.1.2. Методи одержання дорожнього нафтового бітуму. Для одержання нафтових бітумів, в тому числі дорожнього, в промисловості використовують наступні основні методи [12-17].

**Перегонка.** Виробництво полягає в розділенні сировини на фракції в атмосферно-вакуумному блоці ректифікаційних колон (АВТ). Найважчою фракцією даного процесу є саме бітум. Отримані даним способом бітуми називаються «залишковими» або «дистиляційними». Сировина для виробництва залишкових бітумів повинна характеризуватись високим вмістом асфальто-смолистих речовин і малою кількістю парафінів. Це можуть бути відповідні нафти, асфальти деасфальтизації, екстракти селективного очищення оливних фракцій, крекінг-залишки.

**Осадження.** В певних випадках асфальти процесу деасфальтизації гудрону чи їх суміші з екстрактами селективною очищення залишкових оливних фракцій володіють такими якісними характеристиками, що дозволяють використовувати їх як нафтові бітуми («осажені» бітуми). В ході деасфальтизації в асфальті концентруються асфальто-смолисті речовини, при цьому оливна частина гудрону збагачується ароматичними вуглеводнями. Можливість виробництва осаджених бітумів, як і залишкових, є достатньо обмеженою і залежить, першочергово, від якості сировини.

**Окиснення.** Даний метод полягає в обробці різного роду нафтових залишків (гудрони, асфальти, крекінг-залишки тощо) киснем повітря. Відповідно, отримані цільові продукти – це «окиснені» бітуми. Процес здійснюється в кубах періодичної і безперервної дії, трубчатих і безкомпресорних реакторах, в барботажних реакторах колонного типу. Найкращі за якістю бітуми отримують із залишків високосмолистих малопарафіністих нафт, які містять нафтенно-ароматичні сполуки з багатьма кільцями. У випадку окиснення ароматизованих залишків нафт утворюється надмірна кількість асфальтенів і карбенів, внаслідок чого отриманий бітум є крихким. Присутність сполук сірки покращує якість окиснених бітумів. Чим вища температура окиснення тим швидше відбувається процес, проте зростає імовірність утворення карбенів і карбоїдів. Залишки високосмолистих і змішаних нафт окиснюють при 250-280 °С, залишки парафіністих – при 270-280 °С. Оскільки реакція окиснення екзотермічна, то зміною витрати повітря можна регулювати температуру процесу. Витрата повітря в промислових апаратах, залежно від хімічного складу сировини, становить 50-400 м<sup>3</sup>/т. Тиск – 0,3-0,8 МПа. Окиснення – це основний метод виробництва бітумів в країнах Східної Європи і на пострадянському просторі, в тому числі й в Україні, тому надалі, власне, окисненим бітумам буде приділятися максимальна увага.

**Компаундування.** Даний метод забезпечує отримання бітумів з необхідним співвідношенням парафіно-нафтових і ароматичних компонентів в кінцевому продукті. Компаундування полягає в змішуванні «легкої частини»

(пластифікаторів), наприклад, оливних фракцій з «важкою частиною», наприклад, переокисненими нафтовими залишками. Легка і важка частини змішуються в пропорціях, які забезпечують отримання бітуму заданої якості.

1.1.3. Склад і структура дорожнього нафтового бітуму. Оскільки нафтовий бітум, в тому числі дорожній, є висококиплячим продуктом органічного походження, то його якість характеризуються вмістом таких хімічних елементів як вуглець, водень, сірка, азот, кисень, функційних груп (першочергово, OH, –CH=CH–, –COOR, –COO, –COOH) та структурно-груповим складом.

В середньому, залежно від складу сировини з якої він отриманий, нафтовий бітум містить, % мас.: 70-85 → C; 10-15 → H; 5-10 → O; 1-5 → S; < 1 → N, а також домішки різного роду металів [12-14, 16-21].

Залежно від кількісного співвідношення C/H можна виділити наступні типи структур нафтового бітуму [13]: парафінова, нафтенова, ароматична.

Оскільки індивідуальні хімічні елементи можуть утворювати надзвичайно велику кількість різних за будовою молекул, то хімічний склад будь-якої речовини, в тому числі бітуму, є мало інформативним, особливо з точки зору фізичних і хімічних властивостей. Тому, у випадку нафтового бітуму, його прийнято поділяти на окремі групи вуглеводнів, залежно від розчинності в органічних сполуках [13, 14, 16, 17]. Використовуючи різні методи розділення бітумів, можна отримати різні дані щодо кількості груп, їх вмісту і структури. Наприклад, за методом Маркуссона нафтові бітуми поділяють на мальтени (оливи і смоли), асфальтени, асфальтогенові кислоти й їх ангідриди, карбени та карбоїди. Залежно від концентрації асфальтенів бітуми діляться на «золь», «золь-гель» і «гель» структури [16, 22].

**Оливи** – це в'язкі, жовті (світло-жовті) рідини, які є сумішшю висококиплячих вуглеводнів. Вони добре розчинні у пентані, пропані, бензині та інших органічних розчинниках. Густина - < 1000 кг/м<sup>3</sup>. Молекулярна маса – 300-600 г/моль. Вміст у бітумі – 45-65 % мас. Зі збільшенням вмісту олив у бітумі зростає його текучість й випаровуваність, зменшується твердість і

температура розм'якшення. В бітумах оливи є дисперсним середовищем [13, 14, 16, 17].

**Смоли** – тверді або в'язкопластичні високомолекулярні гетероатомні вуглеводні. Розчинні в бензині, бензолі, хлороформі. Густина – 990-1100 кг/м<sup>3</sup>. Молекулярна маса – 600-1000 г/моль. Вміст у бітумі – 15-30 % мас. Відповідають за адгезійні властивості бітуму. Також смоли є носіями твердості, пластичності і розтяжності бітумів [13, 14, 16, 17].

**Асфальтени** – це суміш гетероциклічних вуглеводнів. Тверді, крихкі, чорного або бурого кольору. Густина –  $\geq 1100$  кг/м<sup>3</sup>. Молекулярна маса – 1000-5000 г/моль. Вміст у бітумі – 10-30 % мас. Асфальтени є продуктами конденсації смол. Розчинні в бензолі, сірководні, хлороформі. Від їх кількості залежать процеси структуроутворення, термостійкість, в'язкість і твердість бітуму [13, 14, 16, 17].

**Асфальтогенові кислоти і їх ангідриди** – густі маслянисті або смолисті до твердого стану речовини. Колір – коричневий. Є продуктами окиснення, тому у своєму складі завжди містять кисень. Густина –  $> 1000$  кг/м<sup>3</sup>. Розчинні у спирті і хлороформі. Є найбільш поверхнево-активним компонентом бітуму, тому відповідають за його адгезію, першочергово, до кам'яних матеріалів. Асфальтогенові кислоти і їх ангідриди стабілізують колоїдну структуру бітуму [13, 14, 16, 17].

**Карбени і карбоїди** – є висококонденсованими продуктами високотемпературної переробки нафти і її залишків. Карбени розчинні у сірководні, карбоїди – практично нерозчинні в органічних розчинниках. За своїм складом і властивостями карбени і карбоїди схожі до асфальтенів [13, 14, 16, 17].

**Парафіни** – тверді (за нормальних умов) алканові вуглеводні. Знижують дисперсність і розчинність асфальтенів. Вміст у бітумі – 0,5-8,0 % мас. Парафіни – небажані компоненти бітуму. При їх вмісті понад 4,0 % мас. погіршується адгезія, розтяжність, температура крихкості бітуму [13, 14, 16, 17].

Загалом склад і якість бітуму залежать від технології його виготовлення і природи сировини, яка, своєю чергою, залежить від складу нафти. Він (склад) відрізняється для бітумів з однаковою температурою розм'якшення, отриманих із залишків різних нафт. Придатність нафти для одержання з неї бітуму визначається вмістом в ній смол і асфальтенів. Так, щоб з нафти можна було отримувати бітум повинна задовольнятися наступна залежність [16]:

$$A + C - 2,5 \cdot П > 0 \quad (1.1)$$

де А, С і П – вміст у нафті асфальтенів, смол і парафінів, % мас., відповідно.

Нафтовий бітум – це дисперсна система. Кожен індивідуальний елемент (складна структурна одиниця - ССО) цієї системи утворений в результаті міжмолекулярної взаємодії окремих молекул (асфальтенів, смол, олив і т.д.) [16, 17, 22] (рис. 1.5).

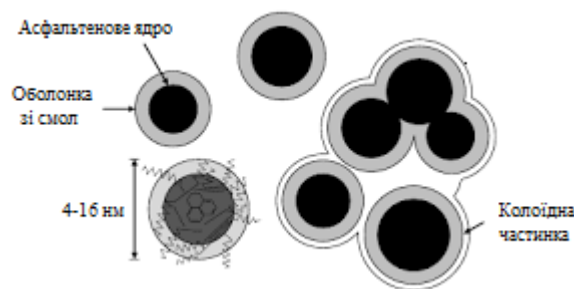


Рис. 1.5. Схема колоїдної структури бітумів

**«Гель» структура** – характеризується найбільшими розмірами ССО, які зв'язані між собою в суцільний каркас дисперсним середовищем. Бітуми цієї структури містять, як правило, > 25,0 % мас. асфальтенів, < 24,0 % мас. смол і > 50,0 % мас. олив [16, 17, 22] (рис. 1.6).

**«Золь» структура** – дисперсна фаза бітуму представлена ССО мінімальних розмірів (найменша ступінь асоціації асфальтенів), які не взаємодіють одна з одною і хаотично розподілені в суцільному дисперсному середовищі. Бітуми цієї структури містять, як правило, < 18,0 % мас. асфальтенів, > 36,0 % мас. смол і > 48,0 % мас. олив [16, 17, 22] (рис. 1.6).

**«Золь-гель» структура** – є проміжною структурою з середніми розмірами ССО (між «гель» «золь»). «Золь-гель» структура вважається найбільш бажаною для дорожніх нафтових бітумів.

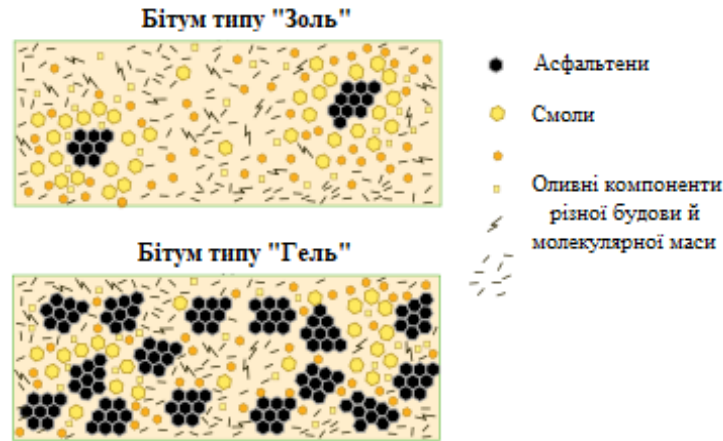


Рис. 1.6. Схеми структур нафтового бітуму

1.1.4. Властивості дорожнього нафтового бітуму. Дорожній нафтовий бітум (в'язучий) володіє дуже широким спектром різного роду властивостей, які повноцінно характеризують його з різних сторін, проте значно відрізняються своєю суттю. З огляду на це, всі властивості дорожнього нафтового бітуму прийнято класифікувати. На наш погляд, найбільш доцільно виокремити дві групи властивостей дорожнього нафтового бітуму [13, 14, 16, 17]:

- фізико-хімічні;
- експлуатаційні.

Фізико-хімічні властивості характеризують дорожній бітум з позиції правильного напрямку будівельного застосування.

Експлуатаційні властивості дозволяють робити висновок про поведінку бітуму в процесі експлуатації. Методи визначення експлуатаційних властивостей дорожніх бітумів повинні максимально точно моделювати умови їх експлуатації в складі асфальтобетонного покриття.

Слід звернути увагу на те, що експлуатаційні властивості дорожнього бітуму пов'язані і залежать від фізико-хімічних (зміна одних призводить до

зміни інших). Нижче коротко проаналізовано основні властивості (як експлуатаційні, так і фізико-хімічні) дорожнього нафтового бітуму.

**Густина** (фізико-хімічна властивість). Залежить від хімічного складу бітуму: збільшення вмісту ароматичних структур підвищує його густину, а збільшення вмісту насичених сполук – зменшує. Густина дорожнього бітуму при 20 °С становить 1000-1050 кг/м<sup>3</sup> [13, 14, 16, 17].

**В'язкість** (фізико-хімічна властивість). В'язкість досить повно характеризує консистенцію бітуму при різних температурах його застосування. Залежить від температури і хімічного складу бітуму. Бажано, щоб бітум при інших однакових показниках мав якомога пологішу в'язкісно-температурну криву (залежність в'язкості від температури). Зміна температури впливає на в'язкість різних бітумів неоднаково, що залежить від технології і сировини для виробництва бітуму [13, 14, 16, 17].

**Температура спалаху** (фізико-хімічна властивість) дорожнього бітуму, як правило, > 230 °С. За цим показником роблять висновок про вміст низькокиплячих фракцій у сировині і готовому бітумі і, як наслідок, про їх пожежо- і вибухонебезпечність в процесі виробництва і використання [13, 14, 16, 17].

**Розчинність** (фізико-хімічна властивість). Дорожні бітуми розчиняються в більшості органічних розчинників крім низькомолекулярних спиртів. По розчинності в органічних розчинниках роблять висновок про зольність і температуру спалаху бітуму [13, 14, 16, 17].

**Пенетрація при 25 °С** (експлуатаційна властивість) – це глибина проникнення стандартної голки в бітум при певному режимі (температурі і навантаженні). Пенетрація визначає консистенцію бітуму і область його застосування. Залежить від температури і складу в'язучого. Зі зростанням вмісту асфальтенів пенетрація зменшується, а зі збільшенням вмісту олив (особливо низькомолекулярних ароматичних) – підвищується; практично не залежить від кількості смол в бітумі. Прилад для визначення – пенетрометр [13, 14, 16, 17].



**Температура розм'якшення** (експлуатаційна властивість) – визначає термічну стійкість бітуму. Значення температури розм'якшення ( $t_{\text{розм.}}$ ) визначає температуру фазового переходу бітуму з твердого стану в рідкий.  $t_{\text{розм.}}$  залежить від вмісту смол і асфальтенів у бітумі. Прилад для визначення – прилад «кільце і куля» [13, 14, 16, 17].

**Дуктильність при 25 °С** (експлуатаційна властивість). Дуктильність (розтяжність) – це здатність бітуму до деформаційних змін без руйнування структури і втрати суцільності (суцільного стану). Дуктильність при 25 °С характеризує ступінь структурності і, як наслідок, тип дисперсної структури бітуму. Дана властивість залежить від температури і складу в'язучого. Зі зростанням вмісту асфальтенів дуктильність зменшується. Прилад для визначення – дуктилометр [13, 14, 16, 17].

**Температура крихкості** (експлуатаційна властивість) – це температура за якої бітум втрачає свої властивості при охолодженні. Чим менша температура крихкості, тим більший температурний інтервал, в якому бітум може знаходитись у в'язкопластичному стані і тим кращі його експлуатаційні характеристики. В'язучі однієї марки можуть відрізнятися цією температурою від -6 до -25 °С. Бітуми, які мають високу пенетрацію і дуктильність при 0 °С, характеризуються нижчою температурою крихкості. Прилад для визначення – прилад «Фрааса» [13, 14, 16, 17].

**Пенетрація і дуктильність при 0 °С** (експлуатаційні властивості) – характеризують ступінь деформованості дорожнього бітуму. Зокрема, розтяжність при 0 °С і швидкість розтягнення бітуму на рівні 5 см/хв. характеризує низькотемпературну здатність до утворення тріщин асфальтобетонного покриття, виготовленого на основі досліджуваного бітуму [13, 14, 16, 17].

**Інтервал пластичності** (експлуатаційні властивості) – це температурний діапазон між температурами розм'якшення і крихкості бітуму. Бітуми з широким інтервалом пластичності володіють вищою деформаційною стійкістю

і стійкістю до утворення тріщин при низьких температурах, а також стійкістю до зсуву при високих температурах [13, 14, 16, 17].

**Адгезія** (експлуатаційні властивості) – здатність бітуму до зчеплення (прилипання) з частинками мінерального матеріалу (щебеню). Адгезійні властивості бітуму залежать від полярності його компонентів і кислотності мінерального матеріалу. При вмісті в бітумі парафінових компонентів його адгезія погіршується. Даний показник впливає на водо- й морозостійкість дорожнього покриття і, як наслідок, його довговічність. Визначення – методом нанесення на кам'яний матеріал або щебінь з наступним впливом на нього води при підвищеній температурі [13, 16, 23].

**Еластичність** (експлуатаційні властивості) – це здатність в'язучого розвивати великі деформації під дією зовнішніх сил, а після припинення їх дії повертатися в попередній стан. Суть даного показника моделює значні, але короткотривалі навантаження на дорожнє покриття, наприклад проїзд великогабаритного, навантаженого транспортного засобу по ньому. Прилад для визначення – дуктилометр [13, 14, 16, 17].

**Старіння** (експлуатаційні властивості) – важлива властивість дорожнього бітуму, як речовини органічного походження. Під старінням бітуму розуміють зміну його властивостей (дуктильність, penetрація,  $t_{розм.}$  та ін.) з часом під впливом різних чинників (першочергово, температури) [13, 14, 16, 17].

1.1.5. Маркування дорожніх нафтових бітумів. З огляду на сферу застосування, дорожній нафтовий бітум – це продукт, який використовують як в'язучий матеріал при будівництві і ремонті дорожнього покриття автомобільних шляхів незалежно від кліматичної зони будівництва.

В Україні дорожні нафтові бітуми маркуються (класифікуються) відповідно до чинних нормативних документів. Для чистих дорожніх бітумів (отриманих одним з способів, перелічених в п.п. 1.1.2) і бітумів, модифікованих різного роду добавками, діють різні нормативні документи, які суттєво відрізняються вимогами до якості в'язучих.

Нижче проаналізуємо головні стандарти, якими користуються зараз в Україні і які чітко поділяють дуже широкий спектр бітумів, отриманих різними методами, з різної сировини, з (чи без) використанням модифікуючих речовин на певні марки.

**ДСТУ 4044:2019 «Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови».** Цей стандарт поширюється на бітуми нафтові дорожні в'язкі, які виготовляють прямою перегонкою нафти, окисненням залишків атмосферно-вакуумної перегонки нафти та селективного розділення нафтопродуктів (асфальтів деасфальтизації, екстрактів селективної очистки), а також компаундуванням високов'язких окиснених та неокиснених продуктів. Згідно даного ДСТУ, залежно від значення глибини penetрації за температури 25 °С бітуми поділяють на марки (табл. 1.1): БНД 35/50, БНД 50/70, БНД 70/100, БНД 100/150 та БНД 150/220.

**ДСТУ 9116:2021 «Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови».** Даний нормативний документ поширюється на бітуми нафтові дорожні в'язкі, модифіковані полімерами (БМП). Згідно нього БМП – це бітуми з поліпшеними властивостями, отримані шляхом змішування нафтових дорожніх в'язких бітумів з полімерами: термоеластопластами, латексами, термопластами, терполімерами та композиційними полімерами. За потреби при приготуванні БМП можуть використовуватись пластифікатори. У залежності від призначення, глибини проникності голки (пенетрації) за температури 25 °С та температури розм'якшеності за кільцем і кулею БМП поділяють на марки (табл. 1.2):

- БМПА 35/50-65, БМПА 50/70-60, БМПА 70/100-55, БМПА 100/150-50 - для виробництва асфальтобетонних сумішей та бітумополімерних емульсій;

- БМПП 35/50-70, БМПП 50/70-65, БМПП 70/100-60, БМПП 100/150-55 – БМП з підвищеним значенням фізико-технічних показників для виробництва асфальтобетонних сумішей, сумішей для влаштування шарів зношення та мембранних шарів.

**СОУ 45.2-00018112-067:2011 «Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови».** Цей стандарт поширюється на бітуми нафтові дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними (БА) та встановлює вимоги до їх властивостей. Згідно нього БА – це бітуми нафтові дорожні в'язкі різних марок, що вміщують адгезійні добавки, мають підвищену зчеплюваність з мінеральними матеріалами, порівняно з вихідними бітумами. В залежності від глибини проникності голки (пенетрації) за температури 25 °С, нижньої межі температури розм'якшеності (для бітуму дорожнього, модифікованого полімером) та виду вихідного бітуму БА поділяють на марки:

- БДА 40/60, БДА 60/90, БДА 90/130, БДА 130/200 – бітуми нафтові дорожні в'язкі дистиляційні, модифіковані адгезійними добавками;

- БМВА 40/60, БМВА 60/90, БМВА 90/130, БМВА 130/200 – бітуми нафтові дорожні, модифіковані добавками на основі синтетичних восків та адгезійними добавками;

- БМПА 40/60-56, БМПА 60/90-52, БМПА 90/130-49, БМПА 130/200-47 – бітуми нафтові дорожні, модифіковані полімерними та адгезійними добавками;

- БМСА 40/60, БМСА 60/90, БМСА 90/130, БМСА 130/200 – бітуми нафтові дорожні, модифіковані структуруючими та адгезійними добавками;

- БНДА 40/60, БНДА 60/90, БНДА 90/130, БНДА 130/200 – бітуми нафтові дорожні в'язкі, модифіковані адгезійними добавками.

БА повинні відповідати вимогам ДСТУ 4044:2019 (крім показника 7 таблиці 1), СОУ 45.2-00018112-069 (крім показника 8 таблиці 1), СОУ 42.1-37641918-120 (крім показника 6 таблиці 1), а щодо вимог до показників зчеплюваності БА з поверхнею мінеральних матеріалів – табл. 1.3.

Таблиця 1.1

## Вимоги до якості бітумів нафтових дорожніх в'язких згідно ДСТУ 4044:2019

№ з/п	Назва показника	Значення для марок					
		БНД 35/50	БНД 50/70	БНД 70/100	БНД 100/150	БНД 150/220	
Основні показники							
1	Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С, 0,1 мм	35-50	51-70	71-100	101-150	151-220	
2	Температура розм'якшеності, °С	52-58 <sup>1</sup>	49-55 <sup>1</sup>	45-51 <sup>1</sup>	41-47 <sup>1</sup>	37-43 <sup>1</sup>	
3	Температура крихкості, °С, не вище ніж	-9	-11	-13	-16	-18	
4	Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С, см, не менше ніж	42	50	60	70	75	
5	Зчеплюваність із поверхнею скла, %, не менше ніж	35	25	18	16	11	
6	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С, не нижче ніж	240	230	230	230	220	
7	Розчинність в органічному розчиннику, %, не менше ніж	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	
8	Зміна властивостей після прогрівання:						
8.1	зміна маси після прогрівання, %, не більше ніж	0,8	0,8	0,9	1,0	1,2	
8.2	залишкова пенетрація, %, не менше ніж	60	60	59	53	48	
8.3	зміна температури розм'якшеності, °С, не більше ніж	6	6	6	7	7	
9	Індекс пенетрації	-2,0...+1,0					
Додаткові показники <sup>2</sup>							
10	Розтяжність (дуктильність) за температури 0 °С, см, не менше ніж	-	3,5	3,8	4,0	7,0	
11	Когезія за температури 25 °С, МПа, не менше ніж	0,14	0,10	0,07	0,05	0,03	
12	Температура, за якої пенетрація дорівнює 800·0,1 мм, °С	52-58	49-55	45-51	41-47	37-43	
13	Індекс пенетрації за температури T <sub>800</sub>	-2,0...+1,0					
14	Динамічна в'язкість за 60 °С, Па·с	Не нормовано					
15	Динамічна в'язкість за 135 °С, Па·с						
16	Зміна властивостей після прогрівання за методом RTFOT:						
16.1	Зміна маси після прогрівання, %						
16.2	Залишкова пенетрація, %						
16.3	Зміна температури розм'якшеності, °С						
16.4	Зміна динамічної в'язкості за температури 60 °С, Па·с						
17	Еквів'язкі t <sub>нагрівання</sub> бітуму при приготуванні асфальтобетонної суміші, °С						
18	Еквів'язкі t <sub>нагрівання</sub> бітуму при ущільненні асфальтобетонної суміші, °С						

<sup>1</sup>Включно; <sup>2</sup>с рекомендованими, їх визначають у разі приготування асфальтобетонних та бітумомінеральних сумішей, модифікованих бітумних в'язких та бітумних емульсій.

Таблиця 1.2

## Вимоги до якості бітумів нафтових дорожніх в'язких, модифікованих полімерами згідно ДСТУ 9116:2021

№ з/п	Назва показника	Значення для марок							
		БМПА 35/50-65	БМПА 50/70-60	БМПА 70/100-55	БМПА 100/150-50	БМПП 35/50-70	БМПП 50/70-65	БМПП 70/100-60	БМПП 100/150-55
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Однорідність	У БМП не повинно спостерігатись згустків та частинок полімеру							
2	Пенетрація за температури: 25 °С, 0,1 мм	35-50	51-70	71-100	101-150	35-50	51-70	71-100	101-150
3	Температура розм'якшеності, °С, не нижче	65	60	55	50	70	65	60	55
4	Еквіпенетраційна температура, °С, не нижче ніж	62	58	53	48	65	60	55	50
5	Дуктильність за температури: 0 °С, см, не менше ніж	4	6	8	12	6	8	12	16
6	Еластичність за температури 25 °С, %, не менше	55	55	55	55	75	75	80	80
7	Температура крихкості, °С, не вище ніж	-13	-15	-18	-20	-16	-20	-22	-24
8	Когезія за температури 25 °С, МПа, не менше ніж	0,14	0,10	0,07	0,05	0,14	0,10	0,07	0,05
9	Зчеплюваність із поверхнею: щебеню, балів, не менше ніж скла, %, не менше ніж	4,5 75	4,5 75	4,5 75	4,5 75	4,5 75	4,5 75	4,5 75	4,5 75
10	Зміна властивостей після прогрівання: зміна температури розм'якшеності, °С, не більше ніж залишкова пенетрація, %, не менше ніж	5 75	5 70	6 65	6 60	5 75	5 70	6 65	6 60
11	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С, не нижче ніж	240	230	230	220	240	230	230	220
12	Розшарування при зберіганні: різниця температур розм'якшеності, °С, не більше ніж різниця пенетрацій за температури 25 °С, 0,1 мм, не більше	12 35	8 30	6 25	5 20	12 35	8 30	6 25	5 20

Таблиця 1.3

Вимог до показників зчеплюваності з поверхнею мінеральних матеріалів бітумів нафтових дорожніх в'язких,  
модифікованих адгезійними добавками згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011

№ з/п	Назва показника	Значення
1	Зчеплюваність БА з поверхнею щебеню, бал, не менше	5,0
2	Зчеплюваність БА з поверхнею скла, %, не менше	75
3	Зчеплюваність БА після прогрівання згідно з ГОСТ 18180 з поверхнею щебеню, бал, не менше	4,5
4	Зчеплюваність БА після прогрівання згідно з ГОСТ 18180 з поверхнею скла, %, не менше	65
5	Зчеплюваність БА після прогрівання згідно з ДСТУ Б EN 12607-1 з поверхнею щебеню, бал, не менше	4,0
6	Зчеплюваність БА після прогрівання згідно з ДСТУ Б EN 12607-1 з поверхнею скла, %, не менше	60

1.1.6. Проблеми якості дорожніх нафтових бітумів, що ускладнюють їх застосування в дорожньому будівництві. Дорожній бітум – це органічний в'язучий матеріал, який в асфальтобетонній суміші виконує подвійну функцію: по-перше, утримує разом частинки мінерального наповнювача, по-друге, гідроізолює їх. Тому дорожній бітум повинен відповідати певним вимогам, а саме [13, 14, 16, 17]:

- висока міцність і еластичність (незалежно від температури);
- широкий інтервал пластичності;
- висока адгезія до використовуваних мінеральних матеріалів;
- стійкість до впливу води і старінню.

Вищеперелічені вимоги повинні бути незмінними протягом тривалої експлуатації дорожнього покриття в різних умовах. Тоді це унеможливорює появу на ньому різного роду деформацій (напливів, зсувів, хвиль, тріщин і т.д.), а також забезпечує тривалу водо- і морозостійкість.

В основі цих вимог лежать певні числові значення (п.п. 1.1.5) численних фізико-хімічних і експлуатаційних характеристик бітуму (п.п. 1.1.4), зокрема: в'язкості, температури розм'якшення, дуктильності, пенетрації, температури крихкості, адгезії та ін. Вони, своєю чергою, залежать від хімічного складу бітуму, методу його виробництва, сировини, з якої він був отриманий і часто є кардинально різними за своєю суттю речами. Нижче спробуємо описати і проілюструвати (табл. 1.4) ці зв'язки і залежності [13, 14, 16, 17].

Найпростіша залежність відслідковується між  $t_{розм.}$  і складом бітуму. Можна вважати, що температура розм'якшення підвищується зі збільшенням концентрації асфальтенів. Тому, бітуми із гелю структурою (вміст асфальтенів > 25,0 % мас.) володіють найвищою  $t_{розм.}$ .

Пенетрація зростає зі збільшенням вмісту олівних компонентів у бітумі, (особливо у випадку збільшення концентрації низькомолекулярних ароматичних олів) і практично не залежить від вмісту смол. При цьому спостерігається зменшення температури крихкості бітуму.



Залежність в'язкості від групового хімічного складу практично така ж як залежність penetрації і температури розм'якшення: при зменшенні співвідношення оливи/асфальтени вона зростає.

При співвідношенні парафіно-нафтени/асфальтени, близько 2,3 дуктильність дорожнього бітуму при 25 °С зазвичай становить >100 см. Зменшення цього співвідношення призводить до різкого зменшення розтяжності практично до нуля, а підвищення – до поступового зменшення.

Структура асфальтенів, як і їх кількість, відіграє вирішальну роль у їх впливі на термопластичні властивості бітуму. В основному вона залежить від технології виробництва бітуму і меншою мірою – від сировини. При збільшенні ступеня окиснення сировини (одержання бітуму методом окиснення нафтових залишків) розмір молекул асфальтенів зростає, що призводить до підвищення  $t_{розм.}$ .

На якість бітуму суттєво впливають характеристики його оливних компонентів. Зі збільшенням в'язкості олив зростає  $t_{розм.}$  і температура крихкості, зменшується penetрація, дуктильність проходить через максимум. Значну роль відіграє ароматичність олив. Підвищення ароматичності оливних компонентів бітуму і зменшення співвідношення асфальтени/смоли послаблюють структурну міцність бітуму. Як наслідок, бітум втрачає в'язкісно-еластичні властивості, що призводить до зменшення температури розм'якшення і penetрації, підвищення розтяжності і пониження індексу penetрації, тобто до зростання в'язкісно-температурної кривої, збільшення температури крихкості. Властивості олив і смол бітуму залежать від природи сировини (нафти).

Щодо адгезійних властивостей в'язучого, то за своєю природою бітум є гідрофобним матеріалом, тобто володіє хорошими водовідштовхуючими властивостями. Натомість, кам'яний матеріал, який використовується для будівництва доріг є гідрофільним матеріалом і, як наслідок, на стадії приготування дорожніх будівельних сумішей в більшій чи меншій кількості на своїй поверхні містить вологу. Тому бітуму важко прилипати до вологої

поверхні щебеню і в ході експлуатації дороги він може бути витіснений (заміщений) водою [23, 24].

Ступінь зчеплення (адгезії) між бітумом і кам'яним матеріалом також залежить від їх хімічної природи. За своїм хімічним складом бітум характеризується низькою полярністю, проявляє кислі властивості і володіє незначним від'ємним зарядом. Кам'яний матеріал може бути кислого типу (зі схильністю до від'ємного заряду поверхні) і лужного типу (зі схильністю до позитивного заряду поверхні). До кислих кам'яних матеріалів відносяться ті, які володіють високим вмістом кремнію (силіцію), а лужні кам'яні матеріали містять карбонати. Тому проблема поганої адгезії характерна, як правило, у випадку використання кислих (від'ємно заряджених) кам'яних матеріалів [23, 24]. Також слід зауважити, що при вмісті в бітумі парафінових компонентів його адгезія погіршується.

Як підсумок вищесказаного, в табл. 1.4 наведено залежність і зв'язок між якістю нафтового дорожнього бітуму і його складом.

Таблиця 1.4

Залежність і зв'язок між якістю нафтового дорожнього бітуму і його складом

№ з/п	Кількісна зміна вмісту основних груп компонентів в бітумі	Числова зміна значень основних експлуатаційних характеристик бітуму
1	Асфальтени ↑	↑ Температура розм'якшення
		↓ Пенетрація
		↑↓ <sup>1</sup> Дуктильність
		↑ Температура крихкості
		↓ Адгезія
2	Оливи ↑	↓ Температура розм'якшення
		↑ Пенетрація
		↑↓ <sup>1</sup> Дуктильність
		↓ Температура крихкості
		↓ Адгезія

3	Смоли ↑	↑ Температура розм'якшення
		↔ <sup>2</sup> Пенетрація
		↑ Дуктильність
		↔ <sup>2</sup> Температура крижкості
		↑ Адгезія

<sup>1</sup>Значення показника проходить через максимум (↓↑).

<sup>2</sup>Значення показника мало залежить від кількісної зміни групи компонентів в бітумі (↔).

З наведеного вище аналізу зрозуміло, що речовина, яка повністю задовольняє і відповідає всім необхідним фізико-хімічним і експлуатаційним характеристикам, може вважатися ідеальним в'язучим матеріалом. Такого дорожнього бітуму в природі не існує. Проте значення цих вимог вказують на той максимум до якого необхідно прагнути, створюючи нові за своїм якісним і кількісним складом бітуми з максимально наближеними до необхідних вимог характеристиками.

На даний час можна виокремити два ефективні і доступні методи забезпечення необхідних властивостей бітуму:

- підбір сировини і технології одержання дорожнього бітуму;
- модифікування дорожнього бітуму.

Перший метод є дешевшим. Проте, він є доступним у випадку наявності варіативності типів сировини, а це, в сучасних умовах режимів роботи нафтопереробних підприємств, є практично неможливим. Окрім того, вимоги до показників якості немодифікованих бітумів, як правило, не забезпечують одержання довговічних і міцних дорожніх покриттів. Тому на практиці, для будівництва якісних автомобільних шляхів і тривалої їх експлуатації, практично завжди використовують модифіковані бітуми, які, залежно від типу модифікатора, володіють покращеними термопластичними, еластичними, адгезійними та іншими експлуатаційними властивостями.

З цих причин, зараз, як правило, промислові виробники дорожніх нафтових бітумів використовують другий, дорожчий, спосіб – модифікують готовий товарний бітум різного роду додатками і цим самим забезпечують його необхідну якість.

З огляду на сказане, в наступних частинах розділу 1 проаналізовано стан ринку модифікаторів і модифікованих бітумів; розглянуто існуючі промислові методи модифікування дорожнього бітуму й основні типи використовуваних модифікаторів; описано їх переваги і недоліки та імовірні (перспективні) шляхи розширення спектру дієвих модифікаторів.

## 1.2. Аналіз ринку модифікаторів і модифікованих бітумів

Модифікування дорожніх нафтових бітумів – це основна тенденція останніх кількох десятиків років у світі щодо покращення якості в'язучих. У зв'язку з цим частка модифікованого бітуму постійно збільшується, а немодифікованого, відповідно, зменшується. Про це свідчать дані, наведені в [25-28]. Наприклад, в Європейському Союзі частка модифікованих бітумів від загального об'єму використаного у дорожньому будівництві в'язучого протягом 2016-2020 років зростає з приблизно 18-20 % до 27-30 %.

Очікується [25-27], що споживання модифікованого бітуму зросте не менше ніж на 4 % протягом 2022-2027 років. Першочергово це пов'язано зі збільшенням обсягів будівництва та ремонту доріг у всьому світі. У грошовому еквіваленті світовий ринок модифікованого бітуму зростає з 11,8 мільярдів доларів у 2021 році до 16,3 мільярдів доларів у 2028 році [25-27].

Як видно з рис. 1.7 основними виробниками і споживачами модифікованого бітуму є США, Канада, Мексика, Європейський Союз, Китай, Індія, Японія, Австралія. При цьому основна частка модифікованого бітуму припадає саме на дорожній бітум (рис. 1.8) [25-27].

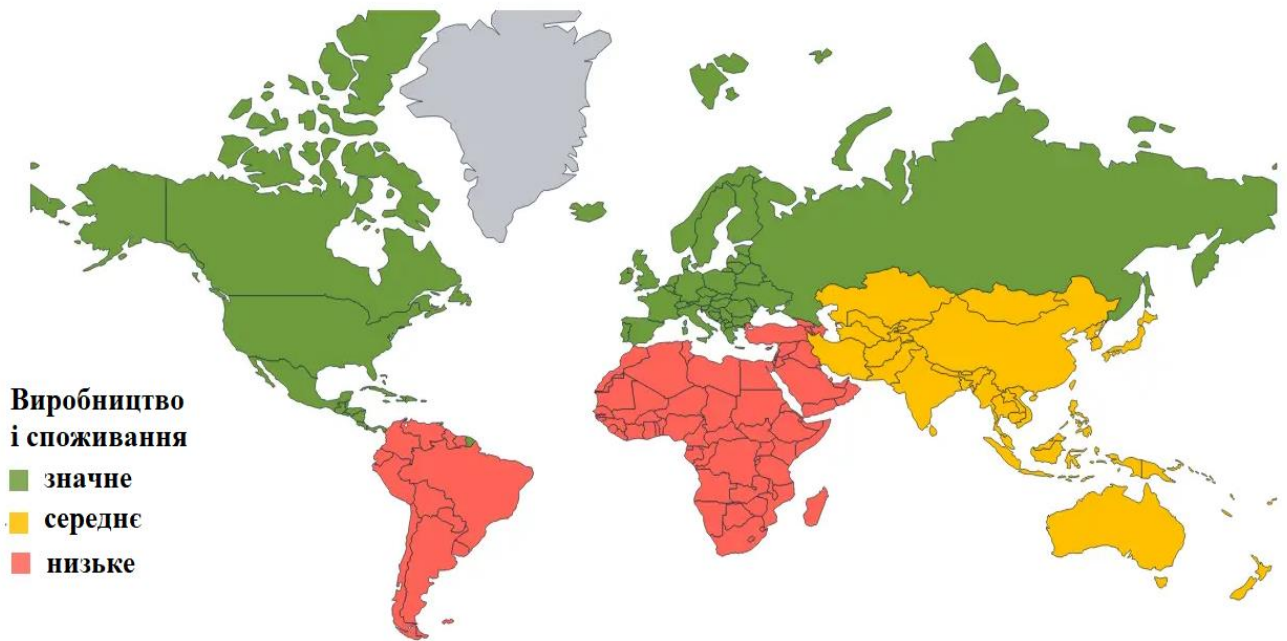


Рис. 1.7. Структура виробництва і споживання модифікованого бітуму у світі

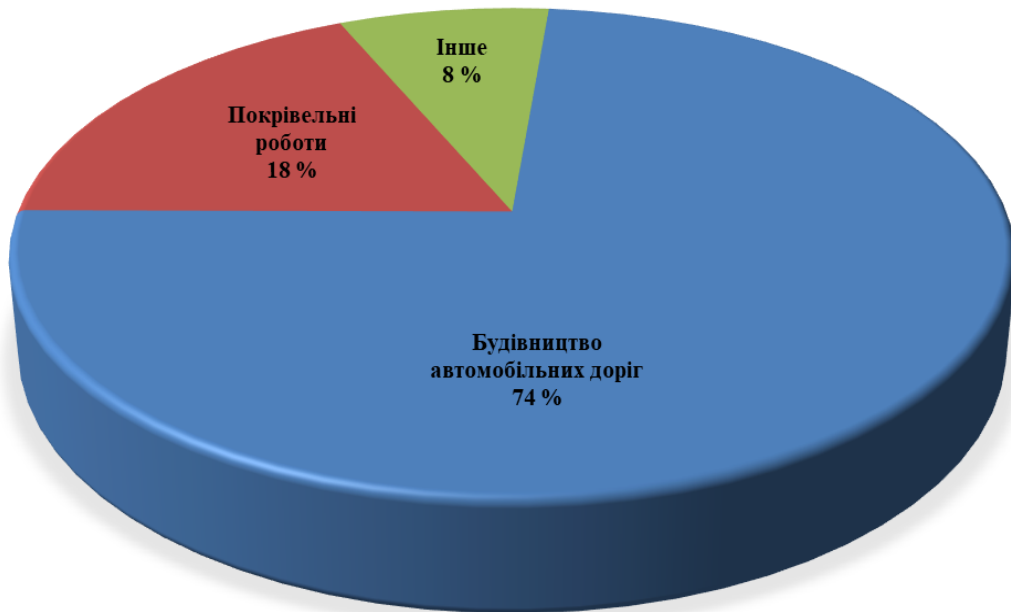


Рис. 1.8. Сфери споживання модифікованого бітуму

Слід зауважити, що в питанні виробництва і споживання модифікованого дорожнього бітуму Україна вписується в загальносвітові тенденції. Для цього є дві причини:

- основну частину використовуваного дорожнього бітуму Україна імпортує (в основному, з Європейського Союзу) [29-31]; як наслідок, якість бітуму в Україні дорівнює якості бітуму в Європі;

- останні 5-10 років будівництво і ремонт автомобільних доріг в Україні ведеться згідно сучасних світових технологій [7]; як наслідок, якість бітуму повинна відповідати вимогами цих технологій.

Щодо модифікаторів, то аналіз ринку [25-27] показує, що у світі найбільш використовуваними модифікуючими речовинами є: поліетилен, поліпропілен, стирол-бутадієн-стирол (СБС), атактичний поліпропілен, сполуки на каучуковій основі, різного роду аміни й амідни. Наприклад, згідно [32] в 2020 році об'єм виробництва СБС у світі становив 1,8 мільйона тонн. До 2027 року ця цифра прогнозовано збільшиться до 2,2 мільйона тонн, з яких 788 тис. тонн використовуватиметься для модифікування бітуму.

На основі вищенаведених статистичних даних можна зробити висновок, що модифікування дорожнього бітуму є перспективним напрямком виробництва якісних в'язучих, який розвивається. Постійно збільшуються об'єми виробництва і споживання дорожнього модифікованого бітуму і, як наслідок, модифікуючих речовин, а також розширюється спектр останніх.

### 1.3. Модифікатори дорожніх нафтових бітумів

На даний час у світі існує надзвичайно велика кількість промислових модифікаторів дорожніх нафтових бітумів; також постійно створюються нові. Для швидкого і правильного вибору необхідного модифікатора в кожному конкретному випадку існують розгалужені класифікації модифікуючих речовин. Загалом, зараз найпоширенішими є дві класифікації модифікаторів дорожніх нафтових бітумів [33-36], які поділяють їх за:

- змішуванням/поєднанням/взаємодією з бітумом (п.п. 1.3.1);
- впливом на якість/характеристики/властивості бітуму (п.п. 1.3.2).

1.3.1 Методи модифікування дорожніх нафтових бітумів. З огляду на характер змішування/поєднання/взаємодії модифікатора з бітумом розрізняють **фізичне і хімічне** модифікування дорожніх нафтових бітумів [33-36].

У випадку фізичного модифікування в бітум вводиться один або декілька різного роду додатків, які забезпечують покращення експлуатаційних характеристик в'язучого. При цьому хімічна структура бітуму залишається незмінною. Модифікатор розосереджується та/або розчиняється в бітумі утворюючи з ним нові колоїдні структури чи змінюючи характеристики дисперсного середовища [33-36].

Хімічне модифікування дорожніх нафтових бітумів передбачає змінну їх хімічної структури внаслідок хімічної взаємодії модифікуючих речовин з реакційноздатними компонентами бітуму. Як наслідок, в бітумі утворюються нові сполуки, які забезпечують покращення його експлуатаційних характеристик. Слід зауважити, що хімічне модифікування дорожніх нафтових бітумів вивчене і використовується в значно менших масштабах, порівняно з фізичним модифікуванням. Проте однозначним є те, що для хімічного модифікування більш придатними є окиснені бітуми, які містять реакційноздатні функційні групи [33-36].

1.3.2 Основні типи використовуваних модифікаторів дорожніх нафтових бітумів. За впливом на якість/характеристики/властивості в'язучого модифікатори дорожніх нафтових бітумів здебільшого поділяються на чотири основні типи: пластифікатори, еластифікатори (еластомери), адгезиви та комплексні додатки [33-37].

**Пластифікатори** збільшують твердість бітуму підвищуючи його температуру розм'якшення і температуру крихкості. При цьому погіршуються дуктильність і пенетрація; адгезійні властивості, залежно від типу

пластифікуючої речовини, як правило, залишаються незмінними, хоча можуть незначно погіршуватись чи покращуватись. Витрата промислових пластифікаторів становить 2,0-6,0 % мас.

**Еластифікатори (еластомери)** покращують еластичність бітуму, підвищуючи його здатність повертатися до вихідної форми після деформування. При цьому зменшуються дуктильність і penetрація. Вплив еластомерів на адгезію аналогічний до пластифікаторів. Витрата промислових еластомерів становить 2,0-6,0 % мас.

**Адгезиви** спрямовані на покращення здатності в'язучого зчіплюватися з поверхнею мінеральних матеріалів. Оскільки витрата промислових адгезійних модифікаторів є малою (0,1-2,0 % мас.), то їх вплив на інші експлуатаційні властивості дорожніх нафтових бітумів, зазвичай, є незначним.

**Комплексні добавки** – це одна або, як правило, кілька обґрунтовано підібраних модифікаторів, яка покращують цілий спектр експлуатаційних характеристик дорожніх нафтових бітумів.

В табл. 1.5, на основі аналізу практичних даних та джерел літератури [33-38] наведено приклади найбільш вживаних промислових модифікуючих речовин і типи до яких вони відносяться.

Таблиця 1.5

Найбільш вживані модифікуючі речовини дорожніх нафтових бітумів

Тип	Речовина	Використовувана аббревіатура
Пластифікатор	Поліетилен	ПЕ (PE)
	Поліпропілен	ПП (PP)
	Етилен-вінілацетат	ЕВА (EVA)
	Етилен-бутилакрилат	ЕБА (EBA)
	Етилен-метилакрилат	ЕМА (EMA)
	Атактичний поліпропілен	АПП (APP)
Еластифікатор (еластомер)	Полівініл хлорид	ПВХ (PVC)
	Полістирол	ПС (PS)



	Стирол-бутадієн-стирол	СБС (SBS)
	Стирол-ізопрен-стирол	СІС (SIS)
	Поліізобутен	ПІБ (PIB)
	Полібутадієн	ПБД (PBD)
	Поліізопрен	ПІ (PI)
	Натуральний каучук	–
	Гумова крихта	–
Адгезив	Органічні аміни	–
	Аміди	–
	Солі лужних металів чи карбонових кислот	–

Крім вищезгаданих основних типів і конкретних речовин, які використовуються як модифікатори дорожніх нафтових бітумів існує ще багато інших груп модифікаторів за впливом на певні характеристики бітуму, наприклад, антиоксиданти й індивідуальних речовин за способом взаємодії з бітумом, наприклад, хімічні модифікатори. Серед останніх на даний час найбільш поширеними є [33-37]: металоорганічні сполуки, фосфорна кислота, органічні або неорганічні сульфіді, сечовина, малеїновий ангідрид.

1.3.3 Розширення спектру дієвих модифікаторів дорожніх нафтових бітумів. Єдиним суттєвим недоліком практично всіх існуючих промислових модифікаторів є їх відносно висока вартість. Тому на даний час в науковій сфері, з подальшим впровадженням в промисловість, ведуться постійні дослідження, метою яких є пошук альтернативних дешевих сировинних ресурсів і способів створення модифікаторів дорожніх нафтових бітумів.

Наприклад, в роботах [39, 40, 41] здійснено огляд робіт щодо модифікування дорожнього бітуму відходами пластику, лігніном, порошком

«лігнін- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ » («soda lignin»). Залежно від типу такого полімерного модифікатора він покращує пластичність, зменшує пористість, сповільнює його старіння і т.д..

В [42] як модифікатор дорожнього бітуму пропонуються полімери з високим вмістом вінільних груп. Отриманий модифікований в'язучий продемонстрував кращу еластичність і стійкість «до втоми» в дорожньому покритті.

Стаття [43] присвячена дослідженню модифікування дорожнього бітуму натуральним каучуком, зокрема, латексом. Описана можливість його використання в якості модифікатора в порівнянні з іншими типами каучуку, оскільки він дешевший, доступний і легко диспергується в рідкому бітумі при нагріванні. Проведена оцінка його впливу на ряд фізичних та реологічних властивостей бітуму. Роботи [44, 45] присвячені огляду досліджень, у яких як модифікатор дорожнього бітуму використовують перероблені шини (бітуми, модифіковані каучуком (RTR-MB чи GTR)).

Досить цікавими є результати експериментальних досліджень, описані в [46], де як модифікатор дорожніх бітумів пропонується використовувати некондиційні смолоподібні продукти гумової промисловості і переробки вуглеводневих газів. Як наслідок зростає інтервал пластичності бітуму, проте зменшується його penetрація.

В роботі [47] наведено результати спільного модифікування бітуму СБС та імідазоліном. Описаний процес поєднував в собі як фізичне, так і хімічне модифікування. Збільшення кількості додавання імідазоліну і зменшення вмісту СБС забезпечило підвищення penetрації при задовільних інших характеристиках.

Дослідження, описані в роботі [48] пропонують вводити в дорожній бітум сульфуючі і галогенуючі (наприклад,  $\text{CH}_2\text{O}$  й  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), які змінюють його хімічну структуру, вступаючи в реакцію, першочергово, з асфальтенами, які входять в склад бітуму.

У роботі [49] авторами наведено результати модифікування бітумного в'язучого сіркою. Асфальтобетони, на основі сірки вирізняються достатньо високою міцністю, адгезією, хімічною стійкістю, морозостійкістю, однак має низьку термостабільність.

Вищенаведений аналіз показав, що у світі альтернативними дешевими сировинними ресурсами для створення модифікаторів дорожніх нафтових бітумів, як правило, є або відпади життєдіяльності людей (наприклад, пластикова тара чи зношені автомобільні шини), або некондиційні продукти промислових підприємств (наприклад, смолоподібні продукти переробки вуглеводневих корисних копалин). Не виключенням є і Україна. Так, експериментальні дослідження в цьому напрямку останні 5-10 років виконуються на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка». Зокрема, здійснюється робота щодо створення і застосування різноманітних фізичних добавок та модифікаторів дорожніх нафтових бітумів, що отримуються з рідких продуктів коксування і знесірчення вугілля [50-56], а також в напрямку хімічного модифікування нафтових залишків низькомолекулярними органічними речовинами (наприклад, формальдегідом і малеїновим ангідридом) [57, 58] з одержанням товарних модифікованих дорожніх бітумів.

Серед наведених робіт особливої уваги заслуговують дослідження, щодо одержання як модифікаторів дорожніх бітумів так званих кумарон-інденових смол (КІС) [50, 51, 54, 94, 95]. Сировиною для їх синтезу є кумарон-інденвмісні фракції, виділені з рідких продуктів коксування вугілля. Синтез КІС здійснювали методом йонної коолігомеризації. Як каталізатори використовували кислоти Льюїса, Бренстеда, наприклад,  $TiCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $H_2SO_4$  та ін.. Отримані результати свідчать про ефективність використання КІС як полімерного модифікатора дорожніх нафтових бітумів, який в комплексі з пластифікатором покращує теплостійкість бітумів та суттєво збільшує їх адгезію при цьому дозволяє залишити пластичні властивості в межах норми. Проте ця смола не може використовуватися як чиста адгезійна добавка,

першочергово зважаючи на те, що промислові адгезійні добавки застосовуються в порівняно невеликих кількостях (0,1-2 % мас. на бітум), тоді як синтезовані кумарон-інденові смоли забезпечують необхідну адгезію дорожніх бітумів при їх кількості  $>5,0$  % мас. на бітум.

Проблема поганої адгезії характерна, як правило, у випадку використання кислих (від'ємно заряджених) кам'яних матеріалів [23]. Особливо це стосується України, де для будівництва і ремонту автомобільних доріг в більшості випадків використовується кислий щебінь, наприклад, з ТОВ «Новоград-волинський каменедробильний завод» чи ТОВ «Мокрянський кам'яний кар'єр №3».

Для вирішення цієї проблеми в бітум необхідно вводити катіонні адгезійні добавки, які володіють позитивним зарядом («+»); найефективнішими катіонними бітумними адгезійними добавками є азотовмісні хімічні речовини – аміни, амідоміни, імідазоли та ін., в структурі яких є азот ( $-NH-$ ,  $-NH_2$  та ін. групи). При змочуванні бітумом поверхні кам'яних матеріалів молекули адгезійного додатка орієнтуються полярною функційною групою до поверхні кам'яного матеріалу, а вуглеводневою частиною до об'єму бітуму. При цьому відбувається взаємодія електричних зарядів протилежного знаку, що сприяє зчепленню бітуму з кам'яним матеріалом (рис. 1.9) [38, 59, 60].

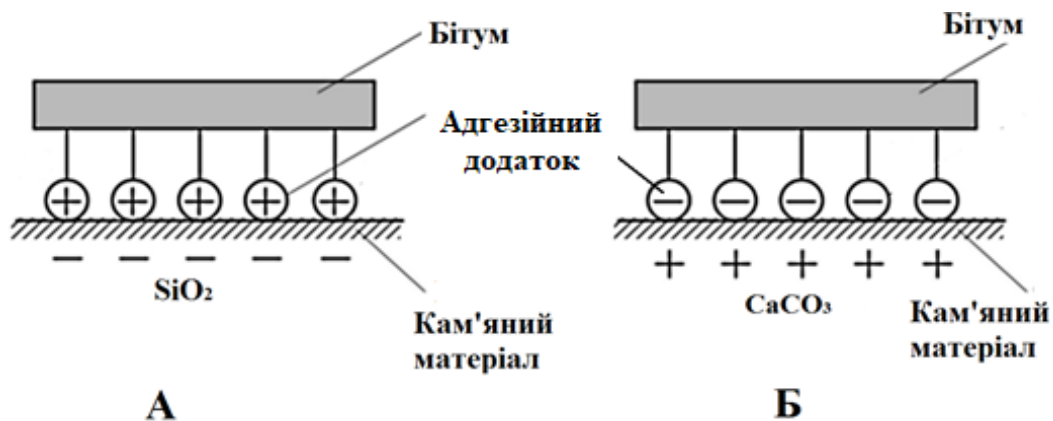


Рис. 1.9. А – прилипання бітуму з адгезійним додатком катіонного типу до поверхні кислого кам'яного матеріалу; Б – прилипання бітуму з адгезійним додатком аніонного типу до поверхні лужного кам'яного матеріалу

Тому цікавою виглядає можливість введення в структуру кумарон-інденового модифікатора функційної азотовмісної групи («модифікування модифікатора») з метою покращення адгезійних властивостей КІС. Оскільки сировинною базою для синтезу КІС є кумарон-інденвмісні фракції, виділені з рідких продуктів коксування вугілля, то доцільно звернути увагу на останні, як на джерело не тільки кумарону й індену, а і азотовмісних речовин. Першочергово – це карбазол, який є компонентом антраценової фракції смоли коксування вугілля [61, 62]. Вміст карбазолу в останній становить до 2,5 % [62].

Дослідження щодо одержання інден-кумаронових смол, модифікованих різного роду продуктами коксохімічного походження, в тому числі карбазолом (як додатків до дорожніх бітумів), раніше у світі вже велися [63, 64, 66, 67]. Так, наприклад, вивчалась і порівнювалась коолігомеризація чистого індену й кумарон з карбазолом, а також суміші ненасичених сполук важкого бензолу з карбазолом [62-64]. Було встановлено, що основною відмінністю звичайних кумарон-інденових смол від модифікованих карбазолом КІС є менша твердість останніх. З огляду на це, акцент був зроблений на отриманні модифікованих карбазолом КІС, першочергово, як пластифікуючих компонентів спеціальних лаків, фарб і гумових сумішей, які забезпечують підвищену стійкість лако-фарбового покриття до кислот й лугів і покращують міцність вулканізаторів [62, 65]. На адгезійні властивості виробів за участю модифікованих карбазолом КІС увага зверталась менше, хоча, наприклад, в роботі [62] стверджується, що такі смоли покращують адгезію антикорозійних фарб до металу й можуть використовуватись, зокрема, для покриття підводної частини суден.

З огляду на вищесказане вивчення процесу одержання кумарон-інденових смол, модифікованих карбазолом, як адгезійних додатків до дорожніх нафтових бітумів виглядає цікавим науковим напрямком, який заслуговує на детальну увагу.

#### 1.4. Висновки до розділу

Аналіз літературних даних показав, що дорожній нафтовий бітум є важливим і на даний час невід'ємним продуктом у будівництві автомобільних доріг, зокрема, як компонент асфальтобетону. Попит на нього постійно зростає, що особливо добре можна спостерігати на прикладі України.

Основним методом виробництва дорожнього нафтового бітуму в Україні є окиснення нафтових залишків киснем повітря.

Окиснений дорожній нафтовий бітум характеризується, як правило, низькою адгезією до поверхні мінеральних матеріалів, схильний до процесів старіння, а також є чутливим до атмосферного і механічного впливу в складі асфальтобетону: низька еластичність та вузький інтервал пластичності.

Дорожнього бітуму (незалежно від способу його одержання), який повністю задовольняв би і відповідав всім необхідним нормативним фізико-хімічним і експлуатаційним характеристикам в природі не існує. На даний час забезпечення необхідних властивостей бітуму досягається, як правило, модифікуванням готових товарних бітумів різного роду додатками.

В Європейському Союзі частка модифікованих бітумів від загального об'єму використаного у дорожньому будівництві в'язучого протягом 2016-2020 років зросла з приблизно 18-20 % до 27-30 %. Очікується, що споживання модифікованого бітуму зросте не менше ніж на 4 % протягом 2022-2027 років.

Єдиним суттєвим недоліком практично всіх існуючих промислових модифікаторів є їх відносно висока вартість. Тому на даний час в науковій сфері, з подальшим впровадженням в промисловість, ведуться постійні дослідження, метою яких є пошук альтернативних дешевих сировинних ресурсів і способів створення модифікаторів дорожніх нафтових бітумів. В цьому напрямку особливої уваги заслуговують дослідження, щодо одержання як модифікаторів дорожніх бітумів так званих кумарон-інденових смол (КІС). Сировиною для їх синтезу є кумарон-інденвмісні фракції, виділені з рідких продуктів коксування вугілля. Вже отримані результати свідчать про

ефективність використання КІС як полімерного модифікатора дорожніх нафтових бітумів, який в комплексі з пластифікатором покращує теплостійкість бітумів та суттєво збільшує їх адгезію при цьому дозволяє залишити пластичні властивості в межах норми. Проте ця смола не може використовуватися як чиста адгезійна добавка, першочергово зважаючи на те, що промислові адгезійні добавки застосовуються в порівняно невеликих кількостях (0,1-2 % мас. на бітум), тоді як синтезовані кумарон-інденові смоли забезпечують необхідну адгезію дорожніх бітумів при їх кількості  $>5,0$  % мас. на бітум.

З огляду на це цікавою виглядає можливість введення в структуру кумарон-інденового модифікатора функційної азотовмісної групи («модифікування модифікатора») з метою покращення адгезійних властивостей КІС. Оскільки сировинною базою для синтезу КІС є кумарон-інденвмісні фракції, виділені з рідких продуктів коксування вугілля, то доцільно звернути увагу на останні, як на джерело не тільки кумарону й індену, а і азотовмісних речовин. Першочергово – це карбазол, який є компонентом антраценової фракції смоли коксування вугілля.

Для вивчення процесу одержання кумарон-інденових смол, модифікованих карбазолом, як адгезійних додатків до дорожніх нафтових бітумів необхідно вирішити наступні завдання:

- встановити вплив карбазолу на якісні характеристики кумарон-інденової смоли;
- вивчити вплив чинників на процес одержання кумарон-інден-карбазольної (КІКС) смоли і знаходження оптимальних меж цих чинників;
- вивчити вплив КІКС на основні, першочергово адгезійні, експлуатаційні характеристики дорожнього нафтового бітуму;
- отримати дорожнє покриття (асфальтобетон) з використанням дорожнього нафтового бітуму, модифікованого КІКС, і проаналізувати його експлуатаційні характеристики;
- розробити основи технології одержання кумарон-інден-карбазольної смоли.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА АНАЛІЗІВ

В даному розділі дисертаційної роботи наведено характеристики використовуваних в дослідженнях речовин, описано методики проведення експериментів, аналізу вихідних речовин і продуктів, а також методики здійснення розрахунків, що використовувались для опрацювання та опису результатів досліджень.

#### 2.1. Характеристики вихідних речовин

Для одержання кумарон-інден-карбазольної смоли (КІКС) в 2019 році на ПАТ «ЮЖКОКС» (м. Кам'янське, Україна) була відібрана широка кумарон-інденова фракція («важкий бензол»), надалі – ШКІФ. Її фракційний склад наведений в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Фракційний склад широкої кумарон-інденової фракції


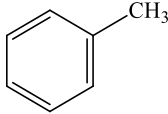
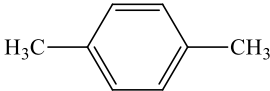
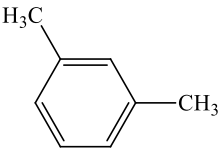
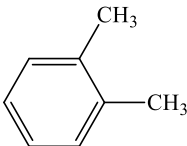
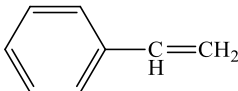
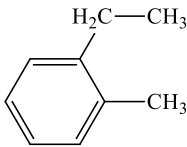
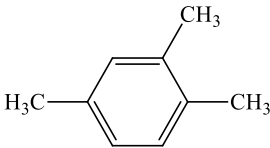
Кількість відігнаної фракції, % об.	Температура, °С
0 (початок перегонки)	123
10	131
20	135
30	140
40	143
50	145
60	146
70	150
80	161
90	176
95	179
98,7 (кінець перегонки)	201

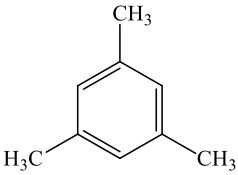
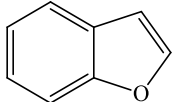
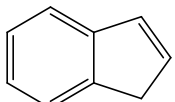
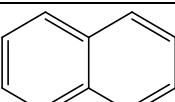


Як видно з табл. 2.1 основу даної фракції становлять речовини, які википають в приблизному інтервалі температур 120-180 °С. В цьому проміжку википає доволі багато ароматичних речовин, які, зазвичай, сконцентровані в сировині такого типу (підтверджується назвою фракції), зокрема: стирол, ксилоли, інден, фенол, кумарон та ін.. Для точного встановлення якісного та кількісного складу ШКІФ здійснювали хроматографічний аналіз. Його результати наведені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Якісна та кількісна характеристики широкої кумарон-інденової фракції

Компонент	Структурна формула	Вміст, % мас.
Бензол		2,13
Толуол		15,28
П-ксилол		39,27
М-ксилол		
О-ксилол		7,60
Стирол		<b>3,61</b>
1-метил-2-етилбензол		1,56
1,2,4-триметилбензол (псевдокумол)		2,04

1,3,5-триметилбензол (мезитилен)		2,44
<b>Кумарон</b>		<b>2,05</b>
<b>Інден</b>		<b>19,65</b>
Нафталін		2,51
Інші вуглеводні <sup>1</sup> та неідентифіковані речовини	—	1,86
Всього	—	100,00
<b>Кількість смолоутворюючих<sup>2</sup> компонентів, % мас.</b>	—	<b>25,31</b>
<b>Вміст стиролу в смолоутворюючих<sup>2</sup> компонентах, % мас.</b>	—	<b>14,26</b>
<b>Вміст кумарону в смолоутворюючих<sup>2</sup> компонентах, % мас.</b>	—	<b>8,10</b>
<b>Вміст індену в смолоутворюючих<sup>2</sup> компонентах, % мас.</b>	—	<b>77,64</b>

<sup>1</sup> Компоненти, вміст яких у всіх зразках не перевищував 1,0 % мас.

<sup>2</sup> Стирол, кумарон, інден.

Аналіз даних, наведених в табл. 2.2 показує, що основними компонентами відібраної широкої кумарон-інденової фракції є толуол, ксилоли та інден. При цьому кількість смолоутворюючих компонентів (з огляду на синтез кумарон-інденових смол) дорівнює 25,31 % мас. Основу смолоутворюючих речовин становить інден, вміст якого складає 77,64 % мас. від їх загальної кількості.

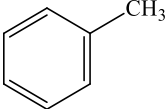
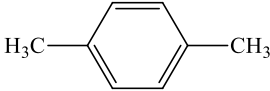
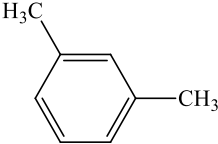
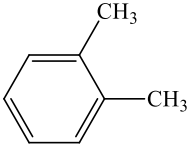
Вважається [62, 66, 67], що оптимальним вмістом реакційноздатних компонентів, з точки зору отримання якісної смоли, є 30,0-35,0 % мас. Тому, для збільшення концентрації ненасичених речовин в сировині з вихідної ШКІФ методом атмосферної перегонки була відігнана вузька кумарон-інденова фракція 140-190 °С – ВКІФ.

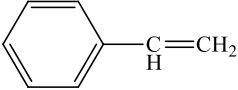
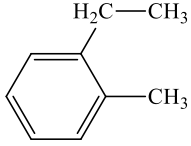
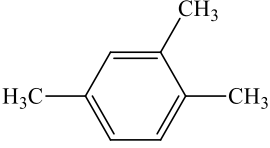
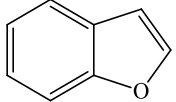
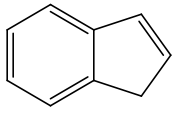
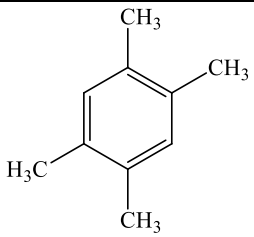
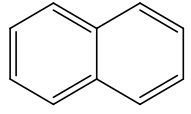
Температурні межі відбору ВКІФ обумовлені температурами кипіння необхідних для синтезу кумарон-інденових смол реакційноздатних компонентів сировини, а саме:  $t_{\text{кип.кумарону}} = 170,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип.індену}} = 182,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип.стиролу}} = 145 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Якісна та кількісна характеристики вузької кумарон-інденової фракції наведені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Якісна та кількісна характеристики вузької кумарон-інденової фракції

Компонент	Структурна формула	Вміст, % мас.
Толуол		7,34
П-ксилол		39,40
М-ксилол		
О-ксилол		8,26

<b>Стирол</b>		<b>3,86</b>
1-метил-2-етилбензол		2,11
1,2,4-триметилбензол (псевдокумол)		2,69
<b>Кумарон</b>		<b>2,69</b>
<b>Інден</b>		<b>27,24</b>
1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол)		1,11
Нафталін		3,54
Інші вуглеводні <sup>1</sup> та неідентифіковані речовини	—	1,76
Всього	—	100,00
<b>Кількість смолоутворюючих<sup>2</sup> компонентів, % мас.</b>	—	<b>33,79</b>

<b>Вміст стиrolу в смолоутворюючих<sup>2</sup> компонентах, % мас.</b>	–	<b>11,42</b>
<b>Вміст кумарону в смолоутворюючих<sup>2</sup> компонентах, % мас.</b>	–	<b>7,96</b>
<b>Вміст індену в смолоутворюючих<sup>2</sup> компонентах, % мас.</b>	–	<b>80,62</b>

<sup>1</sup>Компоненти, вміст яких у всіх зразках не перевищував 1,0 % мас.

<sup>2</sup>Стирол, кумарон, інден.

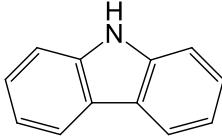
З даних, наведених в табл. 2.3 видно, що вміст основних ненасичених компонентів (стиролу, кумарону й індену) у ВКІФ, порівняно з ШКІФ, збільшився і становив 33,79 % мас. Також підвищився вміст індену в сировині з 77,64 до 80,62 % мас., що є позитивним моментом, оскільки згідно [62, 66, 67] даний компонент відіграє ключову роль в полімеризаційних процесах з сировиною даного типу.

Другим компонентом сировини (модифікуючим агентом), крім кумарон-іденової фракції, який використовували для одержання кумарон-інден-карбазольної смоли був карбазол, характеристики якого наведено в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

## Основні характеристики карбазолу [68]

Показник	Розмірність	Значення
Загальні дані		
Назва	–	Карбазол, 9-азо-флуорен
Молекулярна формула	–	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N

Структурна формула	–	
<b>Фізико-хімічні властивості</b>		
Агрегатний стан	–	Твердий (порошок)
Колір	–	Безбарвний (можливо з білим чи бежевим відтінком)
Запах	–	Без запаху
Молярна маса	г/моль	167,2
Температура кипіння	°С	355
Температура плавлення	°С	245
Розчинність у воді (при 25 °С)	мг/л	0,91
Розчинність в ацетоні (при 30 °С)	г/л	111
Розчинність в бензолі (при 50 °С)	г/л	53
Розчинність в етанолі (при 30 °С)	г/л	9,2

Як каталізатор для одержання КІКС використовували наступні речовини:

- тетрахлорид титану ( $\text{TiCl}_4$ ) – безбарвна (іноді з жовтуватим або зеленувато-жовтим відтінком) прозора рідина, густиною  $1,70 \text{ г/см}^3$ ;
- безводний алюміній хлорид ( $\text{AlCl}_3$ ) – білий кристалічний порошок, густиною  $2,47 \text{ г/см}^3$ ;
- концентровану сульфатну кислоту ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) марки «х.ч.», безбарвну маслянисту рідину, густиною  $1,83 \text{ г/см}^3$ .

Для порівняння результатів, разом з лабораторно отриманими кумарон-інденовими смолами, використовували промислову кумарон-інденову смолу виробництва фірми «Shanghai ZZ New Material Tech. Co., Ltd» (Китай). Її температура розм'якшення –  $t_{\text{розм.}} = 91 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Як матеріал модифікування використовували два зразки окисненого нафтового дорожнього бітуму марки БНД 70/100, відібрані на ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук, Україна) в 2020 році, БНД1 та БНД2 відповідно.

Використання двох зразків дорожнього бітуму однакової марки мало наступні причини:

- зразок БНД1 використовували на першому етапі досліджень для встановлення характеру впливу кумарон-інден-карбазольного модифікатора на характеристики дорожнього бітуму (на які властивості бітуму КІКС впливає першочергово);

- зразок БНД2 використовували на другому етапі досліджень – після встановлення саме адгезійного характеру кумарон-інден-карбазольного модифікатора (максимально позитивно КІКС впливає на адгезію дорожнього бітуму) подальші дослідження було вирішено проводити з бітумом, який характеризується максимально поганим зчепленням з мінеральним матеріалом (зчеплюваність із поверхнею скла БНД2 (39 %) є гіршою ніж БНД1 (44 %)).

Основні якісні характеристики БНД1 та БНД2 наведені в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5

#### Основні характеристики бітуму

Показник	Розмірн.	Значення для БНД1	Значення для БНД2	Норма для марки БНД 70/100 згідно [69]
Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С	0,1 мм	76	71	Від 71 до 100 включно
Температура розм'якшеності	°С	48	46	Від 45 до 51 включно
Температура крихкості по методу Фрааса	°С	-14	-10	≤ -13

Продовження табл. 2.5

Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С	см	69	91	≥ 60
Зчеплюваність із поверхнею скла	%	44	39	≥ 18
Зчеплюваність із поверхнею щебеню <sup>1</sup>	бали	2,5	2,5	Не нормується
Інтервал пластичності <sup>1</sup>	°С	62	56	Не нормується
Зміна маси (після прогрівання, метод TFOT)	%	0,08	0,03	≤ 0,9
Залишкова пенетрація (після прогрівання, метод TFOT)	%	80,2	77,5	≥ 59
Зміна температури розм'якшеності (після прогрівання, метод TFOT)	°С	4,1	6,2	≤ 6
Індекс пенетрації	–	-0,70	-0,65	-2,0...+1,0

<sup>1</sup>Визначали для вихідного бітуму, оскільки даний показник нормується для бітумів, модифікованих різного роду додатками.

Як видно з табл. 2.5 відібрані для досліджень бітуми практично повністю відповідають вимогам діючого в Україні відповідного нормативного документу [69].

Для визначення зчеплюваності вихідних [69] і модифікованих бітумів [70, 71] зі щебенем, а також для одержання асфальтобетонних сумішей використовували щебінь гранітний щільний із природного каменю вивержених гірських порід (фр. 5-20 мм, фр. 20-40 мм), відібраний на ТОВ «Мокрянський кам'яний кар'єр №3» (м. Запоріжжя, Україна).

Елементний та оксидний склад кам'яного матеріалу наведено в табл. 2.6, 2.7.



Таблиця 2.6

## Елементний склад кам'яного матеріалу

Атомний номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація, %
13	Al	K	302097	6,16
14	Si	K	3167423	27,01
19	K	K	62447	14,47
20	Ca	K	20510	3,91
22	Ti	K	6153	0,44
25	Mn	K	4516	0,08
26	Fe	K	428114	4,66
30	Zn	K	6161	0,02
31	Ga	K	4395	0,01
38	Sr	K	129299	0,07
40	Zr	K	52632	0,02
82	Pb	L	10160	0,02

Таблиця 2.7

## Оксидний склад кам'яного матеріалу

Атомний номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація, %
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	302097	11,64
14	SiO <sub>2</sub>	K	3167423	57,79
19	K <sub>2</sub> O	K	62447	17,44
20	CaO	K	20510	5,48
22	TiO <sub>2</sub>	K	6153	0,73
25	MnO	K	4516	0,10

26	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	428114	6,66
30	ZnO	K	6161	0,02
31	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	4395	0,01
38	SrO	K	129299	0,08
40	ZrO <sub>2</sub>	K	52632	0,03
82	PbO	L	10160	0,02

З наведеного аналізу використовуваного щебеню видно, що він відноситься до кам'яного матеріалу кислого типу (вміст силіцію становить 27,01 %), а це значить, що бітум проявляє низьку адгезійну здатність відносно нього. Тобто для визначення зчеплюваності між бітумним і кам'яним матеріалом був вибраний «найгірший» варіант щебеню, що дозволило найбільш реально оцінювати адгезійні властивості вихідного та модифікованого бітуму. Вибраний щебінь відповідає вимогам нормативних документів щодо методу визначення адгезійних властивостей бітуму зі щебенем та кам'яних матеріалів для будівництва автомобільних доріг, зокрема [72, 73].

Для визначення зчеплюваності вихідних і модифікованих бітумів зі склом використовували скляні пластини прямокутної форми з листового скла, які відповідають вимогам нормативних документів щодо методу визначення адгезійних властивостей бітуму на склі, зокрема [74, 75].

## 2.2. Методики проведення експериментів

В ході проведення експериментальних досліджень, як кінцевий продукт, отримували дорожні нафтові бітуми, модифіковані кумарон-інден-карбазольною смолою, якісні характеристики яких дозволяли класифікувати їх як товарні бітумні дорожні матеріали, що відповідають/не відповідають вимогам відповідних нормативних документів. На рис. 2.1 подано блок-схему

експериментальних досліджень, а нижче детально описано методики кожної з її стадій.

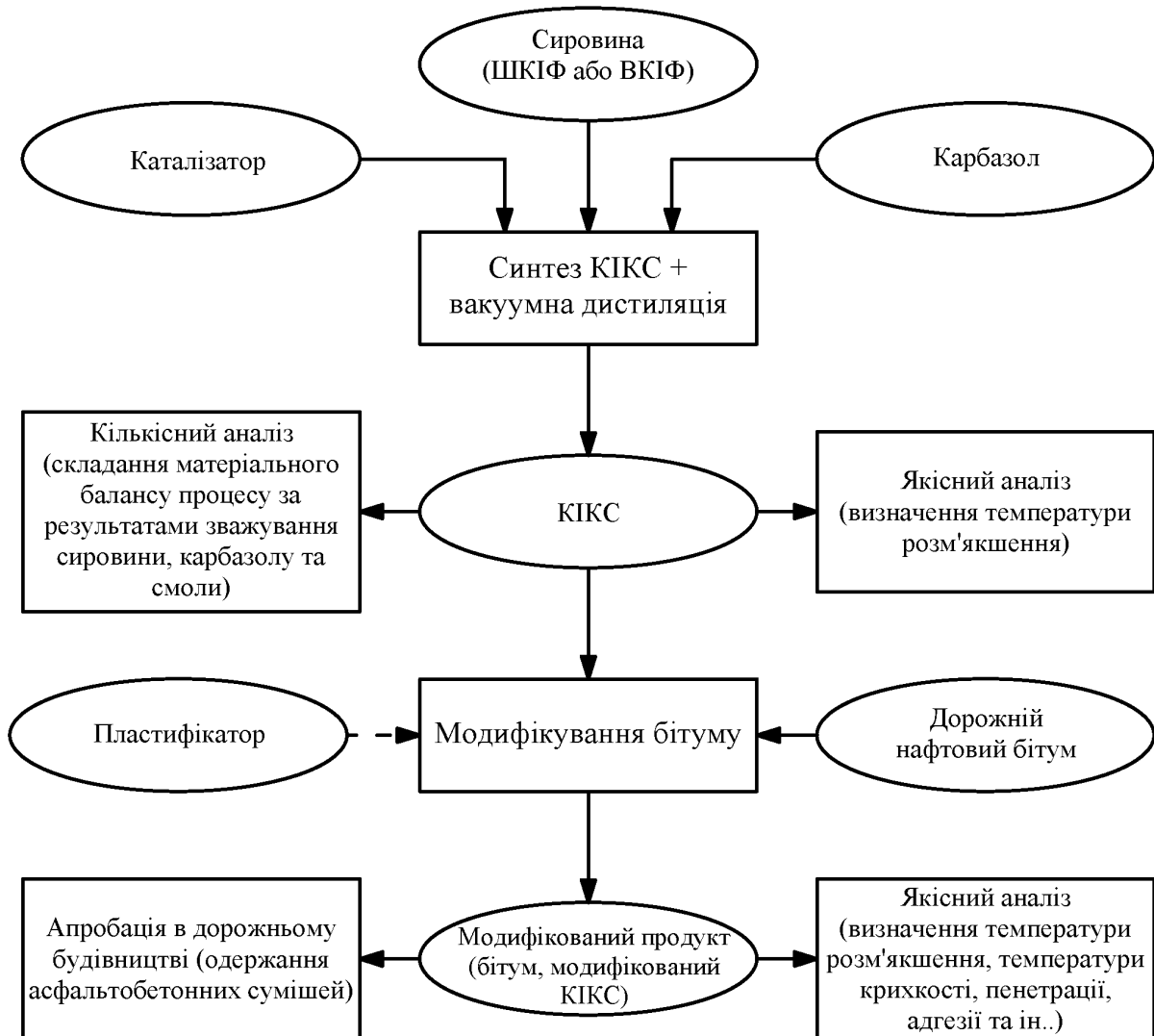


Рис. 2.1. Блок-схема експериментальних досліджень

2.2.1. Синтез кумарон-інден-карбазольної смоли. Синтез кумарон-інденової смоли, модифікованої карбазолом здійснювали методом йонної коолігомеризації за наступним алгоритмом дій:

- осушення сировини (ШКІФ або ВКІФ) і видалення з неї піридинових основ внаслідок змішування з 72 %-ою сульфатною кислотою;
- завантаження сировинної суміші (ШКІФ або ВКІФ + карбазол) в реактор;
- вмикання перемішування та фіксація сталої кількості обертів мішалки;

- нагрівання реакційного середовища до заданої температури (з врахуванням екзоефекту процесу), додавання визначеної кількості каталізатора, фіксація початку процесу;

- після закінчення часу синтезу промивання отриманого полімеризату водою до нейтральної реакції;

- відділення непрореагованої сировини від кумарон-інден-карбазольної смоли (КІКС) методом вакуумної дистиляції;

- за результатами зважування сировини, карбазолу та КІКС визначення виходу останньої.

На рис. 2.2 наведено схему лабораторної установки синтезу кумарон-інден-карбазольної смоли.

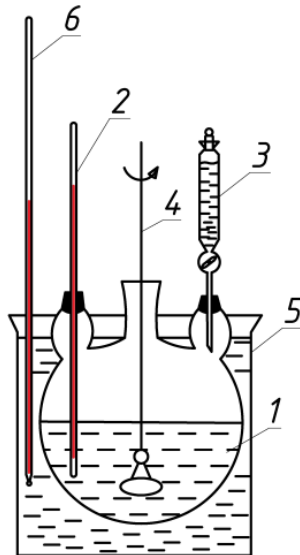


Рис. 2.2. Схема лабораторної установки синтезу кумарон-інден-карбазольної смоли

1 – круглодонна трьохгорла колба; 2, 6 – термометр; 3 – ділильна лійка/дозатор;

4 – перемішувальний пристрій; 5 – термостат.

2.2.2. Одержання модифікованих бітумів. Модифікування бітуму КІКС здійснювали за наступною методикою:

- нагрівання заданої кількості бітуму до температури модифікування;

- вмикання перемішування та фіксація сталої кількості обертів мішалки;

- додавання заданої кількості модифікатора (КІКС) до нагрітого бітуму, фіксація початку процесу;
- вимикання нагрівання і перемішування після фіксації закінчення процесу;
- проведення якісного аналізу модифікованого бітуму.

На основі визначення якісних показників отриманого продукту робили висновок про його відповідність вимогам нормативних документів в галузі бітумних дорожніх будівельних матеріалів.

Лабораторна установка для одержання модифікованих бітумів подана на рис. 2.3.

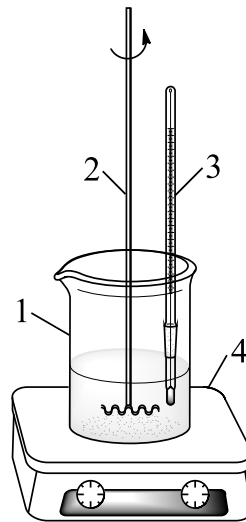


Рис. 2.3. Лабораторна установка для одержання модифікованих бітумів  
1 – циліндрична ємність; 2 – перемішувальний пристрій; 3 – термометр; 4 – електронагрівач.

2.2.3. Одержання асфальтобетонних сумішей. Приготування та випробування асфальтобетонних сумішей (АБ) проводили згідно [76].

Для виготовлення АБ використовували щебінь фракцій 15–20, 10–15 і 15-10 мм (Мокрянський гранітний кар'єр, Україна), щебеневиї відсів фракцій 0,63–5 мм і 0,071-0,63 мм (Мокрянський гранітний кар'єр, Україна), мінеральний порошок вапняковий (марки МП І) і бітум БНД2 (звичайний і модифікований кумарон-інден-карбазольною смолою). Склад асфальтобетонної суміші наведений в табл. 2.8.

Склад асфальтобетонної суміші

Матеріал	Вміст матеріалу в асфальтобетоні, % мас.
Щебінь фр. 15-20 мм	5,0
Щебінь фр. 10-15 мм	15,0
Щебінь фр. 15-10 мм	20,0
Щебенекий відсів фр. 0,63-5 мм	32,0
Щебенекий відсів фр. 0,071-0,63 мм	18,0
Мінеральний порошок вапнякий (марки МП I)	10,0
Разом	100,00
Бітум БНД2 або Бітум БНД2 + 1,0 % мас. КІКС	6,5

### 2.3. Методики аналізу вихідних речовин і продуктів

2.3.1. Визначення фізико-технологічних показників. Визначення фізико-технологічних показників вихідних та модифікованих бітумів здійснювали згідно методик наведених у відповідних нормативних документах (табл. 2.9).

Таблиця 2.9

Аналіз вихідних та модифікованих бітумів

Показник	Нормативний документ
Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С	ДСТУ EN 1426:2018 [77]
Температура розм'якшеності	ДСТУ EN 1427:2018 [78]
Температура крихкості по методу Фрааса	ДСТУ EN 12593:2018 [79]

Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С	ДСТУ 8825:2019 [80]
Зчеплюваність із поверхнею скла	ДСТУ Б В.2.7-81-98 [74]
Зчеплюваність із поверхнею щебеню	ДСТУ 8787:2018 [72]
Температура спалаху у відкритому тиглі	ДСТУ ГОСТ 4333:2018 [82]
Розчинність в органічному розчиннику	ДСТУ EN 12592:2018 [83]
Зміна маси (після прогрівання)	ДСТУ EN 12607-1:2015 [81]
	та ДСТУ EN 12607-2:2019 [84]
Залишкова пенетрація (після прогрівання)	ДСТУ EN 12607-1:2015 [81]
	та ДСТУ EN 12607-2:2019 [84]
Зміна температури розм'якшеності (після прогрівання)	ДСТУ EN 12607-1:2015 [81]
	та ДСТУ EN 12607-2:2019 [84]

Оскільки температурні межі википання широкої кумарон-інденової фракції аналогічні до світлих нафтопродуктів (бензин, дизельне паливо), то її фракційний склад визначали в апараті АРН-2 згідно методики поданої у [84].

2.3.2. Спектральні дослідження. Інфрачервоні (ІЧ) спектри вихідного і модифікованого бітуму, а також КІКС реєстрували на інтерференційному Фур'є-спектрофотометрі «Thermo scientific Nicolet iS10». Одержана в електронному форматі спектрограма оброблялась та ідентифікувалась на комп'ютері за допомогою програмного забезпечення спектрофотометра «Thermo scientific Nicolet iS10».

Рентгенофлуоресцентний аналіз кам'яного матеріалу здійснювали в ЦККНО «Лабораторія перспективних технологій створення та фізико-хімічного аналізу нових речовин і функціональних матеріалів» (Національний

університет «Львівська політехніка») на спектрометрі ElvaX Light SDD з програмним забезпеченням, розробленим фірмою-виробником «Elvatech».

Спектр флуоресценції легких елементів (від Na до Cl) фіксували із додатковою продувкою системи гелієм. Для елементів з більшим порядковим номером спектр флуоресценцію фіксували без використання гелію.

2.3.3. Хроматографічний аналіз. Для якісного та кількісного аналізу широкої та вузької кумарон-інденової фракцій використовували проявну газо-адсорбційну хроматографію (хроматограф – «Хроматек-кристал 5000.2»; чутливий пристрій – детектор іонізації у полум'ї). Розділення компонентів здійснювалося на капілярній колонці довжиною 50 м з нанесеною рідкою фазою Пона (парафіни, олефіни, нафтени, ароматика). Газ-носієй – гелій. Програмування температури – від 40 до 180 °С (прилад відкалібрований для аналізу бензинів). Похибка – 0,01% об. Хроматограми аналізувалися з допомогою програмного забезпечення «Хроматек-аналітик 1.5» і «Хроматек-gasoline».

## 2.4. Методики проведення розрахунків

2.4.1. Розрахунок кількісних показників. Розрахунок виходу кумарон-інден-карбазольної смоли здійснювали за формулою:

$$X_{\text{КІКС}} = \frac{m_{\text{КІКС}}}{m_{\text{фракц.}} + m_{\text{карб.}}} \cdot 100 \quad (2.1)$$

де  $X_{\text{КІКС}}$  – вихід кумарон-інден-карбазольної смоли, % мас на сировину;

$m_{\text{КІКС}}$  – маса кумарон-інден-карбазольної смоли, г;

$m_{\text{фракц.}}$  – маса попередньо обробленої широкої/вузької кумарон-інденової фракції, г;

$m_{\text{карб.}}$  – маса карбазолу (у випадку його використання), г.



2.4.2. Розрахунок фізико-технологічних показників. Інтервал пластичності бітумів розраховували за формулою:

$$\Delta t = t_{\text{розм.}} - t_{\text{кр.}} \quad (2.2)$$

де  $\Delta t$  – інтервал пластичності, °С;

$t_{\text{розм.}}$  – температура розм'якшеності, °С;

$t_{\text{кр.}}$  – температура крихкості, °С.

Індекс пенетрації визначали згідно п.п. 10.6 ДСТУ EN 12607-2:2019 [84] за формулою:

$$ІП = \frac{20 \cdot t_{\text{розм.}} + 500 \cdot \lg P_{25} - 1952}{t_{\text{розм.}} - 50 \cdot \lg P_{25} + 120}, \quad (2.3)$$

де  $ІП$  – індекс пенетрації;

$t_{\text{розм.}}$  – температура розм'якшеності, °С;

$P_{25}$  – пенетрація,  $\text{м} \cdot 10^{-4}$  (0,1 мм).

Середню густина зразка асфальтобетону розраховували за формулою:

$$\rho_m = \frac{m \cdot \rho_w}{m_2 - m_1} \quad (2.4)$$

де  $m$  – маса зразка на повітрі до зволоження, г;

$\rho_w$  – істинна густина води,  $1 \text{ г/см}^3$ ;

$m_2$  – маса зразка, витриманого 30 хв. у воді та зваженого на повітрі, г;

$m_1$  – маса зразка, витриманого 30 хв. у воді та зваженого у воді, г.

Водонасичення зразка асфальтобетону розраховували за формулою:

$$W = \frac{m_3 - m}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (2.5)$$

де  $m_3$  – маса насиченого водою зразка, зваженого на повітрі, г;

$m$  – маса сухого зразка, зваженого на повітрі, г;

$m_2$  – маса зразка, витриманого 30 хв. у воді та зваженого на повітрі, г;

$m_1$  – маса зразка, витриманого 30 хв. у воді та зваженого у воді, г.

2.4.3. Розрахунок відтворюваності експериментів та показників адекватності експериментально-статистичної моделі. Адекватність рівнянь регресії перевіряли підставляючи в них вибрані значення чинників експерименту ( $X_1 - X_4$ ). Далі знаходили очікувані значення функцій відклику ( $Y_{ij}^{per}$ ), згідно яких розраховували залишки:

$$\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{per} - Y_{ij}, \quad (2.6)$$

де  $Y_{ij}$  – спостережувані значення показників, отримані в експерименті;

$Y_{ij}^{per}$  – значення функцій відклику, розраховані за рівняннями регресій;

$i$  – номер функції відклику (критерію, чинника; ( $i = \overline{1, 2, 3}$ ));

$j$  – номер досліду.

Оцінку адекватності математичної моделі проводили за наступними параметрами:

- середніми відносними похибками апроксимації ( $\varepsilon_i$ );
- коефіцієнтом детермінації ( $R_i^2$ );
- критеріями Фішера ( $F_i$ ) і статистики ( $F_{ri}$ ).

Показник середньої відносної похибки апроксимації розраховували за формулою:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left| \frac{Y_{ij} - Y_{ij}^{per}}{Y_{ij}} \right|, \quad (2.7)$$

де  $n$  – обсяг вибірки (кількість експериментів);

$Y_{ij}$  – спостережувані значення показників, отримані в експерименті;

$Y_{ij}^{per}$  – значення функцій відклику, розраховані за рівняннями регресій;

$i$  – номер функції відклику;

$j$  – номер досліду.

Для перевірки адекватності багатofакторної регресійної моделі використовували  $F_i$  – критерій Фішера, який розраховували за формулою:

$$F = \frac{S_{per_i}^2}{S_{zal_i}^2}, \quad (2.8)$$

де  $S_{pez_i}^2$  – дисперсія експериментальних функцій відклику відносно їх середнього значення;

$S_{зал_i}^2$  – залишкова дисперсія функцій відклику.

$$S_{pez_i}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2, \quad (2.9)$$

де  $\bar{Y}_i$  – середнє експериментальне значення функції відклику.

$$S_{зал_i}^2 = \frac{1}{n-m_i} \sum_{j=1}^n (Y_{ij}^{pez} - Y_{ij})^2, \quad (2.10)$$

де  $m_i$  – число коефіцієнтів у рівнянні регресії.

Використовуючи таку схему розрахунку критерій Фішера має бути більшим табличного при рівні значимості  $\alpha$  та числах ступенів свободи  $(n-1)$  і  $(n-m_i)$ . Тоді він показує у скільки разів змінюється розсіювання результатів відносно лінії отриманого рівняння регресії у порівнянні з розсіюванням відносно середнього значення [86].

Значимість залежності функцій відклику від чинників процесу характеризує коефіцієнт детермінації ( $R^2$ ). Він знаходиться в межах від 0 до 1. Визначається за методиками, описаними в [87].

Мірою статистичної значимості  $R_i^2$  є критерій статистики ( $F_{r_i}$ ). Його розраховували за формулою:

$$F_{r_i} = \frac{n - k_i - 1}{k_i} \cdot \frac{R_i^2}{1 - R_i^2}, \quad (2.11)$$

де  $k_i$  – кількість коефіцієнтів рівняння регресії без вільного члена.

Критерій статистики  $F_{r_i}$  порівнювали з критичним значенням  $F_{rkr_i}$ , визначеним за таблицями при рівні значимості  $\alpha$  та числах ступенів свободи  $k_i$  і  $(n-k_i-1)$ . При  $F_{r_i} \leq F_{rkr_i}$  – приймається нульова гіпотеза, тобто статистично незначиме рівняння регресії. При  $F_{r_i} > F_{rkr_i}$  – відхиляється нульова гіпотеза, тобто приймається альтернативна гіпотеза про статистичну значимість рівняння регресії.

На основі рівнянь регресії методом рівномірного пошуку (мінімальних чи максимальних) значень функції відклику (див. програму, подану в додатку А) знаходили оптимальні умови процесу, які б забезпечували максимальний вихід КІКС та адгезія до скла бітуму, модифікованого КІКС.

2.4.4. Розрахунок кінетичних параметрів процесу одержання КІКС. Ефективну енергію активації розраховували за методикою описаною у [88-90]. Зокрема, за міру швидкості реакції приймалася безрозмірна величина, що дорівнювала частці неперетворених компонентів вихідної сировини і яку розраховували за формулою:

$$C = 1 - \frac{Y_2}{100}, \quad (2.12)$$

де  $Y_2$  – вихід КІКС на реакційноздатні компоненти сировини, %.

Для реакцій другого порядку ефективну константу швидкості реакцій розраховували за формулою:

$$k_{\text{еф}} = \frac{1/C - 1/C_0}{\tau - \tau_0} \quad (2.13)$$

де  $C_0$  – початкове значення частки неперетворених компонентів у вихідній сировині при початковій тривалості реакцій ( $\tau_0$ ).

Параметри рівняння Арреніуса ( $k_{0\text{еф}}$ ,  $E_{\text{еф}}$ ) визначали відповідно розрахунковим і графічним методами.

$$k_0 = e^{\frac{\ln k_i \cdot T_i - T_{i+1} \cdot \ln k_{i+1}}{T_i - T_{i+1}}} \quad (2.14)$$

де  $k_{i\text{ еф}}$ ,  $k_{i+1\text{ еф}}$  – ефективні константи швидкості реакцій, при відповідних температурах  $T_i$  та  $T_{i+1}$ .

У випадку виконання рівняння Арреніуса залежність ефективної константи швидкості від температури у координатах  $\ln k - 1/T$  повинна мати прямолінійний характер (пряма лінія). Енергія активації у такому випадку може бути визначена із тангенсу кута нахилу прямої за формулою:

$$E_{\text{еф}} = - R \cdot \text{tg} \alpha, \quad (2.15)$$

де  $\alpha$  – кут нахилу;

$R$  – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·К)).

На основі рівняння Арреніуса і визначених  $k_{0\text{еф}}$ ,  $E_{\text{еф}}$ , використовуючи формулу (2.12), можна запропонувати загальний вигляд залежності виходу КІКС від температури та тривалості процесу:

$$Y_2 = 100 - \frac{100}{1/C_0 + k_0 \cdot (\tau - \tau_0) \cdot e^{\frac{-E}{RT}}} \quad (2.16)$$

2.4.5. Розрахунок інтенсивності перемішування середовища при модифікуванні доржнього бітуму. Для характеристики інтенсивності перемішування середовища (модифікування дорожнього бітуму кумарон-інден-карбазольною смолою) на основі рекомендації, поданої у [91], розраховували модифікований критерій Рейнольдса:

$$Re_m = \frac{\rho_v \cdot n \cdot d_x}{\nu_v}, \quad (2.17)$$

де  $n$  – кількість обертів мішалки, об/с. ( $n=6,67$  об/с);  $\rho_v$  – густина води при 20 °С, кг/м<sup>3</sup> ( $\rho_v = 1000$  кг/м<sup>3</sup>);  $d_x$  – модифікований характеристичний параметр, який характеризує конструкцію ємності модифікування бітуму і мішалки, м<sup>2</sup>;  $\nu_v$  – в'язкість води при 20 °С, Па·с ( $\nu_v = 1,002 \cdot 10^{-3}$ ).

$$d_x = \left( \frac{(D_e)^2}{d_m} \right)^2, \quad (2.18)$$

де  $D_e$  – діаметр ємності у якій здійснювали модифікування, м ( $D_e = 0,08$  м);  $d_m$  – діаметр мішалки, м ( $d_m = 0,05$  м).

Тоді:

$$d_x = 0,016384, \\ Re_m = 109500$$

Значення модифікованого критерія Рейнольдса свідчить, що модифікування дорожнього бітуму здійснювали в турбулентному режимі.

## РОЗДІЛ 3

### ОДЕРЖАННЯ КУМАРОН-ІНДЕН-КАРБАЗОЛЬНОЇ СМОЛИ

Проведений в першому розділі огляд джерел літератури щодо модифікаторів дорожніх нафтових бітумів показав, що введення в структуру кумарон-інденового модифікатора функційної азотовмісної групи («модифікування модифікатора») з метою покращення адгезійних властивостей КІС виглядає цікавим і перспективним науковим напрямком. Оскільки сировинною базою для синтезу КІС є кумарон-інденвмісні фракції, виділені з рідких продуктів коксування вугілля, то було вирішено звернути увагу на останні, як на джерело не тільки кумарону й індену, а і азотовмісних речовин. Першочергово – це карбазол, який є компонентом антраценової фракції смоли коксування вугілля.

З огляду на все вищесказане даний розділ присвячений вивченню процесу синтезу кумарон-інден-карбазольного модифікатора і встановленню характеру його впливу на характеристики дорожнього бітуму.

#### 3.1. Вибір базових умов одержання КІКС

Дослідження в напрямку одержання кумарон-інден-карбазольної смоли розпочинали зі встановлення базових умов синтезу полімерних продуктів такого типу, зокрема вивчали:

- вплив фракційного складу сировини на вихід, термопластичні та адгезійні властивості смоли і бітуму, модифікованого нею;
- ефект від додавання карбазолу до сировини на вихід, термопластичні та адгезійні властивості смоли і бітуму, модифікованого нею;
- вплив температури відгонки непрореагованої сировини на вихід, термопластичні та адгезійні властивості смоли і бітуму, модифікованого нею;
- вплив типу каталізатора на вихід, термопластичні та адгезійні властивості смоли і бітуму, модифікованого нею.

3.1.1. Вибір сировини. Для синтезу кумарон-інденової смоли (КІС) як сировину використовували широку кумарон-інденову фракцію (ШКІФ) і виділену з неї вузьку кумарон-інденову фракцію (ВКІФ). Їх характеристики подано в п.п. 2.1.

На основі аналізу джерел літератури [62, 66, 92] були вибрані умови синтезу КІС, які наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

## Умови синтезу смоли з ШКІФ та ВКІФ

Сировина <sup>1</sup>	ШКІФ ВКІФ
Каталізатор	TiCl <sub>4</sub>
Витрата каталізатора, % мас. на сировину	3,0
Температура, °С	100
Тривалість, хв..	40,0
Верхня температурна межа відгонки <sup>2</sup> непрореагованої сировини, °С	120

<sup>1</sup>Сировина була попередньо оброблена (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти).

<sup>2</sup>Відгонку здійснювали під вакуумом; надлишковий тиск становив – 25 мм.рт.ст..

Синтез кумарон-інденових смол здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1. В табл. 3.2 наведено вихід і основну термопластичну характеристику (температуру розм'якшення) КІС, отриманих в лабораторних умовах, а також, для порівняння результатів, КІС, одержану промислово.

Вплив фракційного складу сировини на вихід і температуру розм'якшення  
смоли

Показник	Значення
КІС1 (одержана з ШКІФ)	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	18,10
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	75
КІС2 (одержана з ВКІФ)	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	29,40
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	97
КІС3 <sup>2</sup>	
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	91

<sup>1</sup>Вихід смоли визначався на попередньо оброблену сировину (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти).

<sup>2</sup>КІС3 – промислова кумарон-інденова смола виробництва фірми «Shanghai ZZ New Material Tech. Co., Ltd» (Китай).

Як видно з табл. 3.2 вихід кумарон-інденової смоли (КІС1), одержаної з сировини широкого фракційного складу (ШКІФ) є значно меншим, ніж вихід КІС2, одержаної з вузької кумарон-інденової фракції, що є логічним з огляду на меншу концентрацію реакційно здатних стиролу, кумарону та індену у ШКІФ (25,31 % мас.) порівняно з ВКІФ (33,79 % мас.). Тобто, якщо завантажити однакову масову кількість ШКІФ і ВКІФ у реакційний апарат, то у випадку використання вузької кумарон-інденової фракції отримаємо у 1,6 разів ( $29,40/18,10=1,6$ ) більше смоли. Тому з позиції матеріальних, ресурсних і економічних витрат, за умови одержання максимальної кількості смоли, синтез КІС доцільно проводити використовуючи ВКІФ.

Слід звернути увагу на те, що температура розм'якшення КІС2 є значно вищою, ніж  $t_{розм.}$  КІС1. Такий негативний ефект впливу розширення температурних меж википання сировини на термопластичну характеристику смоли можна пояснити двома факторами:



- збільшення концентрації реакційно здатних компонентів у сировині інтенсифікує процес полімеризації (збільшується концентрація реакційних центрів в одиниці об'єму середовища) і сприяє утворенню полімерних продуктів з більш щитою структурою;

- від смоли, отриманої з сировини широкого фракційного складу після синтезу доводиться відганяти значно більшу кількість розчинника (непрореагованої сировини), що не завжди вдається зробити в повній мірі.

Температура розм'якшення КІС3 є наближена до  $t_{\text{розм. КІС2}}$ , тому можна припустити, що в промисловості таку смолу отримують саме з сировини вузького фракційного складу.

В табл. 3.3 та 3.4 наведено результати щодо впливу додавання смол КІС1-КІС3 до дорожнього нафтового бітуму марки БНД 70/100 (БНД1 згідно табл. 2.5) на його основні термопластичні і адгезійні властивості (модифікування бітуму).

Таблиця 3.3

Вплив фракційного складу сировини на термопластичні властивості смоли

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст смоли у модифікованому бітумі <sup>1</sup> , % мас.				
	0,0 <sup>2</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0
<b>КІС1 (одержана з ШКІФ)</b>					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	48	48	48	49	50
Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	76	76	76	70	64
Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	69	69	69	65	59
<b>КІС2 (одержана з ВКІФ)</b>					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	48	48	49	50	50
Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	76	74	72	66	59
Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	69	69	68	60	50

КІСЗ <sup>3</sup>					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	48	48	48	50	50
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	76	74	72	68	61
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	69	69	67	63	54

<sup>1</sup>Умови змішування смоли з бітумом: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

<sup>2</sup>Чистий немодифікований бітум (характеристики наведені в п.п. 2.1).

<sup>3</sup>КІСЗ – промислова кумарон-інденова смола виробництва фірми «Shanghai ZZ New Material Tech. Co., Ltd» (Китай).

Таблиця 3.4

Вплив фракційного складу сировини на адгезійні властивості смоли

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст смоли у модифікованому бітумі <sup>1</sup> , % мас.				
	0,0 <sup>2</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0
КІС1 (одержана з ШКІФ)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	44	47	56	65
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	2,5	2,5	3,0
КІС2 (одержана з ВКІФ)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	44	48	54	63
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	2,5	3,0	3,0

КІСЗ <sup>3</sup>									
Зчеплюваність	модифікованого	бітуму	з		44	44	47	56	64
поверхнею скла, %									
Зчеплюваність	модифікованого	бітуму	з		2,5	2,5	2,5	3,0	3,0
поверхнею щебеню, бал									

<sup>1</sup>Умови змішування смоли з бітумом: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

<sup>2</sup>Чистий немодифікований бітум (характеристики наведені в п.п. 2.1).

<sup>3</sup>КІСЗ – промислова кумарон-інденова смола виробництва фірми «Shanghai ZZ New Material Tech. Co., Ltd» (Китай).

Результати модифікування КІС1, 2 (табл. 3.3, 3.4) показали, що додавання отриманих кумарон-інденових смол до дорожнього нафтового бітуму з одного боку позитивно впливає на його термопластичні і адгезійні властивості, а з іншого, – цей позитивний ефект не задовольняє вимоги нормативних документів [66, 67], а саме:

- температура розм'якшення поступово зростає при збільшенні вмісту КІС в бітумі, проте зменшуються penetрація та дуктильність; вміст смоли в бітумі на рівні 1,5-2,0 % мас. є максимально можливим з огляду на допустиму межу зменшення penetрації згідно [70], при цьому даний вміст КІС в модифікованому продукті не забезпечує вимоги [70] щодо температури розм'якшення;

- адгезійні властивості модифікованого бітуму покращуються, порівняно з вихідним, проте очевидно, що досягти необхідного згідно [71] значення вдасться при вмісті КІС у бітумі значно більшому ніж 1,0 % мас., що є недопустимо з точки зору максимального вмісту адгезійних добавок в бітумі у промислових умовах; якщо ж орієнтуватись на [70], то додавання даної смоли до бітуму в кількості >3,0 % мас. забезпечить адгезійні властивості модифікованого продукту.

Характер впливу додавання до бітуму промислової КІС3 відтворює ефект від модифікування бітуму лабораторними КІС1 та КІС2, що свідчить про певну «ідентичність» даних полімерних продуктів.

Таким чином фракційний склад вихідної сировини несуттєво впливає на характер зміни якісних характеристик бітуму, проте має значний вплив на якісні і кількісні характеристики кумарон-інденових смол. Так, КІС2, отримана з сировини вузького фракційного складу (ВКІФ), володіє вищою температурою розм'якшення, порівняно з КІС1, яка була отримана з широкої кумарон-інденової фракції (ШКІФ). Також при однаковому масовому завантаженню реактора сировиною вихід КІС2 є значно більшим, ніж КІС1.

Крім вищесказаного, використання ВКІФ для синтезу КІС також є обґрунтованим з огляду на те, що:

- синтез кумарон-інденової смоли з ШКІФ вимагає відділення значно більшої кількості непрореагованої сировини від КІС;
- при однаковій масовій кількості каталізатора в реакційній системі (з розрахунку на смолоутворюючі компоненти), його концентрація у випадку застосування сировини вузького фракційного складу є значно вищою, що позитивно впливає на перебіг полімеризаційних процесів.

3.1.2. Встановлення ефекту від додавання карбазолу до сировини. Для перевірки/підтвердження гіпотези (п.п. 1.3.3) позитивного впливу модифікування кумарон-інденової смоли карбазолом, на основі результатів експериментальних досліджень, описаних в попередньому підпункті, на стадії синтезу до вузької кумарон-інденової фракції додавали карбазол (характеристики подано в п.п. 2.1).

Умови синтезу (табл. 3.5) кумарон-інден-карбазольної смоли (КІКС), порівняно з синтезом КІС, були незмінні.

## Умови синтезу смоли [62, 66, 92]

Сировина <sup>1</sup>	ВКІФ
Каталізатор	TiCl <sub>4</sub>
Витрата каталізатора, % мас. на сировину	3,0
Витрата карбазолу <sup>2</sup> , % мас.	20,0/6,8
Температура, °С	100
Тривалість, хв..	40,0
Верхня температурна межа відгонки <sup>3</sup> непрореагованої сировини, °С	120

<sup>1</sup>Сировина була попередньо оброблена (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти).

<sup>2</sup>На смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден) / на ВКІФ<sup>1</sup>.

<sup>3</sup>Відгонку здійснювали під вакуумом; надлишковий тиск становив - 25 мм.рт.ст..

Синтез кумарон-інден-карбазольної смоли здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1.

Всі отримані результати щодо КІКС1 порівнювали з результатами щодо немодифікованої смоли (КІС2).

В табл. 3.6 наведено вихід і базову термопластичну характеристику (температуру розм'якшення) отриманої КІКС1.

Таблиця 3.6

Вплив додавання карбазолу до сировини на вихід і температуру розм'якшення

## смоли

Показник	Значення
КІКС1	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	47,93
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	27
КІС2	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>2</sup>	29,40

Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	97
---	----

<sup>1</sup>Вихід смоли визначався на попередньо оброблену сировину (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти) + карбазол.

<sup>2</sup>Вихід смоли визначався на попередньо оброблену сировину (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти).

Як видно з табл. 3.6 вихід КІКС1 є значно більшим ніж вихід КІС2, що ймовірно свідчить про позитивний вплив карбазолу на ступінь полімеризації стиролу, кумарону та індену. Також дані, наведені в табл. 3.6, показують, що карбазол значно зменшує температуру розм'якшення смол; імовірно, що в ході процесу він «обриває» полімерний ланцюг.

Далі смолою КІКС1 здійснювали модифікування окисненого дорожнього нафтового бітуму (БНД1 згідно табл. 2.5). В табл. 3.7 та 3.8 наведено отримані результати.

Таблиця 3.7

Вплив додавання карбазолу до сировини на термопластичні властивості смоли

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст смоли у модифікованому бітумі <sup>1</sup> , % мас.				
	0,0 <sup>2</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0
<b>КІКС1</b>					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	48	48	48	46	45
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	76	75	79	84	93
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	69	69	72	70	60
<b>КІС2</b>					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	48	48	49	50	50
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	76	74	72	66	59
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	69	69	68	60	50

<sup>1</sup>Умови змішування смоли з бітумом: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

<sup>2</sup>Чистий немодифікований бітум (характеристики наведені в п.п. 2.1).

## Вплив додавання карбазолу до сировини на адгезійні властивості смоли

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст смоли у модифікованому бітумі <sup>1</sup> , % мас.				
	0,0 <sup>2</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0
<b>КІКС1</b>					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	63	74	92	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,0	4,0	4,5	5,0
<b>КІС2</b>					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	44	48	54	63
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	2,5	3,0	3,0

<sup>1</sup>Умови змішування смоли з бітумом: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

<sup>2</sup>Чистий немодифікований бітум (характеристики наведені в п.п. 2.1).

Оскільки  $t_{розм.}$  КІКС1 є меншою ніж  $t_{розм.}$  вихідного бітуму, то дана смола виступає його «розріджувачем». Так, збільшення вмісту КІКС1 в бітумі забезпечує постійне зменшення температури розм'якшення і збільшення пенетрації (табл. 3.7). Дуктильність модифікованого продукту проходить через максимум – до певної межі КІКС1 покращує здатність бітуму до розтягнення, після чого його консистенція стає настільки «рідкою», що нитка бітуму обривається значно швидше, порівняно, навіть, з вихідним бітумом.

Порівнюючи модифікуючий ефект КІКС1 і КІС2 (табл. 3.7) можна стверджувати, що додавання карбазолу до сировини обернено пропорційно впливає на термопластичні властивості продуктів такого типу – якщо КІС2 погіршує пенетрацію і дуктильність бітуму, покращуючи  $t_{розм.}$ , то КІКС1

забезпечує розтяжність і penetрацію в необхідних межах (щодо вимог [70]) навіть при достатньо високому вмісті смоли в бітумі (3,0 % мас.), при цьому температура розм'якшення постійно зменшується.

Щодо адгезійних властивостей кумарон-інден-карбазольної смоли (табл. 3.8), то тут спостерігається зовсім інша тенденція, в порівнянні зі звичайною кумарон-інденовою смолою. Видно, що додавання до сировини для синтезу смоли карбазолу суттєво інтенсифікує здатність модифікованого бітуму зчеплюватись з поверхнею скла і щебеню. КІКС1 у кількості 2,0 % мас. і більше повністю забезпечує необхідну адгезію бітуму (до скла  $\geq 75$  %, до щебеню  $\geq 4,5$  балів), якщо орієнтуватись на [70]. Звичайна кумарон-інденова смола (без карбазолу) надто слабо, як для модифікуючої речовини, покращує адгезію дорожнього бітуму.

Якщо орієнтуватись на вимоги до показників зчеплюваності модифікованих бітумів з поверхнею мінеральних матеріалів згідно [71], то у випадку використання КІКС1 необхідна адгезія до скла (75 %) забезпечується при вмісті смоли в бітумі на рівні приблизно 1,0 % мас. і більше (табл. 3.8), а до щебеню (не менше 5 балів) -  $\geq 3,0$  % мас. Проте, нажаль, кількість модифікатора в бітумі (якщо говорити про адгезійний додаток) в кількості  $\geq 3,0$  % мас значно перевищує витрату промислових адгезійних модифікаторів (0,1-2,0 % мас.).

З огляду на вищесказане можна зробити висновок, що модифікування кумарон-інденової смоли карбазолом на стадії її синтезу є доцільним. Цей додаток:

- позитивно впливає на адгезійні властивості бітуму, при цьому даний ефект є значно сильнішим порівняно з не модифікованою КІС;

- має «нейтральний» вплив на термопластичні властивості бітуму, оскільки забезпечує необхідне значення penetрації і дуктильності, незначно погіршуючи температуру розм'якшення.



Останній ефект можна виправити з «незначно негативного» на «позитивний», імовірно, за рахунок досягнення оптимальної  $t_{\text{розм. КІКС}}$ , чому і є присвячений наступний п.п. роботи.

3.1.3. Вибір оптимальної температури відгонки непрореагованої сировини. Вихід смоли та її температура розм'якшення значно залежать від умов відділення непрореагованої сировини (розчинника) від полімеризату, зокрема, від температури і тиску. В усіх попередніх роботах, наприклад [93-95], присвячених одержанню інден-кумаронових полімерних продуктів саме як модифікаторів дорожніх нафтових бітумів, ця стадія процесу синтезу КІС практично не вивчалась.

Для дослідження того, як впливає температура відгонки непрореагованої сировини від полімеризату на вихід, термопластичні та адгезійні властивості смоли і бітуму, модифікованого нею, в однакових умовах (табл. 3.9) синтезували кілька зразків КІКС від яких при різних температурах відганяли розчинник.

Таблиця 3.9

Умови синтезу смоли [62, 66, 92]

Сировина <sup>1</sup>	ВКІФ
Каталізатор	TiCl <sub>4</sub>
Витрата каталізатора, % мас. на сировину	3,0
Витрата карбазолу <sup>2</sup> , % мас.	20,0/6,8
Температура, °С	100
Тривалість, хв..	40,0
Верхня температурна межа відгонки <sup>3</sup> непрореагованої сировини, °С	120
	150
	180
	200

<sup>1</sup>Сировина була попередньо оброблена (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти).

<sup>2</sup>На смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден) / на ВКІФ.

<sup>3</sup>Відгонку здійснювали під вакуумом; надлишковий тиск становив - 25 мм.рт.ст.

Щодо надлишкового тиску перегонки, то його значення для всіх експериментальних досліджень щодо синтезу КІКС було однаковим і становило 25 мм.рт.ст. Його вибір обумовлений верхньою температурною межею википання сировини синтезу (ШКІФ, ВКІФ), а саме 200 і 190 °С відповідно. Так, вибрані 25 мм.рт.ст., незалежно від температури відгонки непрореагованої сировини (табл. 3.9), в повній мірі забезпечували відділення навіть найважчих компонентів сировини, що не вступили в полімеризаційні процеси і характеризуються  $t_{\text{кипіння}}$  близько 200 °С (табл. 3.10).

Поряд з цим бачимо, що вибрані значення  $t_{\text{відгонки}}$  не забезпечували би відділення непрореагованого карбазолу (якщо такий є в середовищі після закінчення синтезу) від суміші, оскільки його  $t_{\text{кипіння}}=355$  °С. Для його відділення потрібно або збільшувати температуру відгонки, яка в перерахунку на атмосферний тиск має становити  $>355$  °С, або вводити в реакційне середовище таку кількість карбазолу, яка повністю вступатиме в хімічні перетворення із максимально позитивним впливом на якість отримуваної КІКС. Перший варіант (коли  $t_{\text{відгонки}}$  в перерахунку на атмосферний тиск становитиме  $> 355$  °С), імовірно, призведе до процесів крекінгу, отриманої смоли, тому він є неприпустимим. Другому варіанту (підбору оптимальної кількості карбазолу в реакційному середовищі) присвячений один з наступних підпунктів роботи.

Таблиця 3.10

Обґрунтування вибору надлишкового тиску відгонки непрореагованої сировини

Вибраний надлишковий тиск відгонки непрореагованої сировини ( $P_{\text{надл.}}$ ), мм.рт.ст.	Температура середовища за вибраного $P_{\text{надл.}}$ , °С	Температура середовища в перерахунку на атмосферний тиск, °С [15]
25	120	225
25	150	262
25	180	299
25	200	321

Слід зауважити, що під «непрореагованою сировиною» розуміємо не тільки залишки сировини, що не вступили в реакційні процеси полімеризації, а й продукти хімічних перетворень, які не можна класифікувати як полі-, чи олігомери, наприклад, сполуки з трьома-чотирма ароматичними кільцями. З огляду на це, отриманий в результаті перегонки дистилят є цікавим продуктом з точки зору подальшого застосування. Наприклад, для підвищення економічної доцільності і ефекту від можливого промислового впровадження розроблюваної технології цей дистилят можна було б використовувати як сировину для одержання пластифікаторів дорожніх нафтових бітумів.

Синтез кумарон-інден-карбазольної смоли здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1. В табл. 3.11 наведено вихід і базову термопластичну характеристику (температуру розм'якшення) отриманих КІКС.

Таблиця 3.11

Вплив температури відгонки непрореагованої сировини на вихід і температуру розм'якшення смоли

Показник	Значення
КІКС1 ( $t_{\text{відгонки}} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	47,93
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, $^\circ\text{C}$	27
КІКС2 ( $t_{\text{відгонки}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	36,70
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, $^\circ\text{C}$	68
КІКС3 ( $t_{\text{відгонки}} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	32,53
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, $^\circ\text{C}$	104
КІКС4 ( $t_{\text{відгонки}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	32,11
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, $^\circ\text{C}$	108

<sup>1</sup>Вихід смоли визначався на попередньо оброблену сировину (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти) + карбазол.

Як видно з табл. 3.11, зі збільшенням температури відгонки вихід смоли зменшується, а температура розм'якшення зростає, що є логічним з точки зору впливу розчинника на кількість та консистенцію твердої речовини. При цьому описані характеристики смоли виходять на сталі значення при  $t_{\text{відгонки}} > 180 \text{ }^\circ\text{C}$ . За цих умов відганяються усі можливі леткі речовини.

Можна вважати, що при температурі відгонки близько  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  непрореагована сировина відділяється від смоли в повній мірі, оскільки вихід КІКС2 (36,70 % мас.) є співрозмірним з вмістом стиrolу, індену, кумарону і карбазолу у сировині (38,00 % мас.). При зменшенні  $t_{\text{відгонки}}$  у смолі залишається частина вихідної сировини, а при її збільшенні, очевидно, починаються процеси крекінгу утворених полімерів, що призводить до утворення певної кількості газоподібних продуктів і, відповідно, зменшення виходу КІКС. Тому оптимальною температурою відгонки розчинника, з точки зору виходу смоли, можна вважати значення близько  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  (КІКС2).

З іншого боку для досягнення максимальної температури розм'якшення КІКС відгонку доцільно здійснювати при температурах  $> 150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Чим більша  $t_{\text{розм. смоли}}$ , тим більша  $t_{\text{розм. модифікованого бітуму}}$ . При цьому, незрозуміло як це вплине на його адгезійні властивості. Тому оптимальна температура відгонки непрореагованої сировини, першочергово, повинна визначатись максимально позитивним впливом смоли на якісні характеристики бітуму. Для встановлення такого ефекту доцільно орієнтуватись на найбільш «жорсткі» вимоги відповідних нормативних документів. На даний час в Україні для термопластичних властивостей – це вимоги [70], а для адгезійних властивостей – [71].

Для цього отриманими смолами КІКС1-КІКС4 здійснювали модифікування окисненого дорожнього нафтового бітуму (бітум БНД1 згідно табл. 2.5). В табл. 3.12 та 3.13 наведено отримані результати.

Вплив температури відгонки непрореагованої сировини на термопластичні властивості смоли

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст смоли у модифікованому бітумі <sup>1</sup> , % мас.				
	0,0 <sup>2</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0
КІКС1 ( $t_{\text{відгонки}} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, $^\circ\text{C}$	48	48	48	46	45
Пенетрація за температури $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	76	75	79	84	93
Дуктильність за температури $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	69	69	72	70	60
КІКС2 ( $t_{\text{відгонки}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, $^\circ\text{C}$	48	48	49	49	50
Пенетрація за температури $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	76	75	72	69	67
Дуктильність за температури $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	69	65	61	55	52
КІКС3 ( $t_{\text{відгонки}} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, $^\circ\text{C}$	48	48	49	50	52
Пенетрація за температури $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	76	73	71	68	56
Дуктильність за температури $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	69	69	66	61	50
КІКС4 ( $t_{\text{відгонки}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, $^\circ\text{C}$	48	48	49	50	52
Пенетрація за температури $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	76	74	71	67	54
Дуктильність за температури $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	69	70	67	59	48

<sup>1</sup>Умови змішування смоли з бітумом: температура –  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ ; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

<sup>2</sup>Чистий немодифікований бітум (характеристики наведені в п.п. 2.1).

Вплив температури відгонки непрореагованої сировини на адгезійні  
властивості смоли

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст смоли у модифікованому бітумі <sup>1</sup> , % мас.				
	0,0 <sup>2</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0
<b>КІКС1 (t<sub>відгонки</sub> = 120 °С)</b>					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	63	74	92	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,0	4,0	4,5	5,0
<b>КІКС2 (t<sub>відгонки</sub> = 150 °С)</b>					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	65	88	100	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0
<b>КІКС3 (t<sub>відгонки</sub> = 180 °С)</b>					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	40	49	55	64
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	3,5	3,5	4,0
<b>КІКС4 (t<sub>відгонки</sub> = 200 °С)</b>					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	41	47	56	61
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	3,0	3,5	4,0

<sup>1</sup>Умови змішування смоли з бітумом: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

<sup>2</sup>Чистий немодифікований бітум (характеристики наведені в п.п. 2.1).

Аналіз даних наведених в табл. 3.12 свідчить про те, що КІКС, отримані за температури відгонки 150 °С і більше (КІКС2-КІКС4) однаково впливають на термопластичні властивості модифікованого ними бітуму, а саме: збільшують його температуру розм'якшення; незначно зменшують penetрацію і дуктильність. При цьому жодна зі смол не володіє такими термопластичними характеристиками, щоб певна її кількість забезпечила одержання модифікованого продукту, який би одночасно за  $t_{розм.}$ , penetрацією та розтяжністю відповідав вимогам [70].

Цікавою є зміна адгезійних властивостей бітуму після його модифікування КІКС1-КІКС4 (табл. 3.13). Бачимо, що розглядаючи синтезовані смоли, наприклад, як адгезійні добавки до бітуму, то така їх класифікація частково підходить тільки до КІКС1 і КІКС2. Інші дві смоли (КІКС3 і КІКС4), які були отримані за температури відгонки 180 °С і більше, синхронно суттєво погіршують здатність модифікованого продукту зчіплюватись з поверхнею мінеральних матеріалів, порівняно з вихідним бітумом. Такий негативний ефект (для КІКС3 і КІКС4) імовірно є наслідком термічних перетворень функціональних груп смоли за температур відгонки понад 150 °С, які, власне, і є «джерелом» високої адгезії.

Як було сказано вище оптимальна температура відгонки непрореагованої сировини, першочергово, повинна визначатись максимально позитивним впливом смоли на якісні характеристики бітуму. Проте, аналізуючи цифрові дані табл. 3.12 і 3.13 важко визначити  $t_{відгонки}^{оптим.}$ . Для цього результати досліджень з табл. 3.12 і 3.13 подано графічно на рис. 3.1-3.4.

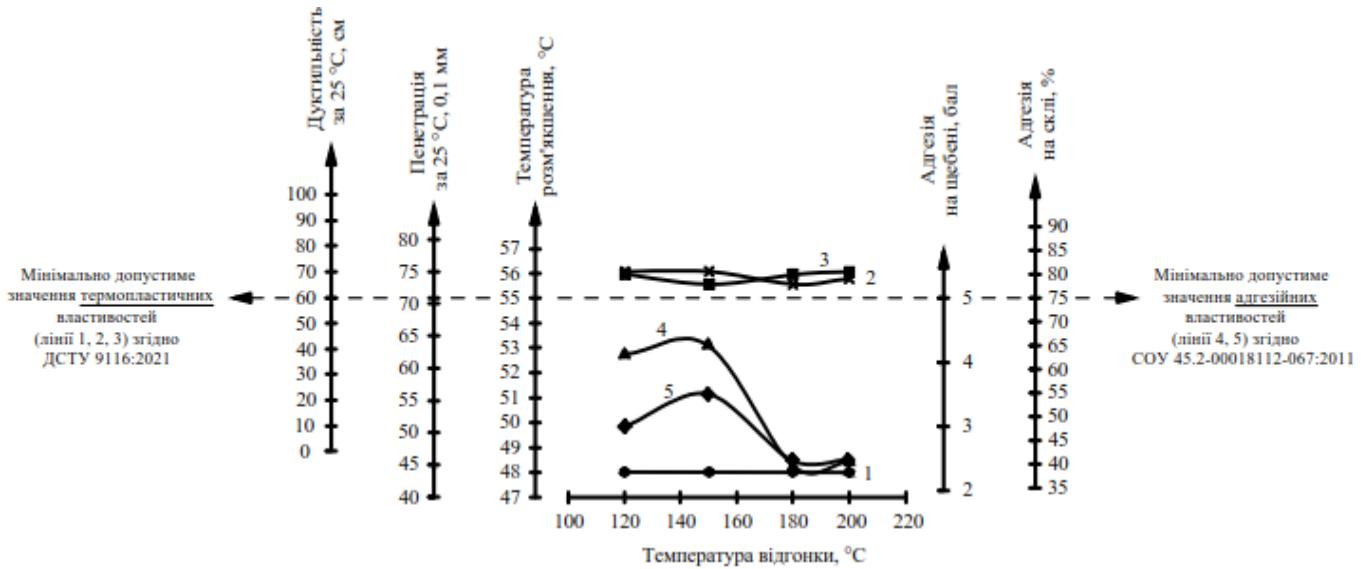


Рис. 3.1. Вплив температури відгонки непрореагованої сировини від КІКС на основні якісні характеристики модифікованого бітуму.

#### Вміст КІКС в модифікованому бітумі – 0,5 % мас.

- 1 – температура розм'якшення; 2 – пенетрація; 3 – дуктильність; 4 – адгезія на склі;  
5 – адгезія на щебені.

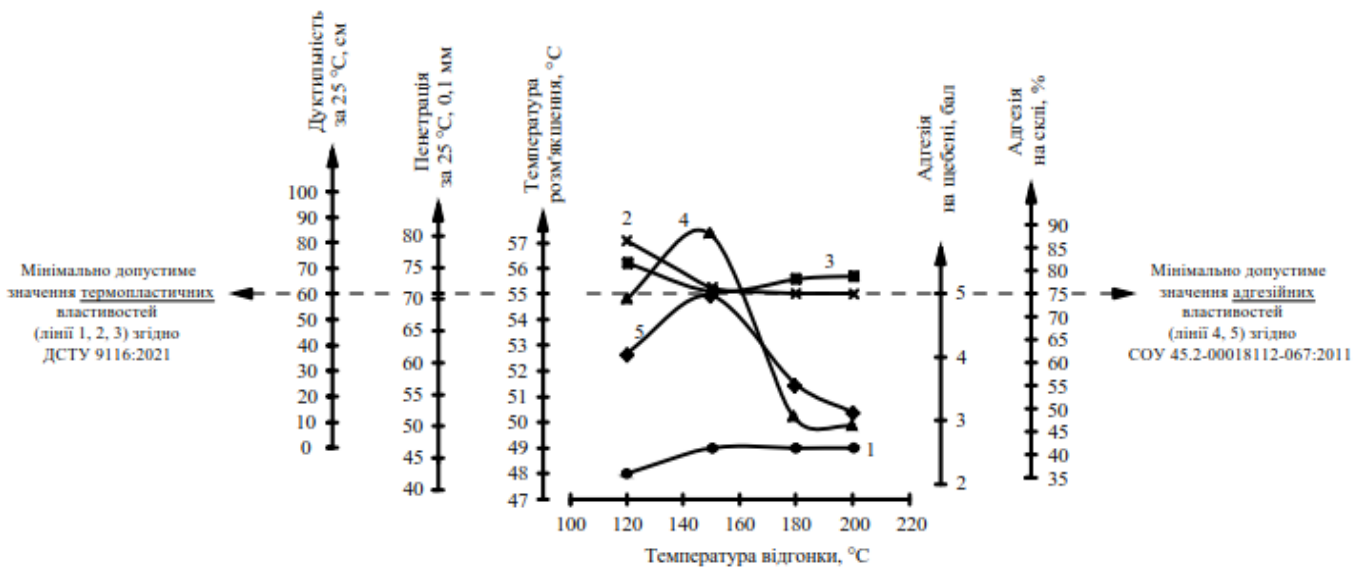


Рис. 3.2. Вплив температури відгонки непрореагованої сировини від КІКС на основні якісні характеристики модифікованого бітуму.

#### Вміст КІКС в модифікованому бітумі – 1,0 % мас.

- 1 – температура розм'якшення; 2 – пенетрація; 3 – дуктильність; 4 – адгезія на склі;  
5 – адгезія на щебені.



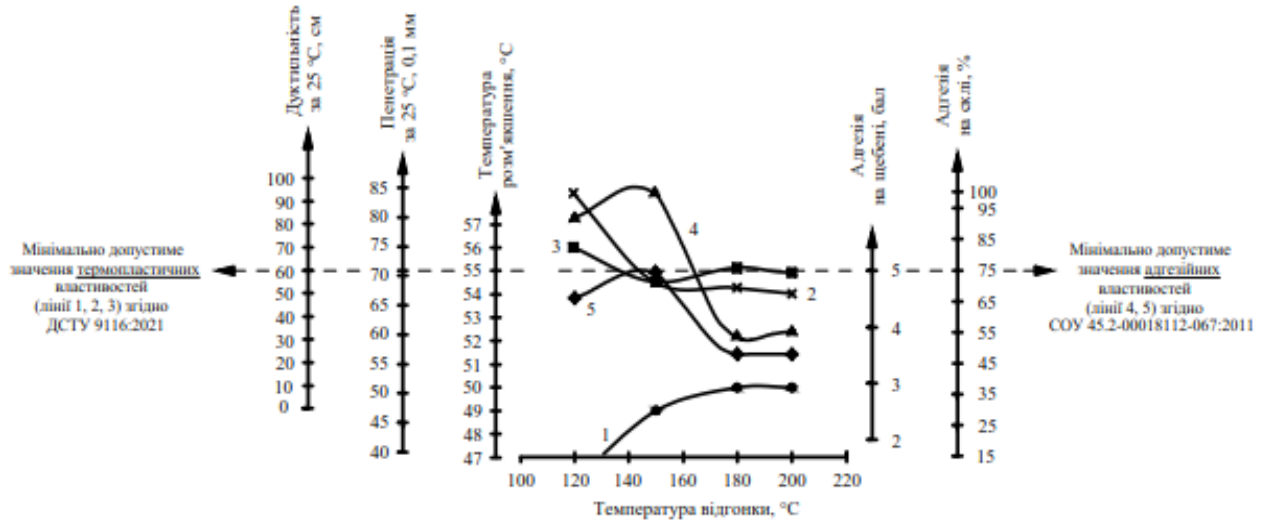


Рис. 3.3. Вплив температури відгонки непрореагованої сировини від КІКС на основні якісні характеристики модифікованого бітуму.

### Вміст КІКС в модифікованому бітумі – 2,0 % мас.

- 1 – температура розм'якшення; 2 – пенетрація; 3 – дуктильність; 4 – адгезія на склі;  
5 – адгезія на щєбені.

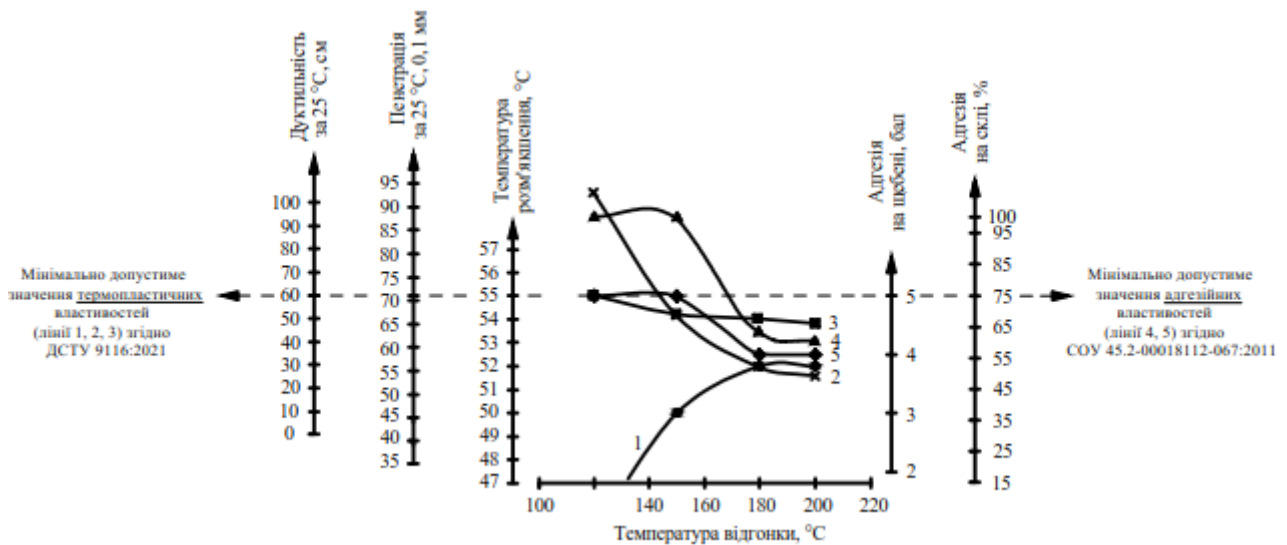


Рис. 3.4. Вплив температури відгонки непрореагованої сировини від КІКС на основні якісні характеристики модифікованого бітуму.

### Вміст КІКС в модифікованому бітумі – 3,0 % мас.

- 1 – температура розм'якшення; 2 – пенетрація; 3 – дуктильність; 4 – адгезія на склі;  
5 – адгезія на щєбені.

Аналіз рис. 3.1-3.4 показує, що вплив температури відгонки непрореагованої сировини від КІКС на якість модифікованого бітуму проходить через максимум, який припадає на  $t_{\text{відгонки}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Саме така температура відділення розчинника від полімеризату забезпечує числові значення якісних характеристик модифікованого бітуму вище за мінімально допустимі згідно [70, 71] або максимально наближує їх до цієї межі незалежно від кількості КІКС в модифікованому продукті (рис. 3.1-3.4). З огляду на це саме  $150 \text{ }^\circ\text{C} \in t_{\text{відгонки}}^{\text{оптим.}}$ .

3.1.4. Вибір каталізатора. Відомо, що тип каталізатора має значний вплив на полімеризаційні процеси будь-якої «ненасиченої» сировини, зокрема, і кумарон-інденових фракцій [62, 66, 92]. Каталізатор суттєво впливає на кількість і якість продуктів полімеризації і, як наслідок, на подальші шляхи їх застосування в тому числі як модифікаторів дорожніх нафтових бітумів.

Дані літературних джерел вказують на те, що ненасичені компоненти індекумаронових фракцій можуть коолігомеризуватися як за радикальним (термічна [62, 66] й ініційована [96-98] коолігомеризації), так і за йонним механізмом (кислотний каталіз). В промисловій практиці, як правило, застосовують останній варіант. При цьому як каталізатори використовуються кислоти Льюїса, Бренстеда і їх суміші. В літературі описано достатньо багато методик одержання ІКС таким способом, наведено хімізм та механізм їх отримання [62, 66]. Зокрема, в роботах [93-95] для одержання кумарон-інденових смол з сировини схожого до ВКІФ походження, природи і складу використовували найбільш поширені в промисловості каталізатори:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ , комплекс на основі алюміній хлориду  $\text{AlCl}_3/\text{EA}/\text{KC}$  та  $\text{TiCl}_4$ . Як показали результати досліджень при застосуванні концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (97 %) не вдається одержувати смолу з високою температурою розм'якшення, яка необхідна для отримання якісного модифікованого бітуму. Застосування  $\text{AlCl}_3$ , комплексу на його основі та  $\text{TiCl}_4$  дає змогу одержати ІКС з температурою розм'якшення на  $10\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$  вищою, аніж у випадку використання сульфатної

кислоти. Зважаючи на високу гігроскопічність  $\text{AlCl}_3$  (обводнений каталізатор різко втрачає активність) та відносну складність приготування комплексу  $\text{AlCl}_3/\text{EA}/\text{КС}$ , оптимальним серед випробуваних каталізаторів був вибраний титану тетраклорид.

Проте, незрозуміло чи описані тенденції притаманні для синтезу модифікованих кумарон-інденових смол, зокрема, карбазолом. Для дослідження того як впливає тип каталізатора на вихід, термопластичні та адгезійні властивості смоли і бітуму, модифікованого нею в однакових умовах, використовуючи вищезгадані типи каталізатора (табл. 3.14) синтезували кілька зразків КІКС. При цьому, як було сказано, внаслідок певної складності процедури приготування комплексу  $\text{AlCl}_3/\text{EA}/\text{КС}$  його не застосовували. Також слід звернути увагу на те, що згідно [62, 66, 92-95] температура одержання смоли у випадку використання сірчаної кислоти значно менша ніж у випадку застосування  $\text{AlCl}_3$  і  $\text{TiCl}_4$ . Тому, для реальної оцінки ефективності того чи іншого типу каталізатора  $t_{\text{синтезу КІКС з H}_2\text{SO}_4}$  становила  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , а  $t_{\text{синтезу КІКС з AlCl}_3 \text{ і TiCl}_4}$  –  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Таблиця 3.14

## Умови синтезу смоли [62, 66, 92]

Сировина <sup>1</sup>	ВКІФ
Каталізатор	$\text{H}_2\text{SO}_4$
	$\text{AlCl}_3$
	$\text{TiCl}_4$
Витрата каталізатора, % мас. на сировину	3,0
Витрата карбазолу <sup>2</sup> , % мас.	20,0/6,8
Температура, $^\circ\text{C}$	40
	100

Тривалість, хв..	40,0
Верхня температурна межа відгонки <sup>3</sup> непрореагованої сировини, °С	150

<sup>1</sup>Сировина була попередньо оброблена (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти).

<sup>2</sup>На смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інде) / на ВКІФ<sup>1</sup>.

<sup>3</sup>Відгонку здійснювали під вакуумом; надлишковий тиск становив - 25 мм.рт.ст..

Синтез кумарон-інден-карбазольної смоли здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1. В табл. 3.15 наведено вихід і базову термопластичну характеристику (температуру розм'якшення) отриманих КІКС.

Таблиця 3.15

Вплив типу каталізатора на вихід і температуру розм'якшення смоли

Показник	Значення
КІКС2 (Cat. – TiCl <sub>4</sub> )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	36,70
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	68
КІКС5 (Cat. – AlCl <sub>3</sub> )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	37,52
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	64
КІКС6 (Cat. – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	15,46
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	42

<sup>1</sup>Вихід смоли визначався на попередню оброблену сировину (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти) + карбазол.

Якісні і кількісні характеристики отриманих смол (табл. 3.15) свідчать про те, що H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> є найменш ефективним каталізатором з точки зору виходу цільового продукту (КІКС6) і його температури розм'якшення. При цьому алюміній хлорид і титану тетрахлорид забезпечують практично однаковий вихід КІКС (КІКС2, КІКС5), а t<sub>розм.</sub> КІКС2 незначно вища ніж КІКС5.

В табл. 3.16 і 3.17 наведено результати модифікування смолами КІКС2, КІКС5, КІКС6 окисненого дорожнього нафтового бітуму (бітум БНД1 згідно табл. 2.5).

Таблиця 3.16

## Вплив типу каталізатора на термопластичні властивості смоли

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст смоли у модифікованому бітумі <sup>1</sup> , % мас.				
	0,0 <sup>2</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0
КІКС2 (Cat. – TiCl <sub>4</sub> )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	48	48	49	49	50
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	76	75	72	69	67
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	69	65	61	55	52
КІКС5 (Cat. – AlCl <sub>3</sub> )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	48	48	49	48	50
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	76	76	74	72	68
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	69	69	66	61	54
КІКС6 (Cat. – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	48	48	48	47	47
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	76	76	78	81	86
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	69	69	69	70	65

<sup>1</sup>Умови змішування смоли з бітумом: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

<sup>2</sup>Чистий немодифікований бітум (характеристики наведені в п.п. 2.1).

## Вплив типу каталізатора на адгезійні властивості смоли

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст смоли у модифікованому бітумі <sup>1</sup> , % мас.				
	0,0 <sup>2</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0
<b>КІКС2 (Cat. – TiCl<sub>4</sub>)</b>					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	65	88	100	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0
<b>КІКС5 (Cat. – AlCl<sub>3</sub>)</b>					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	62	84	100	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,5	4,5	5,0	5,0
<b>КІКС6 (Cat. – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	55	67	84	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	3,5	4,0	4,5

<sup>1</sup>Умови змішування смоли з бітумом: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

<sup>2</sup>Чистий немодифікований бітум (характеристики наведені в п.п. 2.1).

Аналіз даних, наведених в табл. 3.16 і 3.17 показує, що смоли, отримані з використанням каталізаторів AlCl<sub>3</sub> і TiCl<sub>4</sub> (КІКС2 і КІКС5) чинять практично однаковий вплив на термопластичні і адгезійні властивості бітуму.

Збільшення вмісту КІКС6 (каталізатор – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в бітумі (табл. 3.16) призводить до зменшення температури розм'якшення і збільшення пенетрації (причина – t<sub>розм.</sub> КІКС6 є меншою ніж t<sub>розм.</sub> БНД1). Дуктильність проходить

через максимум – до певної межі КІКС6 покращує здатність бітуму до розтягнення, після чого даний показник погіршується.

Вплив додавання отриманих КІКС до бітуму на його адгезійні властивості у всіх трьох випадках є позитивним (табл. 3.17). При цьому ступінь покращення зчеплюваності модифікованого бітуму з поверхнею матеріальних матеріалів при використанні КІКС6 (каталізатор –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) є значно меншим порівняно із застосуванням КІКС2 і КІКС5 (каталізатор –  $\text{TiCl}_4$  і  $\text{AlCl}_3$  відповідно). Для двох останніх смол ступінь покращення адгезії знаходиться практично на одному рівні.

Все вищесказане дозволяє зупинитись на  $\text{TiCl}_4$  і  $\text{AlCl}_3$  як на оптимальних каталізаторах для одержання кумарон-інден-карбазольної смоли. Застосування  $\text{H}_2\text{SO}_4$  забезпечує значно гірші кількісні і якісні характеристики смоли і, як наслідок, модифікованого бітуму. В подальших дослідженнях як каталізатор використовували  $\text{TiCl}_4$ , оскільки тоді покращення адгезії модифікованого бітуму є незначно, але більшим, порівняно з  $\text{AlCl}_3$  (табл. 3.17).

Таким чином, на основі проведених і описаних в п.п. 3.1.1-3.1.4 було встановлено, що синтез кумарон-інден-карбазольної смоли необхідно здійснювати:

- використовуючи сировину вузького фракійного складу, температурні межі википання якої заезпечують максимальні масові частинки в ній реакційноздатних кумарону, індену й стиролу;

- з додаванням карбазолу до вузької кумарон-інденової фракції на стадії синтезу;

- використовуючи як каталізатор процесу  $\text{TiCl}_4$ ;

- для забезпечення числових значень якісних характеристик модифікованого бітуму вище за мінімально допустимі, температура відділення розчинника від полімеризату повинна становити  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Також результати, отримані в цій частині роботи по модифікуванні бітуму показали, що з огляду на вимоги нормативних документів [70, 71] в галузі модифікування в'язучих адгезійний ефект кумарон-інден-карбазольної смоли

переважає термопластичний. Тобто додавання карбазолу в реакційну суміші переводить цю смолу з області «термопластичних модифікаторів бітуму» в область «адгезійних добавок до бітуму». Тому КІКС доцільно розглядати саме як адгезійний додаток до дорожніх нафтових бітумів. Як наслідок, надалі характеристики бітумів, модифікованих різними зразками КІКС порівнювали виключно з вимогами нормативного документу, який встановлює вимоги до властивостей дорожніх бітумів, модифікованих адгезійними добавками – СОУ 45.2-00018112-067:2011 [71].

3.2. Вплив чинників (змінних умов) на процес одержання КІКС, її кількість та якість

У п.п. 3.1 було вибрано базові умови одержання кумарон-інден-карбазольної смоли. Змінними ж умовами (чинниками), з допомогою яких, як правило, впливають на процес каталітичної олігомеризації і які визначають глибину (ступінь) перетворення сировини, кількість та якість цільового продукту, енергетичні й матеріальні витрати тощо, у випадку отримання КІКС є:

- кількість модифікуючого агента (карбазолу) в сировині;
- кількість каталізатора в реакційному середовищі;
- температура;
- тривалість.

З огляду на вищесказане, даний підрозділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню впливу даних чинників на процес одержання КІКС в умовах, що були визначені в п.п 3.1 (табл. 3.18).



## Базові умови синтезу КІКС

Сировина <sup>1</sup>	ВКІФ
Модифікатор	Карбазол
Каталізатор	TiCl <sub>4</sub>
Верхня температурна межа відгонки <sup>2</sup> непрореагованої сировини, °C	150

<sup>1</sup>Сировина була попередньо оброблена (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти).

<sup>2</sup>Відгонку здійснювали під вакуумом; надлишковий тиск становив – 25 мм.рт.ст..

3.2.1. Вплив вмісту карбазолу в сировині. Вивчаючи вплив зміни кількості карбазолу в реакційному середовищі на вихід, термопластичні та адгезійні властивості смоли і бітуму, модифікованого нею змінювали масове співвідношення карбазол:ВКІФ. Кількість модифікатора розраховували на смолоутворюючі компоненти сировини: стирол, кумарон, інден.

Синтез кумарон-інден-карбазольних смол здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1. Значення інших змінних чинників були зафіксовані (табл. 3.19).

Таблиця 3.19

Значення чинників процесу синтезу КІКС при вивченні впливу вмісту карбазолу в сировині на нього

Кількість каталізатора, % мас. на сировину (ВКІФ + карбазол)	3,0
Температура, °C	100
Тривалість, хв.	40,0

В табл. 3.20 наведено вихід і базову термопластичну характеристику (температуру розм'якшення) отриманих зразків КІКС.

Вплив вмісту карбазолу в сировині на вихід і температуру розм'якшення смоли

Показник	Значення
КІКС7 (кількість карбазолу – 5,0/1,7 <sup>2</sup> )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	32,13
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	93
КІКС8 (кількість карбазолу – 10,0/3,4 <sup>2</sup> )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	36,05
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	79
КІКС2 (кількість карбазолу – 20,0/6,8 <sup>2</sup> )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	36,70
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	68
КІКС9 (кількість карбазолу – 30,0/10,1 <sup>2</sup> )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	42,06
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	54
КІКС10 (кількість карбазолу – 40,0/13,5 <sup>2</sup> )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	47,39
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	60

<sup>1</sup>Вихід смоли визначався на попередньо оброблену сировину (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти) + карбазол.

<sup>2</sup>На смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден) / на ВКІФ.

Як видно з даних, наведених в табл. 3.20, зі збільшенням кількості карбазолу в реакційній суміші вихід смоли зростає. Тобто дана речовина інтенсифікує полімеризаційні процеси і збільшує ступінь полімеризації. Проте, при кількості модифікатора понад 20 % мас. (на смолоутворюючі компоненти) спостерігався «ефект його надлишку». Так, на рис. 3.5 наведено фотографії реакційної суміші зразу після закінчення процесу полімеризації (кількість карбазолу – 30 і 40 % мас. на смолоутворюючі компоненти відповідно), в якій «білими плямами» зосереджений, імовірно, надлишок карбазолу, що не вступив в хімічні реакції.

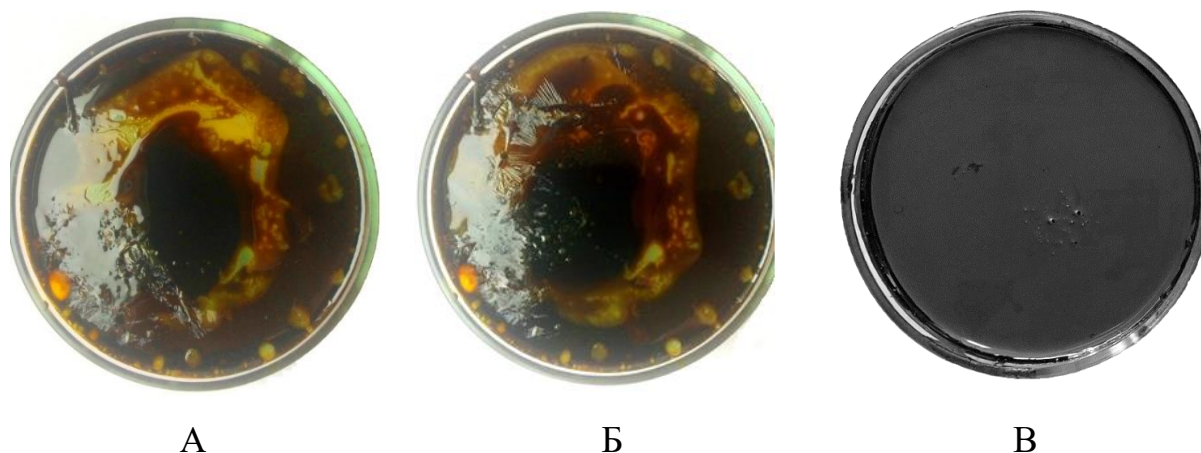


Рис. 3.5. Реакційна суміш (полімеризат + непрореагована сировина + надлишок карбазолу (варіант А і Б)) після закінчення процесу полімеризації

А - кількість карбазолу – 30 % мас. на смолоутворюючі компоненти

Б - кількість карбазолу – 40 % мас. на смолоутворюючі компоненти

В - кількість карбазолу – 5 % мас. на смолоутворюючі компоненти

Надалі, при відгонці від полімеризату непрореагованої сировини, цей надлишковий карбазол переходив у смолу, збільшуючи цим її кількість. Проте, зрозуміло, що даний продукт був сумішшю олігомерів і модифікатора, а не чистою КІКС.

Даний негативний ефект надлишку карбазолу підтверджується нелогічними значеннями температури розм'якшення КІКС9 та КІКС10 порівняно з іншими зразками. При цьому для КІКС7, КІКС8 і КІКС2  $t_{\text{розм.}}$  зменшується зі збільшенням кількості карбазолу в реакційній суміші, що узгоджується з даними літератури [62, 66, 92].

Таким чином, видно, що оптимальною кількістю карбазолу відносно сировини процесу, з огляду на масовий вихід смоли і максимальне значення її  $t_{\text{розм.}}$ , є 10-20 % мас. на смолоутворюючі компоненти (6,8-10,1 % мас. на ВКІФ).

В табл. 3.21 й 3.22 подано результати додавання КІКС2, КІКС7 та КІКС8 до окисненого дорожнього нафтового бітуму (БНД2, характеристики див. табл. 2.5), які демонструють вплив кількості карбазолу в реакційному середовищі на термопластичні і адгезійні властивості смоли і, як наслідок, модифікованого

нею бітуму. При цьому, зважаючи на те, що смоли КІКС9 і КІКС10 являли собою суміші чистої кумарон-інден-карбазольної смоли з непрореагованим карбазолом, то модифікування БНД2 даними КІКС не здійснювали.

Слід нагадати (див. також п.п. 2.1), що в ході виконання попереднього етапу досліджень (п.п. 3.1) для встановлення характеру впливу кумарон-інден-карбазольного модифікатора на характеристики дорожнього бітуму (на які властивості бітуму КІКС впливає першочергово) використовували дорожній бітум зразка БНД1. Далі, після встановлення саме адгезійного характеру кумарон-інден-карбазольного модифікатора (максимально позитивно КІКС впливає на адгезію дорожнього бітуму) дослідження було вирішено проводити з бітумом, який характеризується максимально поганим зчепленням з мінеральним матеріалом, а саме з дорожнім бітумом зразка БНД2. Характеристики БНД1 і БНД2 наведено у табл. 2.5, зокрема, зчеплюваність із поверхнею скла БНД2 (39 %) < БНД1 (44 %)).

Таблиця 3.21

Вплив вмісту карбазолу в сировині на термопластичні властивості смоли

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст смоли у модифікованому бітумі <sup>1</sup> , % мас.				
	0,0 <sup>3</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0
КІКС7 (кількість карбазолу – 5,0/1,7 <sup>2</sup> )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	47	48	50	51
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	69	66	60	54
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	88	83	79	73
КІКС8 (кількість карбазолу – 10,0/3,4 <sup>2</sup> )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	47	48	49
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	70	68	64	57
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	87	84	82	74
КІКС2 (кількість карбазолу – 20,0/6,8 <sup>2</sup> )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	48	49

## Продовження табл. 3.21

Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	71	70	65	59
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	89	87	82	75

<sup>1</sup>Умови змішування смоли з бітумом: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

<sup>2</sup>На смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден) / на ВКІФ.

<sup>3</sup>Чистий немодифікований бітум (характеристики наведені в п.п. 2.1).

Таблиця 3.22

## Вплив вмісту карбазолу в сировині на адгезійні властивості смоли

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст смоли у модифікованому бітумі <sup>1</sup> , % мас.				
	0,0 <sup>2</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0
<b>КІКС7 (кількість карбазолу – 5,0/1,7<sup>3</sup>)</b>					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	43	48	57	70
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	3,0	3,0	4,0
<b>КІКС8 (кількість карбазолу – 10,0/3,4<sup>3</sup>)</b>					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	48	64	73	90
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0
<b>КІКС2 (кількість карбазолу – 20,0/6,8<sup>3</sup>)</b>					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	58	86	96	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0

<sup>1</sup>Умови змішування смоли з бітумом: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

<sup>2</sup>Чистий немодифікований бітум (характеристики наведені в п.п. 2.1).

<sup>3</sup>На смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден) / на ВКІФ.

Аналізуючи дані, наведені в табл. 3.21 і 3.22, бачимо, що збільшення кількості карбазолу в реакційній суміші в кінцевому результаті цілком по різному впливає на термопластичні і адгезійні властивості бітуму, модифікованого відповідними кумарон-інден-карбазольними смолами. Так, найбільш позитивний вплив на термічну стабільність модифікованого продукту має КІКС7, для синтезу якої використовувалась найменша кількість модифікатора (5,0/1,7 % мас.). Зокрема, в даному випадку досягається найбільше підвищення  $t_{розм.}$ . В усіх випадках модифікування дещо зменшуються значення penetрації та дуктильності, що вказує на незначне погіршення пластичних властивостей.

Щодо адгезійних властивостей бітуму, то збільшення кількості КІКС в ньому (незалежно від витрати модифікатора для її одержання) підсилює адгезійний позитивний ефект модифікування. Проте істотне покращення спостерігається при модифікуванні бітуму зразками КІКС8 і КІКС2 (кількість карбазолу – 10,0/3,4 і 20,0/6,8 % мас. відповідно). При цьому для досягнення потрібного ефекту, який би задовольняв найвимогливіший в Україні нормативний документ щодо показників адгезії – [71] (зчеплення зі склом -  $\geq 75$  %, зі щебенем -  $\geq 5,0$  балів) достатньо додавати 1,0 % мас. КІКС, яка отримувалася при кількості карбазолу 20 % на смолоутворюючі компоненти.

Таким чином оптимальним значенням кількості карбазолу в реакційній суміші, з огляду на кількість і якість смоли, слід вважати 10,0-20,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти ВКІФ (3,4-6,8 % мас. на ВКІФ). Тобто співвідношення карбазол:смолоутворюючі компоненти повинно становити 1:5-10.

3.2.2. Вплив кількості каталізатора в реакційному середовищі. В п.п. 3.1.4 було встановлено, що оптимальним каталізатором, серед досліджуваних, для одержання кумарон-інден-карбазольної смоли є  $TiCl_4$ . Вивчаючи вплив кількості каталізатора в реакційному середовищі на вихід, термопластичні та

адгезійні властивості смоли і бітуму, модифікованого нею змінювали масове співвідношення сировина (ВКІФ + карбазол): $TiCl_4$ . Кількість каталізатора розраховували на ВКІФ+карбазол.

Синтез кумарон-інден-карбазольних смол здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1. Значення змінних чинників були зафіксовані (табл. 3.23).

Таблиця 3.23

Значення чинників процесу синтезу КІКС при вивченні впливу кількості каталізатора в реакційному середовищі на нього

Кількість карбазолу, % мас. на смолоутворюючі компоненти / на ВКІФ	20,0/6,8
Температура, °С	100
Тривалість, хв.	40,0

В табл. 3.24 наведено вихід і базову термопластичну характеристику (температуру розм'якшення) отриманих зразків КІКС.

Таблиця 3.24

Вплив кількості каталізатора в реакційному середовищі на вихід і температуру розм'якшення смоли

Показник	Значення
КІКС11 (кількість каталізатора – 1,3/0,5 <sup>2</sup> )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	9,50
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	72
КІКС12 (кількість каталізатора – 2,6/1,0 <sup>2</sup> )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	15,85
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	69
КІКС13 (кількість каталізатора – 3,9/1,5 <sup>2</sup> )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	25,11
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	64
КІКС14 (кількість каталізатора – 5,2/2,0 <sup>2</sup> )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	30,05
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	62

КІКС15 (кількість каталізатора – 6,6/2,5 <sup>2</sup> )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	34,10
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	66
КІКС2 (кількість каталізатора – 7,9/3,0 <sup>2</sup> )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	35,70
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	68
КІКС16 (кількість каталізатора – 9,2/3,5 <sup>2</sup> )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	36,54
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	70

<sup>1</sup>Вихід смоли визначався на попередньо оброблену сировину (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти) + карбазол.

<sup>2</sup>На смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден, карбазол) / на ВКІФ + карбазол.

Аналізуючи дані, наведені в табл. 3.24, бачимо, що збільшення кількості каталізатора підвищує вихід смоли. При кількості  $TiCl_4$  у реакційній суміші в інтервалі значень 0,5-2,5 % мас. вихід КІКС зростає доволі стрімко, а при  $\geq 2,5$  % мас. дана тенденція дещо сповільнюється.

Значення температури розм'якшення КІКС2, КІКС11-КІКС16 проходить через мінімум (табл. 3.24). Імовірно, це пояснюється тим, що при невеликій кількості каталізатора (0,5 % мас. на ВКІФ + карбазол) його дія поширюється, першочергово, на інден, кількість якого серед всіх реакційно здатних компонентів сировини є найбільшою і який найшвидше вступає в олігомеризаційні процеси [62, 66, 92]. Тому отримана смола (КІКС11) в більшій мірі є інденовою, а не кумарон-інден-карбазольною. А, як відомо [62, 92],  $t_{розм.}$  звичайно КІС є більшою ніж КІКС. При збільшенні кількості каталізатора  $>0,5$  % мас. зростає кількість активних центрів і починають інтенсивно олігомеризуватися інші реакційноздатні сполуки: кумарон, стирол, карбазол. Як наслідок, утворюються продукти меншої молекулярної маси, що підтверджується зменшенням  $t_{розм.}$  смоли (КІКС12, КІКС13). Далі, при



збільшенні кількості  $TiCl_4$  у реакційній суміші понад 2,5 % мас. спостерігається зростання температури розм'якшення, при практично незмінному виході смоли (КІКС15, КІКС2, КІКС16). Таке зростання  $t_{розм.}$  при сталому виході, імовірно, пояснюється тим, що початково утворені олігомери об'єднуються між собою, утворюючи продукти більшої молекулярної маси з, відповідно, вищою температури розм'якшення.

Тому можна зробити висновок, що для використовуваної сировини кількість каталізатора в реакційній суміші на рівні 2,0-2,5 % мас. є достатньою для того, щоб реакційно здатні компоненти практично в повній мірі вступили в олігомеризаційні процеси.

Отриманими зразками смол (КІКС2, КІКС11-КІКС16) модифікували окиснений дорожній нафтовий бітум (БНД2, характеристики див. табл. 2.5); результати наведено в табл. 3.25, 3.26.

Таблиця 3.25

Вплив кількості каталізатора в реакційному середовищі на термопластичні властивості смоли

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст смоли у модифікованому бітумі <sup>1</sup> , % мас.				
	0,0 <sup>2</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0
КІКС11 (кількість каталізатора – 1,3/0,5 <sup>3</sup> )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	47	48	49
Пенетрація за температури 25 °С, $m \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	71	70	67	65	58
Дуктильність за температури 25 °С, $m \cdot 10^{-2}$ (см)	91	88	85	83	75
КІКС12 (кількість каталізатора – 2,6/1,0 <sup>3</sup> )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	48	49
Пенетрація за температури 25 °С, $m \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	71	71	68	66	59
Дуктильність за температури 25 °С, $m \cdot 10^{-2}$ (см)	91	90	87	83	75

КІКС13 (кількість каталізатора – 3,9/1,5 <sup>3</sup> )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	47	48
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	71	71	69	66
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	91	89	87	83
КІКС14 (кількість каталізатора – 5,2/2,0 <sup>3</sup> )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	47	47
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	71	71	69	67
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	91	89	87	84
КІКС15 (кількість каталізатора – 6,6/2,5 <sup>3</sup> )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	47	48
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	71	71	67	64
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	91	89	85	80
КІКС2 (кількість каталізатора – 7,9/3,0 <sup>3</sup> )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	48	49
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	71	70	65	59
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	89	87	82	75
КІКС16 (кількість каталізатора – 9,2/3,5 <sup>3</sup> )					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	48	49
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	71	69	65	57
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	90	86	83	75

<sup>1</sup>Умови змішування смоли з бітумом: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

<sup>2</sup>Чистий немодифікований бітум (характеристики наведені в п.п. 2.1).

<sup>3</sup>На смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден, карбазол) / на ВКІФ + карбазол.

Вплив кількості каталізатора в реакційному середовищі на адгезійні  
властивості смоли

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст смоли у модифікованому бітумі <sup>1</sup> , % мас.				
	0,0 <sup>2</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0
КІКС11 (кількість каталізатора – 1,3/0,5 <sup>3</sup> )					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	40	46	52	63
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	2,5	3,0	3,5
КІКС12 (кількість каталізатора – 2,6/1,0 <sup>3</sup> )					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	44	52	62	74
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	3,0	3,5	4,0
КІКС13 (кількість каталізатора – 3,9/1,5 <sup>3</sup> )					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	43	56	68	81
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	3,0	3,5	4,5
КІКС14 (кількість каталізатора – 5,2/2,0 <sup>3</sup> )					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	50	74	79	93
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	4,0	4,5	5,0
КІКС15 (кількість каталізатора – 6,6/2,5 <sup>3</sup> )					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	55	85	94	100

Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3	2,5	3,0	5,0	5,0	5,0
КІКС2 (кількість каталізатора – 7,9/3,0 <sup>3</sup> )						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	3	39	58	86	96	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0
КІКС16 (кількість каталізатора – 9,2/3,5 <sup>3</sup> )						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	3	39	61	88	98	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0

<sup>1</sup>Умови змішування смоли з бітумом: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

<sup>2</sup>Чистий немодифікований бітум (характеристики наведені в п.п. 2.1).

<sup>3</sup>На смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден, карбазол) / на ВКІФ + карбазол.

Порівнюючи дані табл. 3.24 і 3.25 видно, що термічна стабільність модифікованого бітуму змінюється аналогічно до зміни термічної стабільності синтезованих зразків КІКС. Так,  $t_{розм.}$  бітуму, як і  $t_{розм.}$  КІКС2, КІКС11-КІКС16 проходить через мінімум. При цьому зі збільшенням вмісту смоли в бітумі його температура розм'якшення зростає. Внаслідок того, що твердість всіх зразків КІКС є більшою, ніж твердість вихідного бітуму, його пластичність погіршується – зменшуються значення penetрації і дуктильності. Особливо це видно при збільшенні співвідношення КІКС:бітум.

Як видно з табл. 3.26 збільшення кількості каталізатора в реакційному середовищі відносно сировини покращує адгезійні властивості кумарон-інден-карбазольної смоли і бітуму, модифікованого нею. При цьому, для зразків КІКС11-КІКС15 (кількість каталізатора 0,5-2,5 % мас.) спостерігається доволі стрімке покращення адгезійних властивостей від зразка до зразка. Далі, при

кількості каталізатора в реакційному середовищі 2,5-3,5 % мас. (зразок КІКС15, КІКС2, КІКС16) зростання адгезії є незначним.

Таким чином результати наведені в табл. 3.25, 3.26 і їх аналіз, дозволяють зробити висновок, що оптимальною кількістю каталізатора в реакційному середовищі можна вважати значення в інтервалі 6,6/2,5-7,9/3,0 % мас. (на смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден, карбазол) / на ВКІФ + карбазол). Подальше збільшення кількості  $TiCl_4$  у реакційній суміші є недоцільним з огляду на незначні зміни якості модифікованого бітуму.

3.2.3. Вплив температури. Вплив температури на вихід, термопластичні та адгезійні властивості КІКС і бітуму, модифікованого нею вивчали змінюючи її значення в кожному наступному досліді.

Синтез кумарон-інден-карбазольних смол здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1. Значення змінних чинників були зафіксовані (табл. 3.27).

Таблиця 3.27

Значення чинників процесу синтезу КІКС при вивченні впливу температури на нього

Кількість карбазолу, % мас. на смолоутворюючі компоненти / на ВКІФ	20,0/6,8
Кількість каталізатора, % мас. на сировину (ВКІФ + карбазол)	2,5
Тривалість, хв.	40,0

В табл. 3.28 наведено вихід і базову термопластичну характеристику (температуру розм'якшення) отриманих зразків КІКС.

## Вплив температури на вихід і температуру розм'якшення смоли

Показник	Значення
КІКС17 (температура синтезу – кімн. (18-22 °С))	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	24,55
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	95
КІКС18 (температура синтезу – 40 °С)	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	28,25
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	86
КІКС19 (температура синтезу – 70 °С)	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	34,15
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	73
КІКС2 (температура синтезу – 100 °С)	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	36,70
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	68
КІКС20 (температура синтезу – 110 °С)	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	37,80
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	65
КІКС21 (температура синтезу – 130 °С)	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	38,00
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	66

<sup>1</sup>Вихід смоли визначався на попередньо оброблену сировину (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти) + карбазол.

Як видно з табл. 3.28 зі збільшенням температури синтезу КІКС збільшується її вихід і зменшується температура розм'якшення. Дана тенденція аналогічна до впливу температури на вихід і якість немодифікованих КІС [62, 66, 92]. Проте, імовірно, внаслідок використання модифікатора (карбазолу) ці закономірності для КІКС мають дещо інші причини, ніж для КІС, зокрема:

- збільшення температури збільшує швидкість реакцій олігомеризації. За рахунок цього збільшується вихід продукту;

- незалежно від повноти участі карбазолу в реакціях смолоутворення, у зв'язаному чи вільному стані він повністю переходить у продукти олігомеризації, тому що умови відгонки непрореагованої сировини від полімеризату не забезпечують його відділення від суміші, оскільки  $t_{\text{кип. карбазолу}} = 355 \text{ } ^\circ\text{C}$ , а при  $t_{\text{відгонки}} = 150 \text{ } ^\circ\text{C}$  і  $P_{\text{надл. відгонки}} = 25 \text{ мм.рт.ст.}$  (табл. 3.18) кінцева температура перегонки в перерахунку на атмосферний тиск становить  $260\text{-}265 \text{ } ^\circ\text{C}$ , тобто менше  $t_{\text{кип. карбазолу}}$ . За рахунок цього можна припустити, що внаслідок присутності карбазолу при підвищенні температури процесу у склад олігомерів залучаються нові компоненти сировини (не тільки інден, кумарон чи стирол), тому вихід КІКС також збільшується;

- внаслідок перших двох причин збільшується кількість центрів коолігомеризації, тому утворюються коолігомери меншої молекулярної маси, що є причиною зменшення температури розм'якшення смоли при збільшенні температури її синтезу.

З позиції оптимального співвідношення кількості смоли до її якості процес одержання КІКС необхідно проводити при температурі  $\geq 100 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Проте з огляду на мінімальні енергетичні витрати при максимально позитивному ефекті оптимальною температурою доцільно вважати саме  $70\text{-}100 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

В табл. 3.29 і 3.30 подано результати модифікування зразками КІКС17-КІКС21 і КІКС2 окисненого дорожнього нафтового бітуму (бітум БНД2, характеристики див. табл. 2.5).

## Вплив температури синтезу на термопластичні властивості смоли

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст смоли у модифікованому бітумі <sup>1</sup> , % мас.				
	0,0 <sup>2</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0
КІКС17 (температура синтезу – кімн. (18-22 °С))					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	47	48	50	51
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	69	68	61	52
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	87	84	77	65
КІКС18 (температура синтезу – 40 °С)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	47	48	49
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	71	69	62	54
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	88	85	79	68
КІКС19 (температура синтезу – 70 °С)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	47	47	49
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	71	69	64	57
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	90	86	80	71
КІКС2 (температура синтезу – 100 °С)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	48	49
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	71	70	65	59
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	89	87	82	75
КІКС20 (температура синтезу – 110 °С)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	48	48
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	71	69	68	67
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	91	90	88	84



КІКС21 (температура синтезу – 130 °С)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	48	48
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	71	70	67	67
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	91	90	87	85

<sup>1</sup>Умови змішування смоли з бітумом: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

<sup>2</sup>Чистий немодифікований бітум (характеристики наведені в п.п. 2.1).

Таблиця 3.30

## Вплив температури синтезу на адгезійні властивості смоли

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст смоли у модифікованому бітумі <sup>1</sup> , % мас.				
	0,0 <sup>2</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0
КІКС17 (температура синтезу – кімн. (18-22 °С))					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	37	39	41	43
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
КІКС18 (температура синтезу – 40 °С)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	44	47	51	54
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	2,5	3,0	3,5
КІКС19 (температура синтезу – 70 °С)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	50	57	62	66
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,0	3,5	3,5	3,5

КІКС2 (температура синтезу – 100 °С)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	3	39	58	86	96	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0
КІКС20 (температура синтезу – 110 °С)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	3	39	60	84	96	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0
КІКС21 (температура синтезу – 130 °С)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	3	39	58	89	94	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0

<sup>1</sup>Умови змішування смоли з бітумом: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

<sup>2</sup>Чистий немодифікований бітум (характеристики наведені в п.п. 2.1).

Як видно з результатів, наведених в табл. 3.30 істотного покращення зчеплюваності модифікованого бітуму з поверхнею щебеню і скла вдається досягнути у випадку синтезу кумарон-інден-карбазольної смоли при температурах 100 °С і вище (КІКС2, КІКС20, КІКС21), коли, імовірно, карбазол повністю хімічно перетворюється і утворюються олігомери відносно невеликої молекулярної маси, які добре розчиняються у бітумі та/або взаємодіють з ним. Це свідчить про визначальний вплив карбазолу саме на адгезійні властивості КІКС. Смоли, синтезовані при температурах менше 100 °С (КІКС17-КІКС19) практично не впливають на зчеплюваність бітуму з мінеральним матеріалом і склом (табл. 3.30). При цьому для забезпечення вимог відповідного нормативного документа [71] (відносно зчеплюваності модифікованого бітуму

з поверхнею скла і мінеральних матеріалів) вміст КІКС у бітумі повинен становити  $\geq 1,0$  % мас.

Дані табл. 3.29 свідчать як про позитивний, так і про негативний вплив модифікування дорожнього бітуму кумарон-інден-карбазольною смолою на термопластичні властивості бітуму. Так, всі зразки КІКС підвищують температуру розм'якшення і погіршують дуктильність і penetрацію модифікованого бітуму відносно вихідного.

Таким чином, на основі отриманих і проаналізованих результатів експериментальних досліджень можна зробити висновок, що синтез кумарон-інден-карбазольних смол необхідно здійснювати в температурному інтервалі 70-130 °С.

3.2.4. Вплив тривалості. Вплив тривалості процесу синтезу кумарон-інден-карбазольних смол на вихід, термопластичні та адгезійні властивості КІКС і бітуму, модифікованого ними вивчали внаслідок зміни часу реакції в кожному наступному досліді. При цьому, тривалістю процесу вважався проміжок часу між додаванням каталізатора до сировинної суміші (попередньо нагрітої до необхідної температури) і вимкненням перемішування з паралельним зменшенням температури реакційного середовища.

Синтез кумарон-інден-карбазольних смол здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1. Значення змінних чинників були зафіксовані (табл. 3.31).

Таблиця 3.31

Значення чинників процесу синтезу КІКС при вивченні впливу тривалості на нього

Кількість карбазолу, % мас. на смолоутворюючі компоненти / на ВКІФ	20,0/6,8
Кількість каталізатора, % мас. на сировину (ВКІФ + карбазол)	2,5
Температура, °С	100

В табл. 3.32 наведено вихід і базову термопластичну характеристику (температуру розм'якшення) отриманих зразків КІКС.

Таблиця 3.32

## Вплив тривалості на вихід і температуру розм'якшення смоли

Показник	Значення
КІКС22 (тривалість синтезу – 5 хв.)	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	25,80
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	49
КІКС23 (тривалість синтезу – 15 хв.)	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	31,50
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	58
КІКС24 (тривалість синтезу – 30 хв.)	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	36,10
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	65
КІКС2 (тривалість синтезу – 40 хв.)	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	36,70
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	68
КІКС25 (тривалість синтезу – 60 хв.)	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	37,05
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	68
КІКС26 (тривалість синтезу – 90 хв.)	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	37,28
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	67

<sup>1</sup>Вихід смоли визначався на попередньо оброблену сировину (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти) + карбазол.

З даних, наведених в табл. 3.30 видно, що олігомеризаційні процеси смолоутворення практично в повній мірі відбуваються за перші 30-40 хв. Так, за тривалості синтезу понад 40 хв. і вихід смоли, і її температура розм'якшення змінюються незначно (КІКС2, КІКС25, КІКС26).

Що ж до термопластичних і адгезійних властивостей КІКС, одержаних за різних тривалостей, то результати модифікування зразками КІКС22-КІКС26 і КІКС2 окисненого дорожнього нафтового бітуму (бітум БНД2, характеристики див. табл. 2.5) наведено в табл. 3.33 і 3.34.

Таблиця 3.33

## Вплив тривалості синтезу на термопластичні властивості смоли

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст смоли у модифікованому бітумі <sup>1</sup> , % мас.				
	0,0 <sup>2</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0
КІКС22 (тривалість синтезу – 5 хв.)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	46	46
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	71	71	71	70
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	91	90	91	89
КІКС23 (тривалість синтезу – 15 хв.)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	46	47
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	71	71	69	68
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	91	89	87	87
КІКС24 (тривалість синтезу – 30 хв.)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	47	48
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	71	69	68	66
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	91	89	86	83
КІКС2 (тривалість синтезу – 40 хв.)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	48	49
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	71	70	65	59
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	89	87	82	75
КІКС25 (тривалість синтезу – 60 хв.)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	48	49
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	70	70	65	60

Продовження табл. 3.33

Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	89	88	83	74
КІКС26 (тривалість синтезу – 90 хв.)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	48	49
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	71	71	71	65	60
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 <sup>-2</sup> (см)	91	90	87	84	76

<sup>1</sup>Умови змішування смоли з бітумом: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

<sup>2</sup>Чистий немодифікований бітум (характеристики наведені в п.п. 2.1).

КІКС22 і КІКС23 незначно впливають на термічну стабільність і пластичність бітуму:  $t_{розм.}$ , пенетрація і дуктильність модифікованого бітуму, порівняно з вихідним, практично не змінюються (табл. 3.33). Це пояснюється тим, що температура розм'якшення смол КІКС22 і КІКС23 наближена до  $t_{розм.}$  БНД2. Інші зразки смол (КІКС2, КІКС24-КІКС26) мають вищу твердість ніж вихідний бітум, відповідно, видно їх вплив на термопластичні властивості бітуму: зростає його температура розм'якшення, зменшується пенетрація і дуктильність.

Таблиця 3.34

## Вплив тривалості синтезу на адгезійні властивості смоли

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст смоли у модифікованому бітумі <sup>1</sup> , % мас.				
	0,0 <sup>2</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0
КІКС22 (тривалість синтезу – 5 хв.)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	40	37	60	62
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	2,5	3,5	3,5

КІКС23 (тривалість синтезу – 15 хв.)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	3	39	42	53	64	72
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3	2,5	2,5	3,0	3,5	4,0
КІКС24 (тривалість синтезу – 30 хв.)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	3	39	55	80	91	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3	2,5	3,5	4,5	5,0	5,0
КІКС2 (тривалість синтезу – 40 хв.)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	3	39	58	86	96	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0
КІКС25 (тривалість синтезу – 60 хв.)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	3	39	60	89	95	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0
КІКС26 (тривалість синтезу – 90 хв.)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	3	39	62	85	97	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0

<sup>1</sup>Умови змішування смоли з бітумом: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

<sup>2</sup>Чистий немодифікований бітум (характеристики наведені в п.п. 2.1).

Адгезійні властивості кумарон-інден-карбазольних смол, як і вихід з температурою розм'якшення, досягають свого максимуму при тривалості синтезу КІКС  $\geq 30$  хв. (табл. 3.34). Оскільки карбазол, імовірно, є саме тим складником реакційної суміші, який забезпечує зчеплюваність КІКС, то можна зробити висновок, що 30-40 хвилин вистачає для того, щоб він повністю взяв участь в полімеризаційних процесах утворення кумарон-інден-карбазольних смол (при співвідношенні карбазол:смолоутворюючі компоненти сировини – 1:5-10).

При цьому для використовуваного модифікованого бітуму вимоги нормативного документу [71] по зчеплюваності забезпечуються при додаванні до нього КІКС у кількості  $\geq 1,0$  % мас.

Тому, на основі вищесказаного, можна припустити, що оптимальною тривалістю одержання КІКС, з огляду на її кількість, якість і вплив на характеристики бітуму, є значення в межах 30-60 хвилин.

### 3.3. Оптимальні умови одержання КІКС

В підрозділі 3.1 вибрано базові (незмінні) умови одержання кумарон-інден-карбазольної смоли:

- сировина вузького фракційного складу з вмістом реакційноздатних компонентів на рівні 30,0-35,0 % мас.;
- температура відгонки непрореагованої сировини від полімеризату – 150 °С;
- каталізатор –  $\text{TiCl}_4$ .

Також, результати експериментів, описані у підрозділі 3.2, показали, що на процес одержання кумарон-інден-карбазольної смоли впливають і змінні умови (чинники), зокрема: вміст карбазолу в сировині; кількість каталізатора в реакційному середовищі; температура; тривалість. В ході синтезу КІКС змінюючи значення досліджуваного чинника, при фіксованих інших були



встановлені інтервали їх значень, в яких можна отримувати КІКС з необхідними характеристиками. Ці інтервали наступні:

- вміст карбазолу в сировині - 10,0-20,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден);
- кількість каталізатора в реакційному середовищі - 6,6-7,9 % мас. на смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден, карбазол);
- температура – 70-130 °С;
- тривалість – 30-60 хв.

Проте вказані межі дозволяють встановити лише характер впливу чинників на процес синтезу КІКС і не показують точних (оптимальних) умов, при яких варто здійснювати процес. Тому була створена експериментально-статистична модель (ЕСМ), яка описує залежності основних показників ефективності процесу (функцій відклику) від його чинників, і на базі якої можна встановити оптимальні умови синтезу КІКС.

Розроблення ЕСМ, її перевірка на адекватність та пошук оптимальних умов здійснювали згідно методик, поданих у пункті 2.4.3.

За мету при розробленні ЕСМ процесу одержання кумарон-інден-карбазольної смоли ставили знаходження таких умов, за яких вдалося б досягнути допустимого значення основного показника ефективності процесу (основної функції відклику) – здатності КІКС покращувати адгезію дорожнього нафтового бітуму. Зрозуміло, що отримана КІКС змішується з бітумом (процес модифікування) і показник адгезії визначається вже для модифікованого бітуму, а не безпосередньо для КІКС. Тобто здійснюються два процеси: 1) синтез КІКС; 2) модифікування бітуму смолою. Проте, відомо [23], що адгезійні властивості модифікованого бітуму, першочергово залежать від якості самого додатка. Тому можна вважати, що змінні чинники процесу синтезу КІКС будуть впливати на адгезійні характеристики смоли і бітуму однаково.

Крім того, як функцію відклику використовували показник, який при одержанні якісно нових речовин і матеріалів, повинен братись до уваги завжди – вихід отримуваної КІКС.

При описі ЕСМ процесу одержання КІКС використовували такі позначення функцій відклику та основних чинників керування процесом:

- $Y_1$  – адгезія до скла бітуму, модифікованого КІКС, %;
- $Y_2$  – вихід КІКС, % мас. (на фракцію + карбазол);
- $X_1$  – вміст карбазолу в сировині, % мас. на смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден);
- $X_2$  – кількість каталізатора в реакційному середовищі, % мас. на смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден, карбазол);
- $X_3$  – температура процесу, °С;
- $X_4$  – тривалість процесу, хв..

Для побудови рівнянь вибраних функцій відклику (рівняння 3.1 і 3.2) було використано пакет прикладних програм STATISTICA та експериментальні дані, наведені у табл. 4.1.

$$\begin{aligned}
 Y_1 = & -1,94492 - 85,1541 \cdot X_1^2 - 0,225880 \cdot X_2^2 - 0,002504 \cdot X_3^2 - 0,010494 \cdot X_4^2 - \\
 & - 472,045 \cdot X_1 \cdot X_2 + 4,266124 \cdot X_1 \cdot X_3 + 136,7465 X_1 \cdot X_4 + 114,7884 X_2 \cdot X_3 - \\
 & - 50,3198 \cdot X_2 \cdot X_4 - 24,3031 \cdot X_3 \cdot X_4 - 36,4368 \cdot X_1 - 17,9484 \cdot X_2 + 129,9582 \cdot X_3 + \\
 & + 28,92276 \cdot X_4
 \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned}
 Y_2 = & -3,34077 - 142,609 \cdot X_1^2 - 0,475049 \cdot X_2^2 - 0,000674 \cdot X_3^2 - 0,002645 \cdot X_4^2 - \\
 & - 791,883 X_1 \cdot X_2 + 7,125675 \cdot X_1 \cdot X_3 + 229,2557 \cdot X_1 \cdot X_4 + 192,5354 \cdot X_2 \cdot X_3 - \\
 & - 84,4188 X_2 \cdot X_4 - 40,7578 X_3 \cdot X_4 - 61,2902 \cdot X_1 - 30,2053 \cdot X_2 + 217,2851 \cdot X_3 + \\
 & + 48,19994 \cdot X_4
 \end{aligned} \quad (3.2)$$

Використовуючи ці рівняння та підставляючи у них значення основних чинників керування процесом ( $X_1, X_2, X_3, X_4$ ), для кожного експериментального дослідження знаходили прогнозовані значення функцій відклику ( $Y_{ij}^{per}$ ) та відносні похибки ЕСМ ( $\varepsilon_1$  для  $Y_1$  та  $\varepsilon_2$  для  $Y_2$ ), які також подано у табл. 3.35. Згідно методик, наведених у п.п. 2.4.3 проводили перевірку адекватності моделей використовуючи регресійні функції відклику.

Експериментальні дані, розрахункові значення функцій відклику та відносні похибки

№ з/П	X <sub>1</sub> , % мас	X <sub>2</sub> , % мас.	X <sub>3</sub> , °C	X <sub>4</sub> , хв.	Y <sub>1</sub> , %	Y <sub>1</sub> <sup>регр</sup> , %	Y <sub>2</sub> , % мас.	Y <sub>2</sub> <sup>регр</sup> , % мас.	Відносні похибки	
									ε <sub>1</sub>	ε <sub>2</sub>
1	20,0	7,9	100	40	86	78,46397	36,70	38,44387	0,0190	0,0475
2	5,0	7,9	100	40	48	48,00000	32,13	32,13000	0,0000	0,0000
3	10,0	7,0	100	40	64	64,00000	36,05	36,05000	0,0000	0,0000
4	20,0	1,3	100	40	46	44,60474	9,50	8,344780	0,0303	0,1216
5	20,0	2,6	100	40	52	52,83030	15,85	17,54648	0,0160	0,1070
6	20,0	3,9	100	40	56	60,29238	25,11	25,14251	0,0766	0,0013
7	20,0	5,2	100	40	74	66,99099	30,05	31,13287	0,0565	0,0360
8	20,0	6,6	100	40	85	73,35105	34,10	35,78835	0,0088	0,0495
9	20,0	6,6	100	40	88	73,35105	36,54	35,78835	0,0596	0,0206
10	20,0	6,6	20	40	39	36,58494	24,55	24,77268	0,0619	0,0091
11	20,0	6,6	40	40	47	48,78085	28,25	28,33511	0,0379	0,0030
12	20,0	6,6	70	40	57	63,31924	34,15	32,66811	0,1109	0,0434
13	20,0	6,6	110	40	84	75,69352	37,80	36,55893	0,0170	0,0328
14	20,0	6,6	130	40	89	78,87628	38,00	37,69583	0,0517	0,0080
15	20,0	6,6	100	5	37	39,77561	25,80	27,15046	0,0750	0,0523
16	20,0	6,6	100	15	53	51,99202	31,50	30,27975	0,0190	0,0387
17	20,0	6,6	100	30	80	66,38149	36,10	33,98170	0,1030	0,0587
18	20,0	6,6	100	60	89	80,99392	37,05	37,81448	0,0384	0,0206
19	20,0	6,6	100	90	85	76,71766	37,28	36,88575	0,0164	0,0106
Середні відносні похибки апроксимації (ε)									0,0420	0,0348

Перевірка адекватності рівнянь 3.1 і 3.2 дозволила встановити наступні закономірності.

Основна частка залишків  $\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{per} - Y_{ij}$ , зображених на гістограмах і пробіт-графіках (рис. 3.6–3.9), зосереджена навколо нуля, що вказує на першу обов'язкову ознаку адекватності одержаних рівнянь.

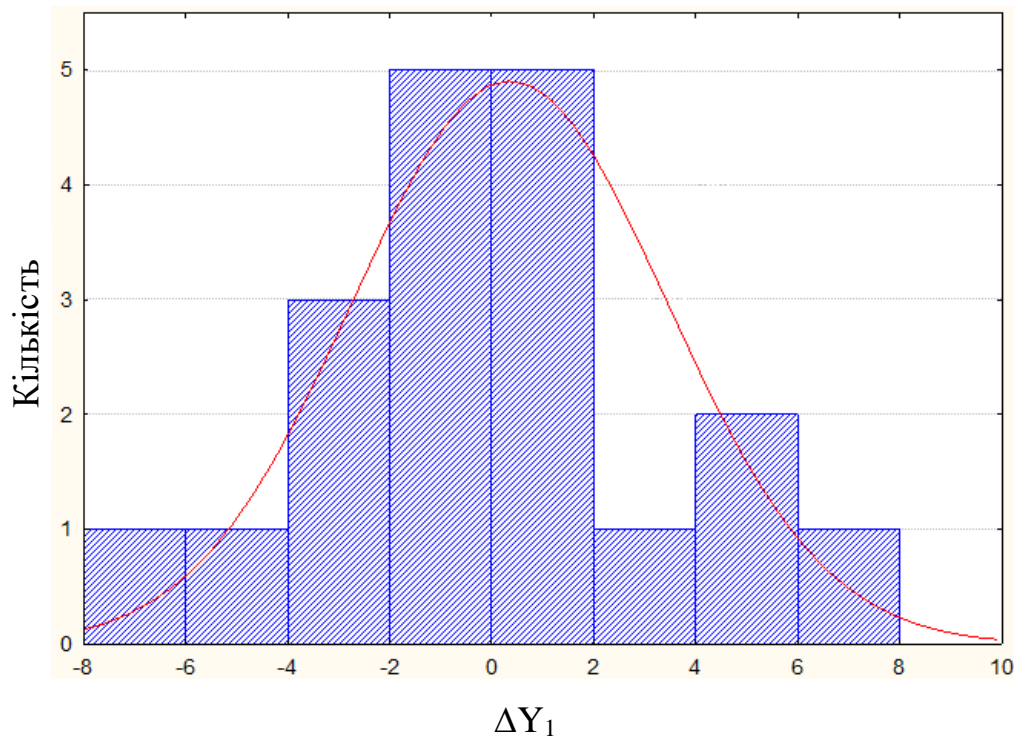


Рис. 3.6. Гістограма залишків  $\Delta Y_1$

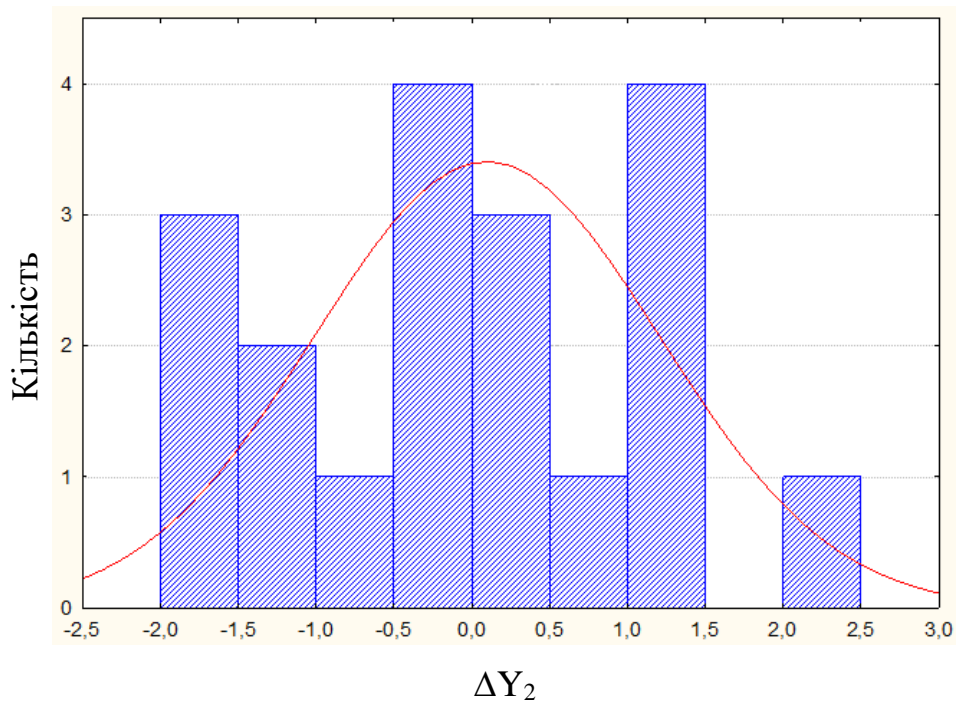


Рис. 3.7. Гістограма залишків  $\Delta Y_2$

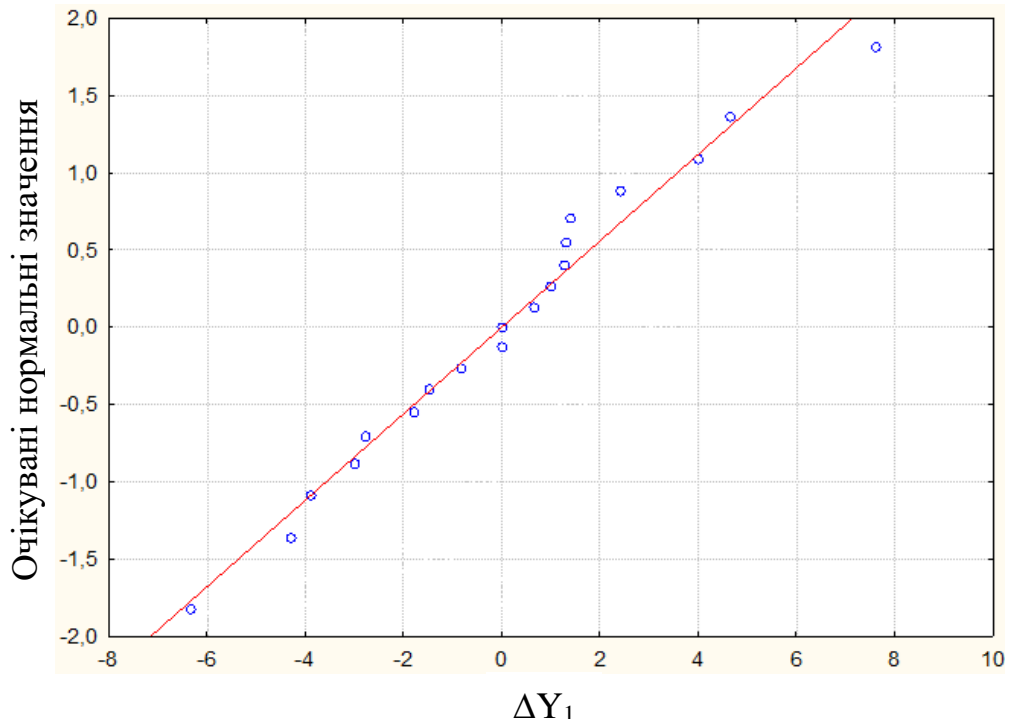


Рис. 3.8. Пробіт-графік залишків  $\Delta Y_1$

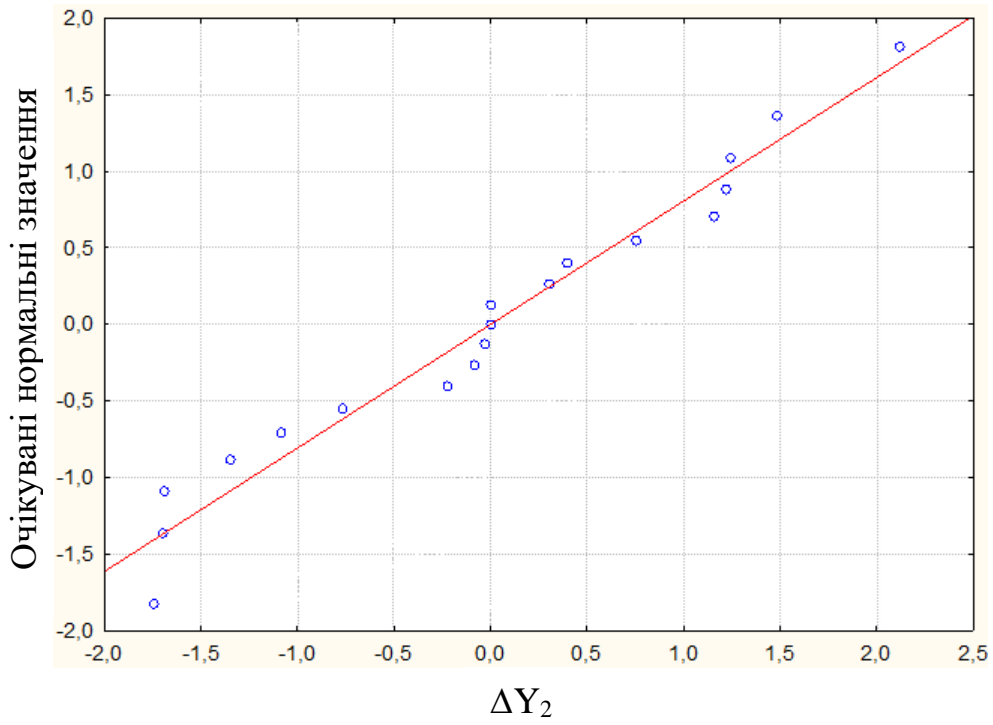


Рис. 3.9. Пробіт-графік залишків

Середні відносні похибки апроксимації становлять:  $\varepsilon_1 = 0,0420$  (4,20 %),  $\varepsilon_2 = 0,0348$  (3,48 %). Згідно рекомендацій [110] при таких значеннях  $\varepsilon$  точність прогнозу є висока.

Розрахункові значення критерію Фішера дорівнюють:  $F_1 = 15,63$ ;  $F_2 = 38,13$ . Згідно з таблицею значень критерію Фішера [111] при рівні значимості  $\alpha = 0,05$  критичні значення становлять:  $F_{1kr} = F_{2kr} = F(0,05; 18; 3) = 2,96$ , тобто є меншими від розрахункових, що, в свою чергу, підтверджує адекватність моделі.

Значення коефіцієнтів детермінації становлять:  $R_1^2 = 0,94669$ ;  $R_2^2 = 0,97814$ . Тобто 94,669 % і 97,814 % зміни функцій відклику ( $Y_1$  та  $Y_2$ , відповідно) визначаються вибраними чинниками керування процесом ( $X_1 - X_4$ ).

Розрахункові значення критерію статистики становлять:  $F_{r_1} = 5,07$ ;  $F_{r_2} = 12,78$ . Згідно з таблицею значень критерію Фішера при рівні значимості  $\alpha = 0,05$  критичні значення дорівнюють:  $F_{r_1kr} = F_{r_2kr} = F(0,05; 14; 4) = 3,18$ . Це вказує на статистичну значимість коефіцієнтів детермінації  $R_i^2$  ( $F_{rkr_i} < F_{r_i}$ ).

Отримані дані свідчать про адекватність ЕСМ процесу одержання кумарон-інден-карбазольної смоли, статистичну значимість результатів та наявність сильного зв'язку між функціями відклику і вибраними чинниками керування процесом.

На основі рівнянь регресії (рівн. 3.1, 3.2) методом рівномірного пошуку значень функцій відклику знаходили оптимальні умови процесу, які можуть забезпечити максимальний вихід КІКС та адгезія до скла бітуму, модифікованого КІКС. При цьому задані обмеження значень  $X_1 - X_4$ ,  $Y_1$  і  $Y_2$ , були наступними:  $5,0 \leq X_1 \leq 20,0$ ;  $1,0 \leq X_2 \leq 8,0$ ;  $50 \leq X_3 \leq 150$ ;  $5,0 \leq X_4 \leq 90,0$ ;  $Y_1 \geq 75,0$ ;  $30,0 \leq Y_2 \leq 40,0$ .

Знайдені оптимальні умови та прогнозовані в них результати подано у таблиці 3.36.

Таблиця 3.36

## Оптимальні умови синтезу кумарон-інден-карбазольної смоли

Параметри процесу				Значення функції відклику			
X <sub>1</sub> , % мас.	X <sub>2</sub> , % мас.	X <sub>3</sub> , °C	X <sub>4</sub> , хв.	Y <sub>1</sub> , %	Y <sub>1</sub> <sup>регр</sup> , %	Y <sub>2</sub> , % мас.	Y <sub>2</sub> <sup>регр</sup> , % мас.
Розрахункові значення							
19,50	8,0	115	46	–	83,58	–	38,48
Експериментальні значення							
19,50	8,0	115	46	85	–	36,82	–

Синтез КІКС в умовах, максимально близьких до оптимальних (табл. 3.36), дозволив отримати зразок смоли для якої відносна різниця між експериментальними та прогнозованими значеннями її кількості і якості складає: 7,57 % (для Y<sub>1</sub>) і 4,31 % (для Y<sub>2</sub>).

## 3.4. Кінетичні закономірності одержання КІКС

Для встановлення основних кінетичних закономірностей протікання реакцій отримання КІКС необхідно було отримати експериментальні дані щодо того як впливає тривалість синтезу на вихід і якість (температуру розм'якшення) смоли при різних температурах процесу. Умови одержання зразків кумарон-інден-карбазольної смоли з вищевказаною метою наведено в табл. 3.37.

Таблиця 3.37

## Умови синтезу КІКС

Сировина <sup>1</sup>	ВКІФ
Витрата карбазолу, % мас. на сировину <sup>2</sup>	20,0/6,8
Каталізатор	TiCl <sub>4</sub>
Витрата каталізатора, % мас. на сировину <sup>3</sup>	6,6/2,5

Температура, °С	70, 100, 130
Тривалість, хв..	5, 15, 30, 40, 60, 90
Верхня температурна межа відгонки <sup>4</sup> непрореагованої сировини, °С	150

<sup>1</sup>Сировина була попередньо оброблена (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти).

<sup>2</sup>На смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден) / на ВКІФ.

<sup>3</sup>На смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден, карбазол) / на ВКІФ + карбазол.

<sup>4</sup>Відгонку здійснювали під вакуумом; надлишковий тиск становив – 25 мм.рт.ст..

Аналізуючи характер отриманих кривих (рис. 3.10 і 3.11) можна зробити висновок, що хімічні перетворення реакційноздатних смолоутворюючих компонентів сировини (стиролу, індену, кумарону і карбазолу) у КІКС в часовому вимірі проходить трьома стадіями:

- початок коолігомеризації (до 5 хв.); результат – утворення основної кількості смоли (рис. 3.10);

- продовження росту полімерного ланцюга (5–40 хв.); результат – поступовий вихід температури розм'якшення смоли на максимум (рис. 3.10);

- обрив ланцюга, завершення процесу (понад 40 хв.); результат – вихід і  $t_{розм.}$  КІКС залишаються практично незмінними (рис. 3.10 і 3.11).



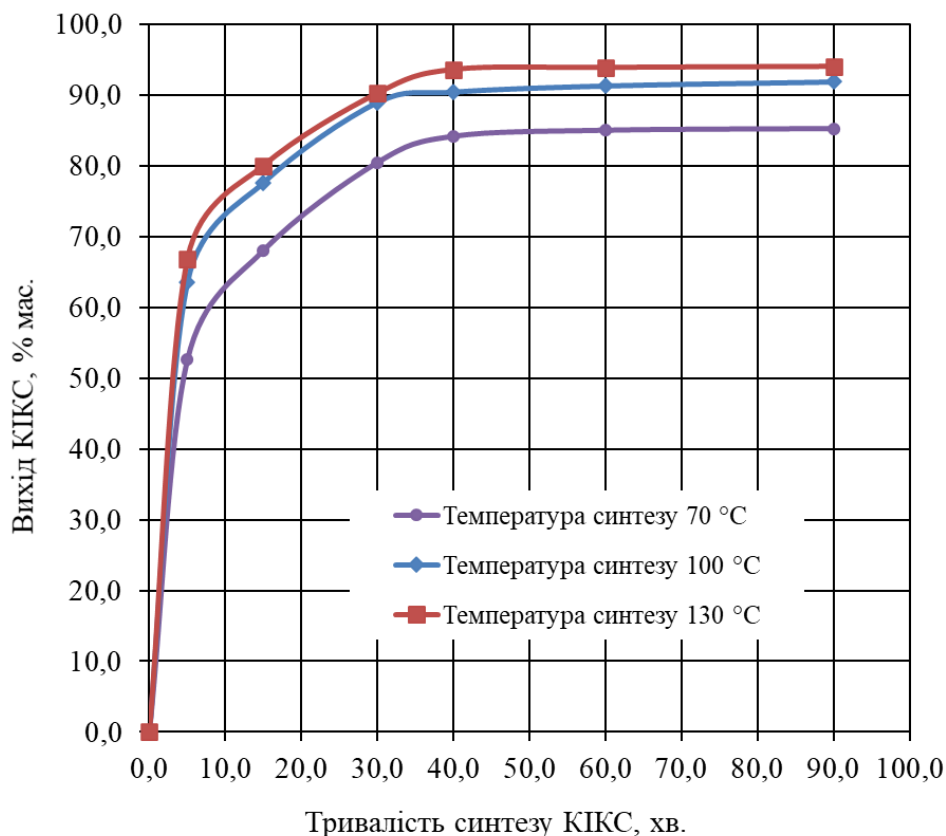


Рис. 3.10. Вплив тривалості синтезу КІКС на її вихід при різних температурах процесу

(вихід смоли розраховували на смолоутворюючі компоненти сировини – стирол, інден, кумарон і карбазол)

Вищенаведені висновки підтверджуються даними джерел літератури [109, 110], які присвячені вивченню полімеризації різного роду мономерів. Так, на першій стадії (в нашому випадку до 5 хв.) відбуваються основні реакції перетворення мономерів в олігомери і швидкість реакції різко зростає; на другій – спостерігаємо стаціонарний стан, коолігомеризація відбувається практично при постійній швидкості; третя стадія – затухання реакцій внаслідок зменшення кількості вихідних мономерів. Проте такі закономірності більш характерні для ініційованої коолігомеризації однотипного мономера, яка відбувається за радикально-ланцюговим механізмом, що неможна сказати про суміш різнотипних мономерів (стирол, інден, кумарон, карбазол) в реакційній суміш з якою ми маємо справу. Тут слід звернути увагу на швидкість

полімеризації наявних речовин і їх кількість у сировині. Найвищу швидкість полімеризації має інден. Враховуючи це, а також те, що частка індену від смолоутворюючих компонентів становить 75-80 % мас. (п.п. 2.1) можна припустити, що в, приблизно, перші 5 хв. відбувається олігомеризація переважно одного мономеру – індену.

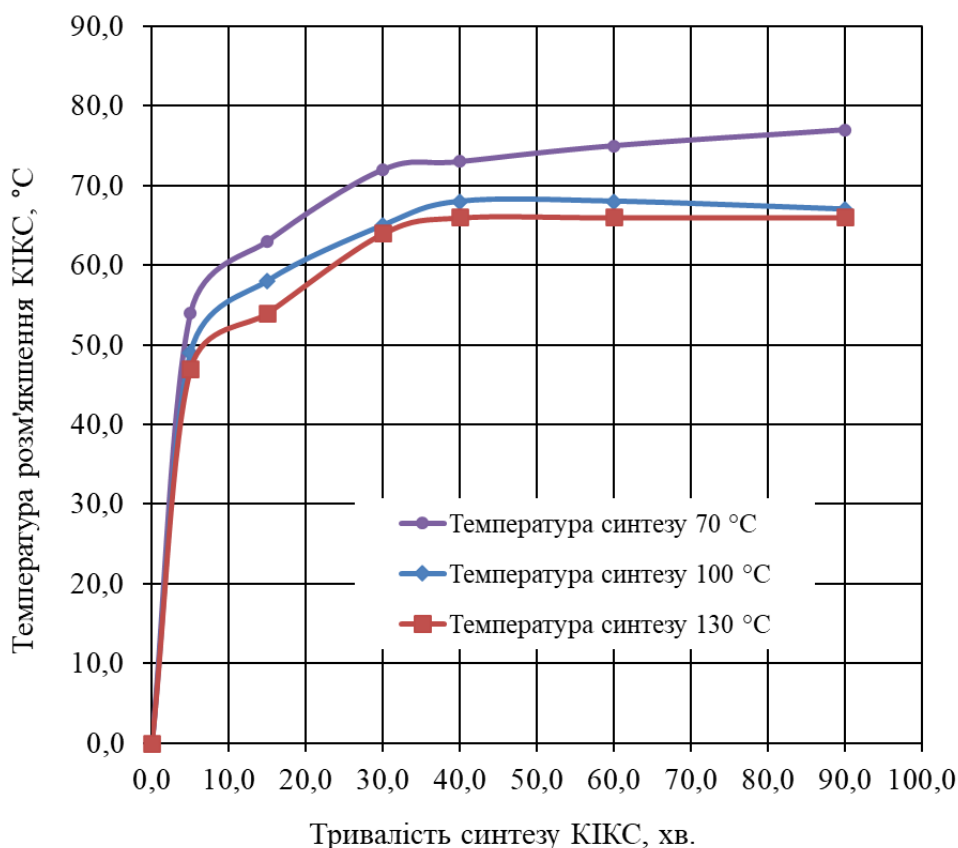


Рис. 3.11. Вплив тривалості синтезу КІКС на її температуру розм'якшення при різних температурах процесу

Виходячи з того, що кількість КІКС і її якість (температура розм'якшення) виходять на максимум при тривалостях процесу близько 30-40 хв., то обробку одержаних результатів здійснювали на основі залежностей другого етапу процесу, в діапазоні 5–40 хв.

Реакції олігомеризації індивідуальних речовин та сумішей описуються рівняннями першого, другого та дробового порядків [89, 113, 114]. За показник, який характеризує швидкість реакції (ступінь перетворення сировини), приймаються конверсія [115], відношення початкової і текучої концентрації

полімеру [112], епоксидне число [88], логарифм величини, оберненої до текучої концентрації вихідного мономеру [89]. Нами за міру швидкості реакції приймалася безрозмірна величина, що дорівнювала частці неперетворених сполук вихідної сировини, яку розраховували за формулою, наведеною у п.п. 2.4.4.

Для встановлення порядку реакцій олігомеризації смолутворюючих компонентів ВКІФ і карбазолу на основі даних, наведених на рис. 3.10 і 3.11, побудовано кінетичні залежності, відповідно, для першого (рис. 3.12) і другого порядків (рис. 3.13).

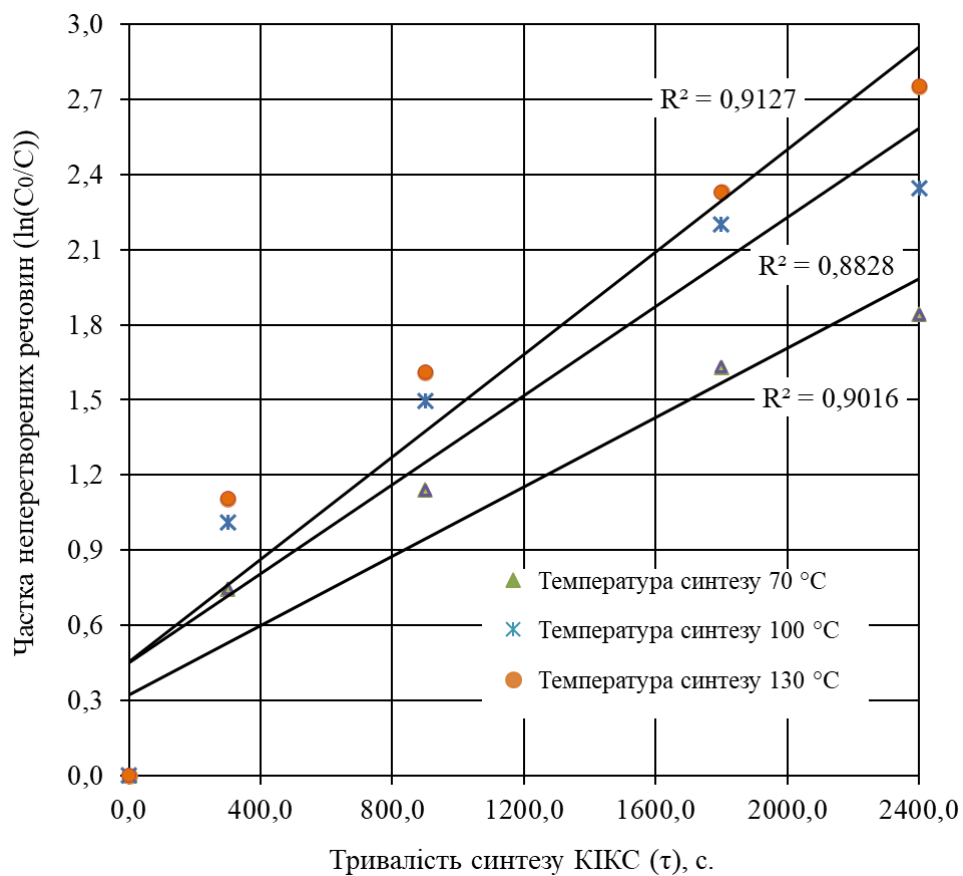


Рис. 3.12. Залежність частки неперетворених речовин ( $C$ ) від тривалості процесу ( $\tau$ ) у координатах  $\ln(C_0/C) - f(\tau)$  для реакцій першого порядку

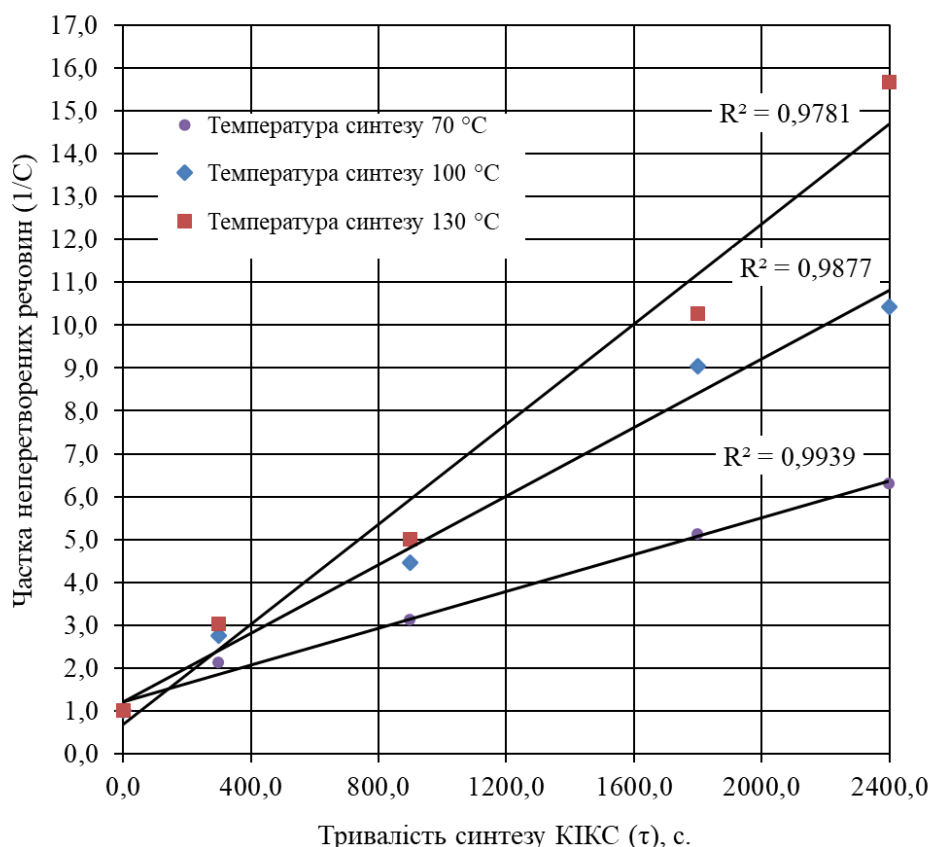


Рис. 3.13. Залежність частки неперетворених речовин ( $C$ ) від тривалості процесу ( $\tau$ ) у координатах  $1/C - f(\tau)$  для реакцій другого порядку

Бачимо, що кінетичні залежності на рис. 3.13 мають більш прямолінійний характер. Про це свідчить середній коефіцієнт детермінації прямих для реакцій другого порядку (рис. 3.13), який є більшим ніж аналогічний показник для реакцій першого порядку (рис. 3.12):  $0,9866 > 0,8990$ . Тому можна стверджувати, що більшість реакцій процесу олігомеризації реакційноздатних речовин ВКІФ і карбазолу відбуваються за другим порядком.

Далі за рівнянням 2.11, використовуючи дані рис. 3.13, в часовому інтервалі 300–2400 секунд розраховували ефективну константу швидкості реакцій ( $k_{\text{еф}}$ ). Результати розрахунків подано в табл. 3.38.

## Розрахунок ефективної константи швидкості реакцій

Температурний інтервал, °C	0–70	70–100	100–130
$k_{\text{еф}}, \text{c}^{-1}$	$2,21 \cdot 10^{-3}$	$3,93 \cdot 10^{-3}$	$6,11 \cdot 10^{-3}$

Після того, використовуючи розраховану  $k_{\text{еф}}$ . (табл. 3.38) графічно визначали ефективну енергію активації ( $E_{\text{еф}}$ , рис. 3.14).

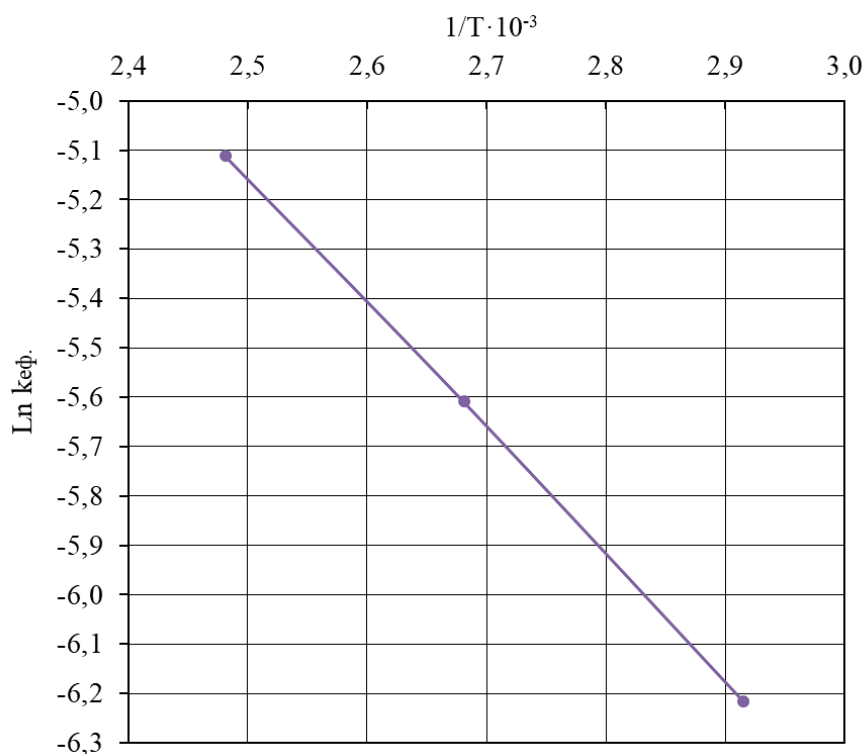


Рис. 3.14. Залежність ефективної константи швидкості від температури у координатах  $\ln k - 1/T$

Як видно з рис. 3.38 залежність ефективної константи швидкості від температури у координатах  $\ln k - 1/T$  має прямолінійний характер, що підтверджує виконання рівняння Арреніуса. В такому випадку енергію активації визначаємо із тангенсу кута нахилу прямої за формулою 2.15:

$$E_{\text{еф.}} = -8,314 \cdot (-2545,26) = 21161 \text{ Дж/моль.}$$

Таким чином, у температурних інтервалах 70–130 °C для реакцій олігомеризації смолутворюючих компонентів ВКІФ і карбазолу при відомих

значеннях  $E_{\text{еф.}}$ ,  $k_{\text{еф.}}$ ,  $C_0$  і  $\tau_0$  рівняння (2.16) залежності виходу КІКС від температури та тривалості процесу набуде вигляду:

$$Y_2^{70-130} = 100 - \frac{100}{2,06 \cdot (\tau - 300) \cdot e^{\frac{-2545}{T}}} \quad (3.3)$$

### 3.5. Характеристики і природа КІКС

Метою досліджень, описаних в даному підрозділі було встановлення природи одержання кумарон-інден-карбазольної смоли.

Результати експериментальних досліджень, наведені і описані в попередніх частинах цього розділу, дозволяють припустити, що карбазол є хімічним, а не фізичним модифікатором кумарон-інденової смоли. Тобто, у відповідних умовах кумарон, інден, стирол й інші ненасичені сполуки ВКІФ в присутності карбазолу хімічно перетворюються з утворенням якісно нового продукту – кумарон-інден-карбазольної смоли. Для підтвердження/спростування цього припущення нами було проаналізовано характеристики і природу КІКС.

Якісно-експлуатаційною характеристикою, яка в найбільш повній мірі дозволяє зробити певні припущення і висновки щодо структури полімерних продуктів є їх твердість. В нашому випадку – це температура розм'якшення. Звичайні кумарон-інденові смоли є термопластами [92, 116], які характеризуються високою твердістю. За кімнатної температури вони є твердими, крихкими речовинами і тільки при достатньо високому збільшенні температури (понад 90-100 °С) здатні переходити в пластичний стан. Тобто температура розм'якшення немодифікованих кумарон-інденових смол становить >90-100 °С (табл. 3.39). З іншого боку результати експериментальних досліджень показали, що при модифікуванні КІС карбазолом температура розм'якшення отримуваних кумарон-інден-карбазольних смол є значно меншою порівняно з КІС (табл. 3.39).

Таблиця 3.39

## Температури розм'якшення досліджуваних смол

Зразок смоли	Походження	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С
Кумарон-інденові смоли		
KIC2	Одержана у лабораторних умовах в НУ «ЛП».	97
KIC3	Промислова кумарон-інденова смола виробництва фірми «Shanghai ZZ New Material Tech. Co., Ltd» (Китай).	91
KIC4	Промислова кумарон-інденова смола виробництва фірми «Shanghai ZZ New Material Tech. Co., Ltd» (Китай).	105
KIC5	Одержана у лабораторних умовах в ДП «УХІН», (м. Харків).	186
Кумарон-інден-карбазольні смоли		
KIKC2	Одержані у лабораторних умовах в НУ «ЛП» (в діапазоні оптимальних значень чинників процесу).	68
KIKC8		79
KIKC14		62
KIKC20		65
KIKC22		49
KIKC23		58

Сам по собі карбазол за нормальних умов є твердою речовиною з температурою плавлення 245 °С. Якщо би в процесі коолігомеризації вступали тільки ненасичені компоненти сировини, а карбазол винятково фізично змішувався з отриманими олігомерами, то він повинен би був підвищувати  $t_{розм.}$

смоли. Проте бачимо зворотній ефект – температура розм'якшення КІКС  $< t_{\text{розм.}}$  КІС (табл. 3.39). Тому, імовірно, можна зробити висновок, що карбазол є саме хімічним модифікатором, який також вступає в хімічні перетворення. При цьому, очевидно, зменшується молекулярна маса отриманих олігомерів і, як наслідок, знижується  $t_{\text{розм.}}$ .

На те, що карбазол хімічно взаємодіє з сировиною також вказують виходи отриманих смол відносно сировини (табл. 3.40).

Таблиця 3.40

## Аналіз виходів отриманих смол відносно сировини

Смола	Кількість реакційноздатних компонентів			Вихід смоли ( $X_4$ ), % мас.
	Вміст індену, кумарону і стиrolу у реакційному середовищі <sup>1</sup> ( $X_1$ ), % мас.	Кількість карбазолу у реакційному середовищі <sup>1</sup> ( $X_2$ ), % мас.	Сумарна кількість реакційноздатних компонентів ( $X_3=X_1+X_2$ ), % мас.	
КІС2	33,79	–	33,79	29,40 <sup>2</sup>
КІКС1	31,64	6,37	38,01	47,93 <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Без врахування каталізатора.

<sup>2</sup>Вихід смоли визначався на вузьку інден-кумаронову фракцію.

<sup>3</sup>Вихід смоли визначався на вузьку інден-кумаронову фракцію + карбазол.

Як видно з табл. 3.40, для двох зразків смол, які синтезувались в однакових умовах (за винятком присутності карбазолу, табл. 3.5) спостерігається зовсім різна картина щодо їх виходу відносно реакційноздатних компонентів. Так, у випадку звичайної кумарон-інекнової смоли (КІС2) її вихід значно менший ніж кількість реакційноздатних компонентів ( $X_4 < X_3$ ). Це свідчить про те, що інден, кумарон і стирол не в усій кількості вступають в олігомеризаційні процеси. Для КІКС1 навпаки –  $X_4 > X_3$ . Можна припустити, що додавання карбазолу до сировини «змушує» не тільки в повній мірі хімічно перетворюватись інден, кумарон і стирол (тоді б  $X_4 = X_3$ ), а й залучає в процеси олігомеризації інші



компоненти сировини (оскільки  $X_4 > X_3$ ), наприклад, ароматичні вуглеводні з потрійними зв'язками.

Тому, далі для встановлення хімізму/механізму карбазолу в формуванні КІКС були зняті ІЧ-спектри зразків сировини і продуктів синтезу (рис. 3.15-3.18). Для зручності порівняння ці ж ІЧ-спектри суміщено на одному рисунку – рис. 3.19.

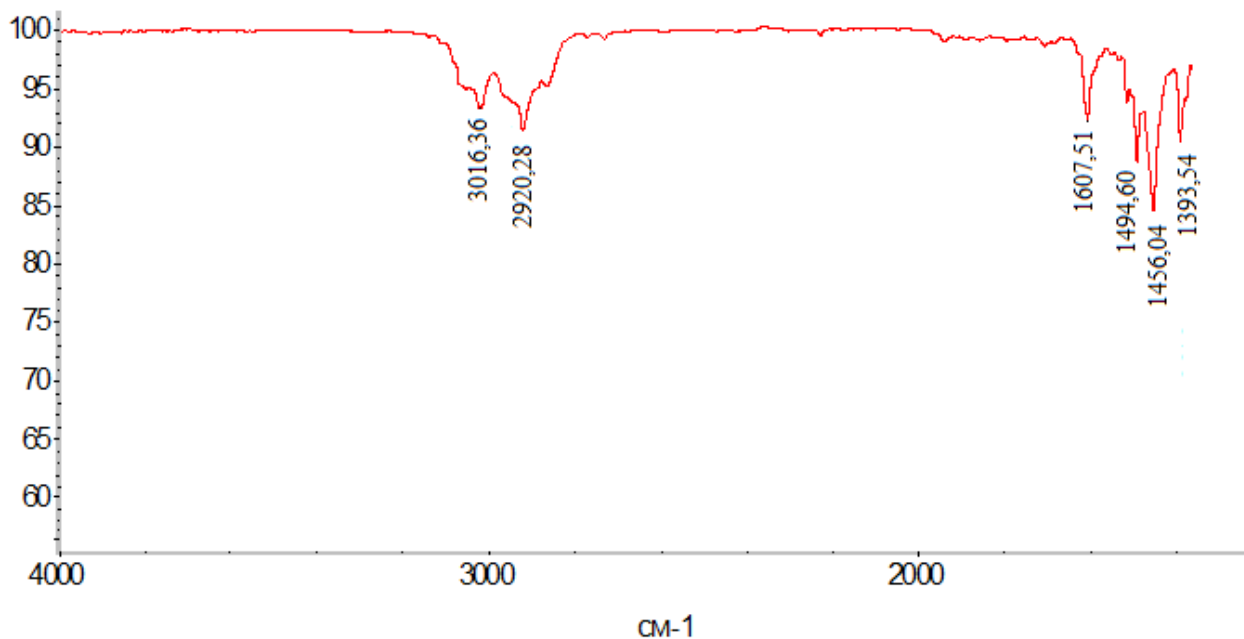


Рис. 3.15. ІЧ-спектр вузької кумарон-інденової фракції 140-190 °С (ВКІФ)

Аналіз спектру вузької кумарон-інденової фракції 140-190 °С (рис. 3.15) та карбазолу (рис. 3.16) підтверджує вміст у них функційних груп і фрагментів, характерних для індену, кумарону, стиrolу та карбазолу, відповідно (ідентифікацію груп і фланментів див. табл. 3.41).

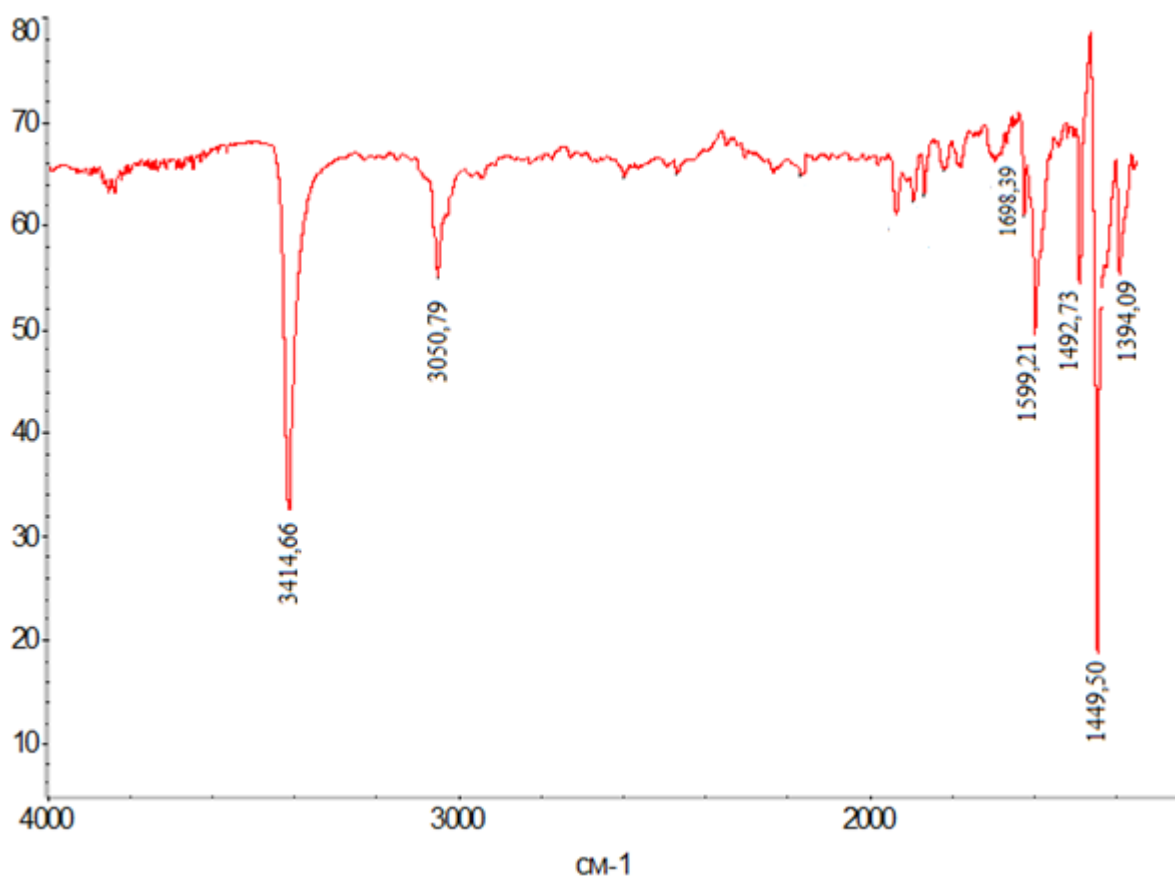


Рис. 3.16. ІЧ-спектр карбазолу

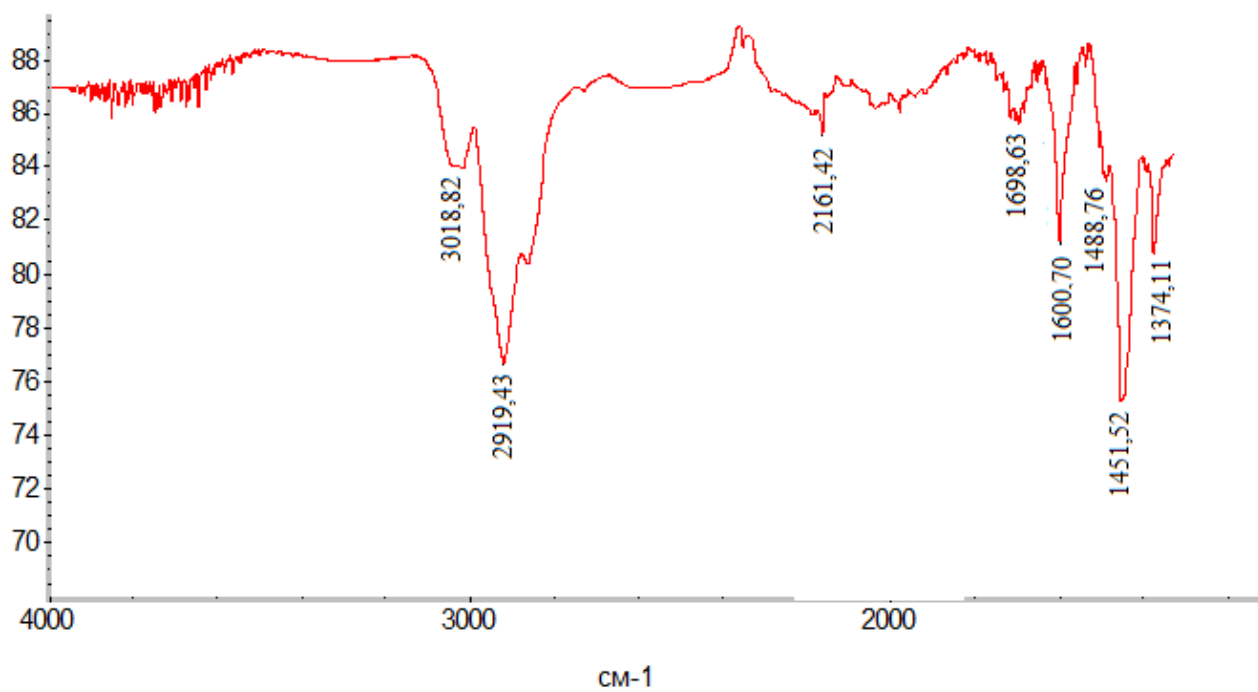


Рис. 3.17. ІЧ-спектр кумарон-інденової смоли (зразок КІС3)

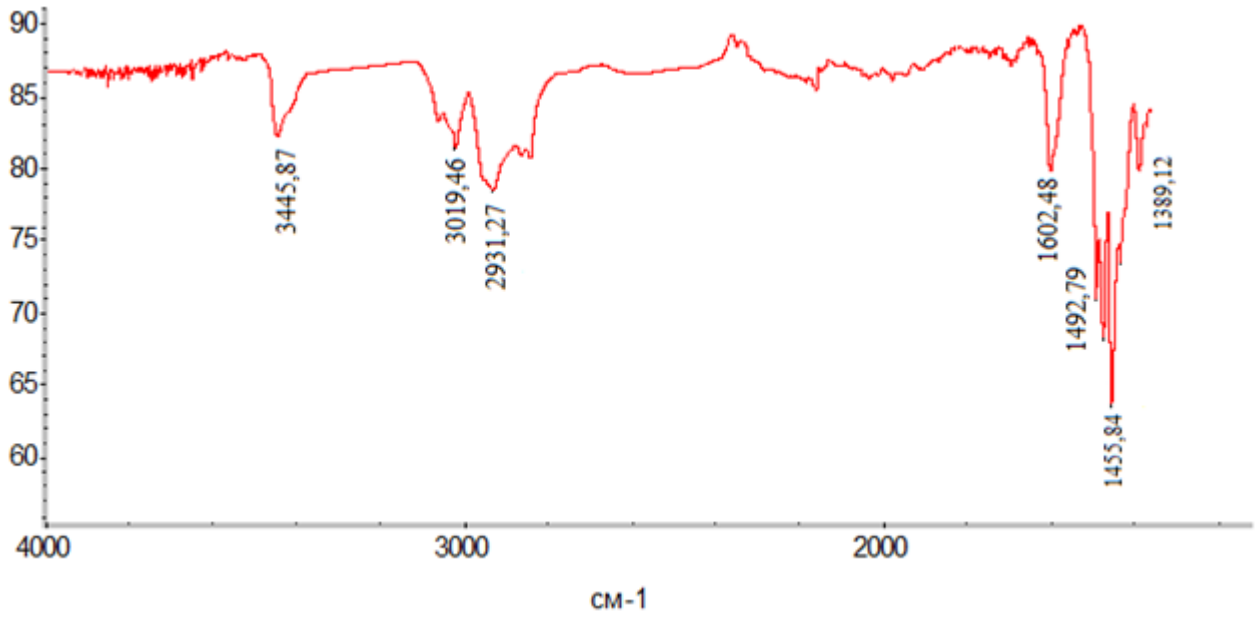


Рис. 3.18. ІЧ-спектр кумарон-інден-карбазольної смоли (зразок КІКС2)

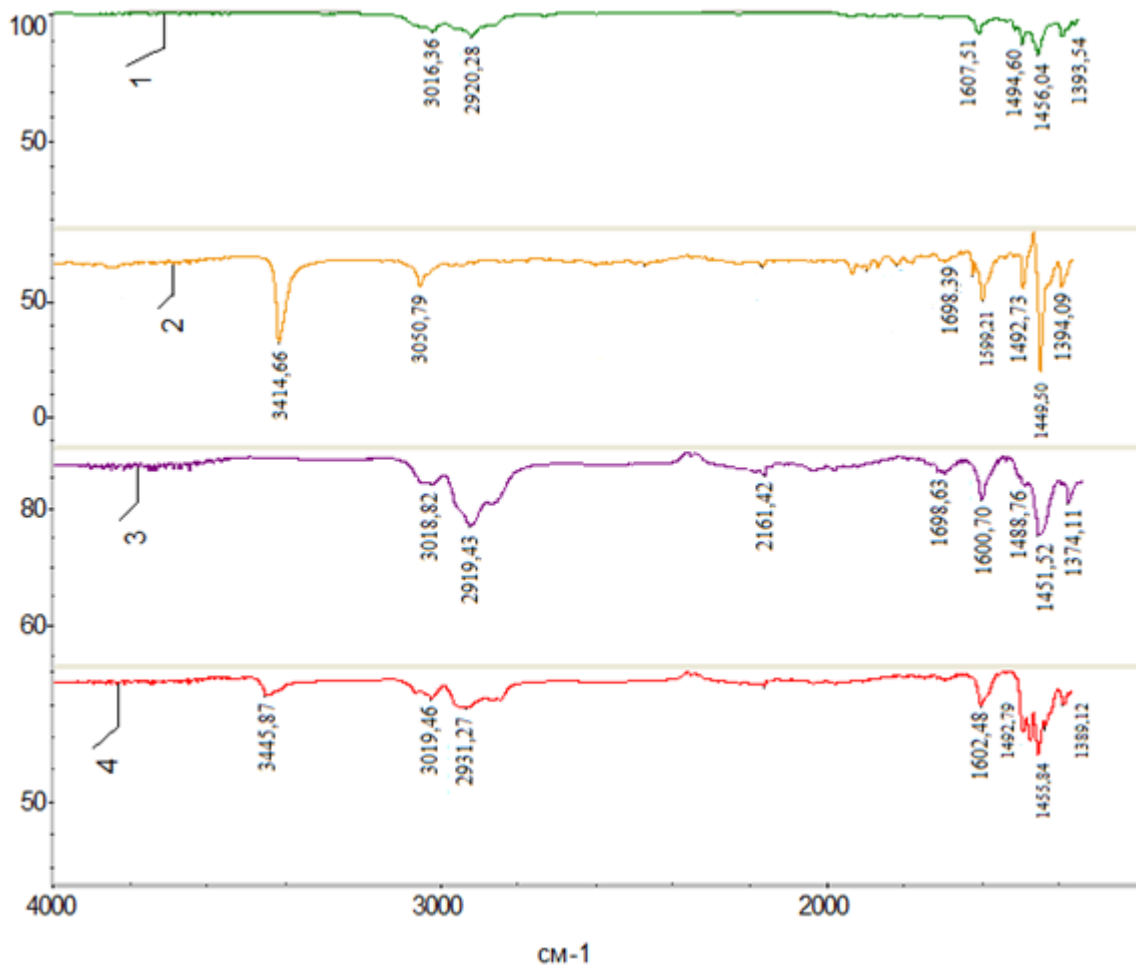


Рис. 3.19. ІЧ-спектри: 1 – ВКІФ; 2 – карбазолу; 3 – КІСЗ; 4 – КІКС2

Характерні відмінності та типові значення піків ІЧ-спектрів  
ВКІФ, карбазолу, КІС3 та КІКС2

№	Показник	Значення				Висновок щодо приналежності піку [117-119]
		ВКІФ	Карбазол	КІС3	КІКС2	
1.	Хвильове число, $\text{см}^{-1}$	–	3414	–	3446	$\nu$ (N–H) в пірольному кільці
2.	Хвильове число, $\text{см}^{-1}$	3016	3050	3019	3019	$\nu$ (C–H) в бензольному кільці
3.	Хвильове число, $\text{см}^{-1}$	2920	–	2919	2931	$\nu$ (C–H) асиметричний в $\text{CH}_2$ групах
4.	Хвильове число, $\text{см}^{-1}$	2158	–	2161	–	$\nu$ (C $\equiv$ C) в алкіні
5.	Хвильове число, $\text{см}^{-1}$	1696	1698	1699	1696	$\nu$ (C=C) в бензольному кільці або $\nu$ (=C–H) в циклоалкеновому кільці
6.	Хвильове число, $\text{см}^{-1}$	1607	1599	1601	1603	$\nu$ (C=C) в бензольному кільці
7.	Хвильове число, $\text{см}^{-1}$	1495	1493	1489	1493	
8.	Хвильове число, $\text{см}^{-1}$	1456	1450	1452	1456	
9.	Хвильове число, $\text{см}^{-1}$	1393	1394	1374	1389	

Натомість, між КІС та КІКС (див. рис. 3.17-3.19, табл. 3.41) спостерігаються суттєві відмінності. КІКС містить пірольне кільце та відносно менше груп  $\text{CH}_2$ , алкінових фрагментів і циклоалкенових кілець. Обидві смоли характеризуються приблизно однаковим вмістом ароматичних кілець. Виходячи з вищесказаного, можна припустити, що присутність карбазолу в реакційному середовищі сприяє зменшенню стиролу в смолі. Очевидно, що карбазол не просто диспергується/розчиняється у КІС, а приєднується до неї у місцях присутності циклоалкенових, ненасичених  $\text{CH}_2$  і алкінових груп.

Зменшення вмісту  $\text{CH}_2$  груп і наявність азотовмісних компонентів значно покращує адгезійні властивості КІКС (порівняно з КІС).

### 3.6. Висновки до розділу

Проведені експериментальні дослідження, описані в даному розділі, дозволили встановити певні особливості та закономірності процесу одержання кумарон-інден-карбазольної смоли.

Фракційний склад вихідної сировини несуттєво впливає на характер зміни якісних характеристик бітуму, проте має значний вплив на якісні і кількісні характеристики кумарон-інденових смол.

Модифікування кумарон-інденової смоли карбазолом на стадії синтезу є доцільним; модифікований кумарон-інден-карбазольною смолою бітум володіє значно кращими адгезійними властивостями, ніж вихідний бітум чи бітум, модифікований звичайною КІС.

Температура відгонки непрореагованої сировини від полімеризату на рівні  $150\text{ }^\circ\text{C}$  забезпечує числові значення якісних характеристик модифікованого бітуму вище за мінімально допустимі згідно вимог нормативних документів або максимально наближує їх до цієї межі незалежно від кількості КІКС в модифікованому продукті.

Оптимальним каталізатором для одержання КІКС є  $\text{TiCl}_4$ .

Збільшення кількості карбазолу в реакційній суміші підвищує вихід КІКС і їх адгезійні властивості. При цьому надмірна кількість модифікатора призводить до перенасичення ним реакційного середовища.

Значення чинників, що забезпечують одержання якісних КІКС, першочергово з огляду на адгезійні властивості, при максимальній їх кількості є: кількість карбазолу в реакційній суміші – 10,0-20,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини (співвідношення карбазол:смолоутворюючі компоненти повинно становити 1:5-10); кількістю каталізатора в реакційному середовищі –

6,6-7,9 % мас. на смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден, карбазол); температура – близько 70-130 °С; тривалість – 30-60 хв.

Було розроблено експериментально-статистичну модель процесу одержання кумарон-інден-карбазольної смоли, на базі якої встановлено оптимальні умови цього процесу, а саме: вміст карбазолу в сировині – 19,50 % мас. на смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден); кількість каталізатора в реакційному середовищі – 8,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден, карбазол); температура процесу – 115 °С; тривалість процесу – 46 хв.

Також досліджено кінетичні закономірності процесу одержання КІКС, зокрема, у температурному інтервалі 70–130 °С для реакцій олігомеризації смолоутворюючих компонентів вузької кумарон-інденової фракції і карбазолу використовуючи рівняння Арреніуса виведено залежність виходу кумарон-інден-карбазольної смоли від температури та тривалості процесу;

Встановлено та підтверджено, що карбазол бере хімічну участь у формуванні структури кумарон-інден-карбазольної смоли.

Матеріали, які описані в даному розділі опубліковані в виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз [99, 100, 106], наукових фахових виданнях України [101-103] та апробовані на наукових конференціях [104-108]. Отримано охоронний документ – Патент України на корисну модель [109].

## РОЗДІЛ 4

### ВИКОРИСТАННЯ БІТУМІВ, МОДИФІКОВАНИХ КУМАРОН-ІНДЕН-КАРБАЗОЛЬНОЮ СМОЛОЮ В ДОРОЖНЬОМУ БУДІВНИЦТВІ

В попередній частині роботи було детально вивчено особливості синтезу кумарон-інден-карбазольної смоли. Встановлено, що карбазол є тим модифікуючим додатком звичайної кумарон-інденової смоли, який забезпечує суттєве зростання адгезійних властивостей даного полімерного продукту. Тому попередньо було вирішено класифікувати і трактувати КІКС, як адгезійний модифікатор (додаток) дорожніх нафтових бітумів. З технічної точки зору, згідно діючого в Україні нормативного документа [71], яким встановлено норми і вимоги до дорожніх бітумів, модифікованих добавками адгезійними, такі бітуми повинні володіти підвищеною адгезією до мінеральних матеріалів. При цьому всі інші властивості бітуму не повинні погіршуватись і відповідати вимогам нормативних документів, якими встановлено норми і вимоги до звичайних немодифікованих дорожніх бітумів [69, 120]. Крім того, кінцевою і головною метою всіх досліджень, які ведуться у напрямку модифікування бітуму є те, що асфальтобетон, отриманий з використанням модифікованого в'язучого, незалежно від типу модифікатора, повинен володіти необхідними якісними характеристиками для довготривалої експлуатації автомобільних доріг.

Тому, для підтвердження можливості застосування кумарон-інден-карбазольної смоли саме як адгезійного модифікатора було проведено її лабораторну апробацію в два етапи з отриманням підтверджуючого документа (додаток Б):

- на першому етапі було здійснено модифікування дорожнього бітуму КІКС з визначенням якісних характеристик отриманого модифікованого в'язучого;

- на другому етапі, використовуючи модифікований кумарон-інден-карбазольною смолою бітум було приготовано асфальтобетонну суміш, відповідний їй асфальтобетон і проаналізованого його якість.

#### 4.1. Модифікування дорожнього нафтового бітуму КІКС

Для модифікування дорожнього нафтового бітуму кумарон-інден-карбазольною смолою використовували в'язучий БНД2, характеристики якого наведено в табл. 2.5. КІКС отримували в оптимальних умовах, встановлених у розділі 3 (тут і далі – КІКС27).

Змінюючи масовий вміст КІКС в бітумі було виконано кілька серій модифікування. Оскільки кумарон-інден-карбазольна смола розглядається, першочергово, саме як адгезійний модифікатор, то її витрата була встановлена виходячи з витрати промислових адгезійних модифікаторів – 0,1-2,0 % мас. [23]. При цьому доцільно зауважити, що діючим в Україні стандартом, який стосується адгезійних додатків [71] не встановлено ні мінімально, ні максимально допустимої кількості модифікатора в бітумі.

Не менш важливими, ніж витрата модифікатора, є умови його змішування з бітумом. Для кожного промислового модифікатора вони є індивідуальні виходячи з типу і природи речовини; прописуються в технічному паспорті модифікатора. Для КІКС27 умови модифікування були вибрані виходячи з досвіду лабораторних досліджень модифікування дорожнього окисненого бітуму полімерними продуктами кумарон-інденової основи [93-95, 121], зокрема, вони були наступними:

- температура – 190 °С;
- тривалість – 60 хв.;
- модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

В табл. 4.1 наведено результати модифікування.



Таблиця 4.1

Модифікування окисненого дорожнього бітуму БНД 70/100 кумарон-інден-карбазольною смолою

№ з/п	Показник	Вимоги для БА <sup>1</sup> згідно [69, 71]	Значення для вихідного бітуму БНД 70/100	Значення для модифікованого бітуму БНД 70/100 (БНД2) при вмісті КІКС27 в ньому				
				0,1 % мас.	0,5 % мас.	1,0 % мас.	1,5 % мас.	2,0 % мас.
1	Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	≥ 5,0	2,5	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0
	Зчеплюваність з поверхнею щебеню після прогрівання згідно ДСТУ Б EN 12607-1 (метод RTFOT), бал	≥ 4,0	2,0	2,0	2,5	4,0	4,5	4,5
2	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	≥ 75	39	43	59	85	90	97
	Зчеплюваність з поверхнею скла після прогрівання згідно ДСТУ Б EN 12607-1 (метод RTFOT), %	≥ 60	31	33	49	75	79	83
3	Пенетрація за температури 25 °С, 0,1 мм	71-100	71	71	71	70	67	65
	Залишкова пенетрація після прогрівання згідно ДСТУ Б EN 12607-1 (метод RTFOT), %	Не <sup>2</sup> нормується	64,8	66,5	72,0	78,3	79,9	81,0

Продовження табл. 4.1

4	Температура розм'якшеності, °С	45-51	46	46	46	46	47	48
	Зміна температури розм'якшеності після прогрівання згідно ДСТУ Б EN 12607-1 (метод RTFOT), °С	Не <sup>2</sup> нормується	7,2	7,5	6,9	4,8	4,4	4,6
5	Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С, см	≥ 60	91	92	90	89	86	84
6	Зміна маси після прогрівання, %	Не <sup>2</sup> нормується	0,128	0,235	0,195	0,313	0,280	0,378

<sup>1</sup>БА – бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними згідно [71].

<sup>2</sup>Є рекомендованими, їх визначають у разі приготування асфальтобетонних та бітумомінеральних сумішей, модифікованих бітумних в'язучих та бітумних емульсій.

Як видно з табл. 4.1 вихідний досліджуваний бітум БНД2 відповідає вимогам до бітумів, модифікованих адгезійними добавками щодо термопластичних показників (температура розм'якшення, пенетрація, дуктильність) і значно поступається БА в адгезійних властивостях (зчеплюваність з поверхнею щебеню і скла). Модифікування БНД2 кумарон-інден-карбазольною смолою дозволяє суттєво покращити його адгезію, при цьому погіршуються термопластичні властивості. Оптимальним вмістом КІКС у бітумі доцільно прийняти 1,0 % мас.. При меншій її кількості в бітумі показники адгезії не відповідають вимогам до БА відповідного нормативного документа [71] щодо зчеплення з поверхнею мінеральних матеріалів. При додаванні КІКС в бітум понад 1,0 % мас. погіршення пенетрації виходить за допустимі межі згідно вимог до БА відповідного нормативного документа [69].

#### 4.2. Отримання асфальтобетону з використанням дорожнього нафтового бітуму, модифікованого КІКС

Наступним етапом досліджень було одержання та випробування асфальтобетонної суміші і відповідно кінцевого покриття – асфальтобетону. Спираючись на експериментальні дані, описані в попередньому підпункті, для цього використовували дорожній нафтовий бітум марки БНД 70/100 (БНД2 згідно п.п. 2.1), звичайний і модифікований 1,0 % мас. кумарон-інден-карбазольної смоли.

Склад асфальтобетонної суміші наведений в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Склад асфальтобетонної суміші

Матеріал	Вміст матеріалу в асфальтобетоні, % мас.
Щебінь фр. 15-20 мм	5,0
Щебінь фр. 10-15 мм	15,0
Щебінь фр. 15-10 мм	20,0

Щебенекий відсів фр. 0,63-5 мм	32,0
Щебенекий відсів фр. 0,071-0,63 мм	18,0
Мінеральний порошок вапняковий (марки МП I)	10,0
Разом	100,00
Бітум БНД2 або Бітум БНД2 + 1,0 % мас. КІКС	6,5

В табл. 4.3 наведено фізико-механічні властивості асфальтобетонів марки АСГ.Др.Щ.А.НП.І.

Таблиця 4.3

## Фізико-механічні властивості асфальтобетонів марки АСГ.Др.Щ.А.НП.І

№ з/п	Назва показника	Значення показника для асфальтобетону з бітумом:	
		БНД 70/100	БНД 70/100 + 1,0 % мас. КІКС
1	Середня густина, г/см <sup>3</sup>	2,35	2,38
2	Водонасичення, % за об'ємом	1,1	0,65
3	Границя міцності при стиску, МПа, за температури:		
	20 °С	4,4	5,2
	50 °С	2,3	2,4

Аналіз експериментальних даних, наведених в табл. 4.3, показує, що модифікування дорожнього нафтового бітуму марки БНД 70/100 кумарон-інден-карбазольною смолою в кількості 1,0 % мас. покращує фізико-механічні

властивості асфальтобетону марки АСГ.Др.Щ.А.НП.І. Порівнно з вихідним бітумом покращуються показники водонасичення та границі міцності при стиску за температури 20 °С. Такий ефект свідчить про кращі адгезійні властивості модифікованого гарячого асфальтобетону відносно немодифікованого.

#### 4.3. Висновки до розділу

Проведені і описані в даному розділі експериментальні дослідження дозволили встановити можливість застосування кумарон-інден-карбазольної смоли саме як адгезійного модифікатора дорожніх нафтових бітумів. Зокрема, було:

- здійснено модифікування дорожнього бітуму КІКС, синтезованою в оптимальних умовах, які були встановлені в розділі 3;
- на основі визначених якісних характеристик отриманих модифікованих в'язучих встановлено оптимальну кількість модифікатора в бітумі;
- використовуючи модифікований кумарон-інден-карбазольною смолою бітум було приготовано асфальтобетонну суміш, відповідний їй асфальтобетон і проаналізованого його якість.

Результати проведених досліджень підтверджено актом випробування гарячого асфальтобетону, виготовленого на основі бітумної композиції, модифікованої кумарон-інден-карбазольною смолою (додаток Б).

## РОЗДІЛ 5

### ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ КУМАРОН-ІНДЕН-КАРБАЗОЛЬНОЇ СМОЛИ ТА МОДИФІКОВАНИХ НЕЮ БІТУМІВ

#### 5.1. Матеріальний баланс одержання КІКС та модифікування нею бітуму

Для оцінки можливості промислового одержання кумарон-інден-карбазольної смоли і модифікування нею бітуму складено матеріальні баланси цих процесів. При цьому враховувано, по-перше, всі технологічні стадії синтезу КІКС і модифікування бітуму, а по-друге, ресурс сировини і потребу в отримуваних продуктах.

Щодо першого, то у випадку впровадження досліджуваного процесу в промисловості, його технологічні стадії відповідатимуть лабораторним етапам (п.п. 2.2.1 і 2.2.2) і будуть наступними:

- ректифікація сировини (виділення фр. 140-190 °С);
- осушення вузької кумарон-інденової фракції і видалення з неї піридинових основ внаслідок змішування з 72 %-ою сульфатною кислотою;
- синтез кумарон-інден-карбазольної смоли;
- відділення непрореагованих продуктів методом ректифікації;
- модифікування бітуму кумарон-інден-карбазольною смолою.

Щодо другого, то згідно статистичних джерел, наприклад, Української науково-промислової асоціації «УКРКОКС» тощо [122, 123], останні 3-4 роки в Україні виробляється 8,5-9,5 млн. тонн металургійного коксу щороку. Поряд з ним, як нецільовий продукт, отримується 340-475 тис. тонн кам'яновугільної смоли і «сирого бензолу» (приблизно 4,0-5,0 % мас. від кількості коксу).

При таких кількостях, у випадку переробки всієї смоли і «сирого бензолу», ресурс широкої кумарон-інденової фракції («важкого бензолу» і легкої фракції смоли) з температурою початку кипіння 100-120 °С й кінця кипіння 180-210 °С становить 6,8-23,8 тис. тонн/рік (приблизно 2,0-5,0 % мас. від кількості смоли).

Для розробленої технології, згідно запропонованого алгоритму одержання кумарон-інден-карбазольної смоли, з широкої інден-кумаронової фракції (ШКІФ) ректифікацією потрібно отримати вузьку кумарон-інденову фракцію (ВКІФ). Припускаємо, що остання отримуватиметься безпосередньо на установці виробництва КІКС, а не на коксохімічних комбінатах. Тому в табл. 5.1. наводимо матеріальний баланс ректифікації ШКІФ. При цьому вихід ВКІФ залежить, першочергово, від вмісту необхідних нам реакційноздатних кумарону, індену й стиrolу у ШКІФ. Для складання матеріального балансу ректифікації ШКІФ використано проведений в п.п. 2.1 аналіз досліджуваної широкої кумарон-інденової фракції, а її кількість прийнято на рівні 15,3 тис. тонн/рік, що є середнім значенням від потенційного ресурсу (6,8-23,8 тис. тонн/рік).

Таблиця 5.1

Матеріальний баланс ректифікації<sup>1</sup> широкої інден-кумаронової фракції

Стаття	Кількість	
	% мас.	тис. тонн/рік
Поступило:		
широка інден-кумаронова фракція	100,0	15,3
Отримано:		
фр. п.к - 140 °С	30,0	4,6
фр. 140 - 190 °С (вузька кумарон-інденова фракція)	68,7	10,5
фр. > 190 °С	1,3	0,2
Всього:	100,0	15,3

<sup>1</sup>Втратами процесу ректифікації нехтуємо.

Як було сказано в п.п. 1.3.3 карбазол, як і кумарон-інденова фракція є продуктом переробки нецільових продуктів коксування вугілля. Зокрема, він є компонентом антраценової фракції смоли коксування [61, 62]. Вміст антраценової фракції в кам'яновугільній смолі становить 19,5-29,0 % мас.,

вміст карбазолу в антраценовій фракції – 1,5-2,5 % мас. [61, 62]. Відповідно, використовуючи вищенаведені кількісні статистичні дані щодо виробництва кам'яновугільної смоли в Україні розраховано, що ресурс карбазолу становить 1,0-3,3 тис. тонн в рік. Для наступних розрахунків прийнято середнє значення – 2,15 тис. тонн в рік.

Далі, виходячи з доступного ресурсу серовини синтезу кумарон-інден-карбазольної смоли було встановлено чи вистачить його у випадку промислового виробництва цього модифікатора. Для цього, перш за все, необхідно було знати потребу у товарному модифікованому дорожньому бітумі в Україні.

Згідно даних, наведених в п.п. 1.1 та 1.2 у 2020 році споживання дорожнього бітуму в Україні становило близько 1,2 млн. тонн. Частка модифікованого бітуму становила приблизно 30 % - це 360 тис. тонн. Зрозуміло, що це загальна кількість модифікованого бітуму, на який припадають всі типи модифікаторів за напрямом дії (пластифікатори, еластифікатори, адгезиви, комплексні додатки та ін.), компанією виробником тощо. Проте, для моделювання максимальних промислових масштабів, прийнято, що нехай всі ці 360 тис. тонн дорожнього бітуму промодифіковані КІКС. Оптимальна витрата модифікатора, на основі експериментальних результатів, наведених в розділах 4 становила 1,0 % мас.

В табл. 5.2 наведено матеріальний баланс модифікування дорожнього бітуму кумарон-інден-карбазольною смолою.



Таблиця 5.2

Матеріальний баланс модифікування<sup>1</sup> дорожнього нафтового бітуму  
кумарон-інден-карбазольною смолою

Стаття	Кількість	
	% мас.	тис. тонн/рік
Поступило:		
бітум	99,0	356,4
кумарон-інден-карбазольна смола	1,0	3,6
Всього:	100,0	360,0
Отримано:		
модифікований бітум	100,0	360,0
Всього:	100,0	360,0

<sup>1</sup>Втратами процесу модифікування нехтуємо.

З табл. 5.2 бачимо, що максимально необхідна кількість КІКС становить 3,6 тис. тонн/рік. Далі, виходячи з цієї цифри, в табл. 5.3 наведено розрахунок матеріального балансу одержання кумарон-інден-карбазольної смоли. При цьому матеріальний баланс враховує стадійність процесу: стадія осушення ВКІФ і видалення з неї піридинових основ внаслідок змішування з 72 %-ою сульфатною кислотою; стадія синтезу КІКС (з врахуванням вакуумної перегонки).

Таблиця 5.3

Матеріальний баланс одержання<sup>1</sup> кумарон-інден-карбазольної смоли

Стаття	Кількість,	
	% мас.	тис. тонн/рік
Стадія оброблення сульфатною кислотою		
Поступило:		
<b>фр. 140-190 °С (ВКІФ)</b>	98,0	<b>9,1</b>
сульфатна кислота	2,0	0,2

Всього:	100,00	9,3
Одержано:		
Очищена ВКІФ	95,80	8,9
Відпрацьована сульфатна кислота	4,20	0,4
Всього:	100,00	9,3
Стадія одержання КІКС (з врахуванням вакуумної перегонки)		
Поступило:		
очищена ВКІФ	91,18	8,9
<b>карбазол</b>	6,05	<b>0,6</b>
TiCl <sub>4</sub>	2,77	0,3
Всього:	100,00	9,8
Одержано:		
<b>КІКС</b>	36,82	<b>3,6</b>
відгон	59,48	5,8
промивка	3,70	0,4
Всього:	100,00	9,8

<sup>1</sup>Втратами процесу одержання КІКС нехтуємо.

Як видно з табл. 5.3 для одержання максимально необхідної кількості модифікатора (3,6 тис. тонн/рік) необхідна наступна кількість сировини:

- вузька кумарон-інденова фракція – 9,1 тис. тонн/рік;
- карбазол – 0,6 тис. тонн/рік.

Така потреба цілком перекривається наявними ресурсами, які, згідно вищепроведеного аналізу, становлять:

- вузька кумарон-інденова фракція – 10,5 тис. тонн/рік;
- карбазол – 2,15 тис. тонн/рік.

## 5.2. Принципові технологічні схеми одержання КІКС та модифікованих нею бітумів

На сьогодні технології одержання полімерних продуктів й модифікування дорожніх бітумів, в цілому, і відповідні їм принципові технологічні схеми, зокрема, є досконало вивченими і промислово впровадженими. Всі аспекти цих процесів детально описані в багатьох джерелах літератури наукового і технологічного спрямування, наприклад, [62, 92, 124-126]. Тим не менше, досліджуваний процес одержання кумарон-інден-карбазольної смоли має певні відмінності від одержання, наприклад, звичайної кумарон-інденової смоли, яка на відміну від КІКС виробляється в промислових масштабах.

З огляду на вищесказане, проаналізувавши досвід діючих технологій виробництва полімерів і модифікування дорожніх бітумів, врахувавши при цьому встановлені в розділах 3 й 4 особливості досліджуваного процесу одержання кумарон-інден-карбазольної смоли і модифікування нею дорожнього бітуму було запропоновано відповідні принципові технологічні схеми (рис. 5.1, 5.2).

Розробляючи їх були прийняті найбільш матеріаловитратні умови. Тобто відповідні до цих схем установки будуть побудовані в різних місцях, як індивідуальні окремо діючі промислові об'єкти. Тому кожна з них повинна мати свій ємнісно-резервуарний парк, теплообмінне й насосне обладнання, тощо. Зрозуміло, що якщо прив'язувати ці процеси до існуючих нафтопереробних заводів чи коксохімічних підприємств, то доцільно використовувати їх наявне обладнання, що значно зменшить витрати на будівництво.

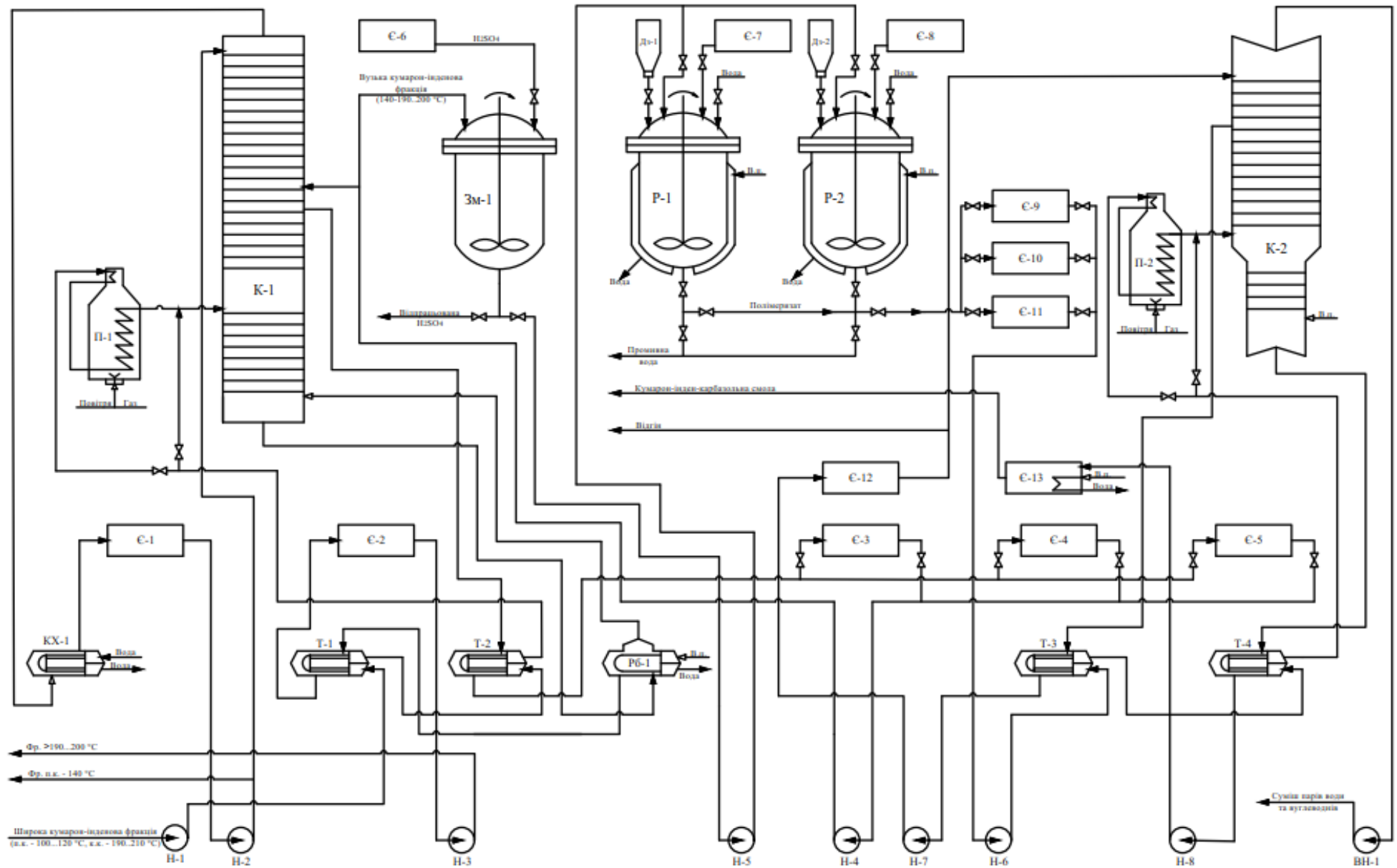


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема процесу одержання кумарон-інден-карбазольної смоли

Сировина (широка кумарон-інденова фракція) подається на установку насосом Н-1. Далі прокачується через теплообмінники Т-1 і Т-2, де нагрівається за рахунок тепла продуктів атмосферної ректифікаційної колони К-1, за потреби догрівається до необхідної температури в трубчатій печі П-1, і в парорідинному стані подається в К-1 на розділення.

Верхнім продуктом колони є фр. п.к.-140 °С, яка охолоджується і конденсується у водяному конденсаторі-холодильнику КХ-1, далі через ємність Є-1, насосом Н-2 частково виводиться з установки, а необхідна їй кількість повертається назад в колону як холодне зрошення. Знизу К-1 виводиться фр. >190...200 °С. Її частина після випаровування в рибойлері Рб-1 повертається в колону як гарячий струмінь, а частина охолоджується в теплообміннику Т-1 і насосом Н-3 через ємність Є-2 виводиться з установки.

Боковим погоном з К-1 виходить вузька кумарон-інденова фракція (140-190...200 °С), яка охолоджується в Т-2 і подається в ємності-накопичувачі Є-3...Є-5. З цих ємностей частина ВКІФ повертається в колону як циркуляційне зрошення, а необхідна кількість подається в змішувач Зм-1. Даний апарат призначений для осушення вузької кумарон-інденової фракції і видалення з неї піридинових основ внаслідок змішування з 72 %-ою сульфатною кислотою. Кислота дозовано подається в Зм-1 із ємності Є-6. Після інтенсивного перемішування ВКІФ і кислоти середовище, внаслідок різниці густин розшаровується на дві фази. Спочатку зі змішувача виводиться важча фаза – відпрацьована кислота ( $H_2SO_4$  + вода + піридинові основи). Далі виходить легша фаза – очищена ВКІФ, яка насосом Н-5 подається в реакційний апарат – реактор Р-1 чи Р-2.

В реактор почергово подається вузька-кумарон-інденова фракція, карбазол, каталізатор. Для карбазолу передбачені дозатори Дз-1, Дз-2, а для каталізатора – ємності Є-7, Є-8. Кожен з реакторів обладаний сорочкою обігріву (як теплоносій, наприклад, може використовуватись водяна пара чи олива) і перемішуючим пристроєм для забезпечення і підтримання необхідної температури реакційного середовища, а також його перемішування відповідно.

Після закінчення часу синтезу в реактор подається дистильована вода і таким чином здійснюється промивання отриманого полімеризату до нейтральної реакції. Після промивання, внаслідок різниці густин середовище розшаровується на дві фази. Спочатку зі змішувача виводиться важча фаза – промивна вода. Далі виходить легша фаза – полімеризат, який накопичується в ємностях Є-9...Є-11. Далі він насосом Н-6 прокачується через теплообмінники Т-3 і Т-4, де нагрівається за рахунок тепла продуктів вакуумної ректифікаційної колони К-2, за потреби догрівається до необхідної температури в трубчатій печі П-2, і в паро-рідинному стані подається в колону К-2 на розділення.

Вакуум в колоні створюється за допомогою вакуум-насоса ВН-1. Боковим погоном з К-2 виходить непрореагована вуглеводнева частина сировини (відгон), яка охолоджується в теплообміннику Т-3 і насосом Н-7, через ємність Є-12 виводиться з установки. Балансова кількість відгону повертається назад в К-2 як холодне зрошення. Знизу К-2 виводиться «очищений» полімеризат, який і є кумарон-інден-карбазольною смолою. КІКС охолоджується в теплообміннику Т-4 і насосом Н-8, через ємність Є-13 виводиться з установки (в лабораторію на аналіз і до споживача).

Слід зауважити, що безпосередньо стадії синтезу кумарон-інден-карбазольної смоли і промивання полімеризату є періодичними процесами загальною тривалістю приблизно 2-4 год., а відділення ВКІФ від ШКІФ (колона К-1) і відгону від полімеризату (колона К-2) – безперервні процеси. Тому необхідно встановити декілька паралельно працюючих реакторів, роботу яких необхідно спланувати таким чином, щоб забезпечити безперебійну роботу ректифікаційних колон К-1 і К-2. Для цього також доцільно передбачити необхідний запас ВКІФ (ємності накопичувачі Є-3...Є-5) і полімеризату (Є-9...Є-11).

Оскільки КІКС пропонується використовувати як адгезійний модифікатор дорожніх нафтових бітумів, то на рис. 5.2 наведено принципову технологічну схему модифікування в'язучого кумарон-інден-карбазольною смолою.

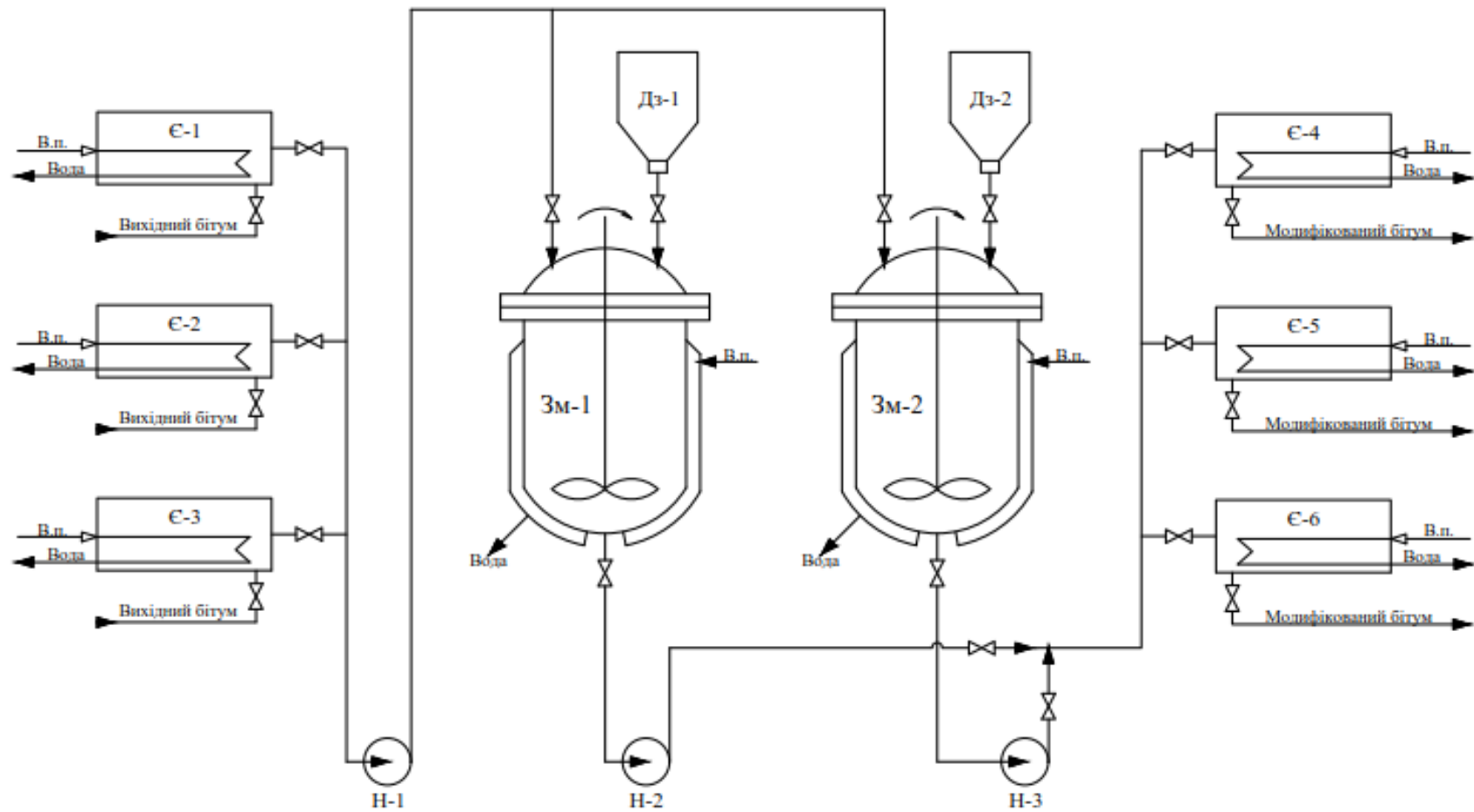


Рис. 5.2. Принципова технологічна схема модифікування дорожнього нафтового бітуму кумарон-інден-карбазольною смолою

Сировина установки (немодифікований дорожній нафтовий бітум) зберігається в живильних ємностях Є-1...Є-3, які обладнані підігрівом (як теплоносій, наприклад, може використовуватись водяна пара чи олива).

Розігрітий до температури, яка забезпечує його вільне прокачування бітум, насосом Н-1 направляється в змішувач Зм-1 або Зм-2. Сюди ж із дозатора Дз-1 чи Дз-2 порційно подається задана кількість модифікатора – кумарон-інден-карбазольної смоли.

Кожен зі змішувачів обладаний сорочкою обігріву (як теплоносій, наприклад, може використовуватись водяна пара чи олива) і перемішуючим пристроєм для забезпечення і підтримання необхідної температури модифікування, а також перемішування середовища відповідно.

Після закінчення модифікування в'язучий (модифікований бітум) насосом Н-2 або Н-3 подається в товарні ємності Н-4...Н-5, які, як і Н-1...Н-3, обладнані підігрівом для можливості відвантаження бітуму до споживача.

Слід зауважити, що модифікування бітуму є періодичним процесом загальною тривалістю приблизно 1-2 год.. Тому для того, щоб установка могла працювати безперервно необхідно встановити декілька паралельно працюючих змішувачів з відповідним налаштуванням режиму їх роботи. Також доцільно передбачити необхідний запас вихідного і модифікованого бітуму (ємності Є-1...Є-6).

### 5.3. Оцінка економічної доцільності одержання КІКС та модифікування нею бітумів

Для реальної оцінки економічної ефективності виробництва кумарон-інден-карбазольної смоли в промислових масштабах і модифікування нею дорожнього бітуму необхідно поррахувати і врахувати всі статті витрат, зокрема:

- витрати на обладнання;
- витрати на енергоносії;
- витрати на допоміжні матеріали;



- витрати на пуско-налагоджувальні роботи;
- витрати на транспортування;
- відрахування на амортизацію;
- відрахування на заробітну плату тощо.

Для розрахунку вищеперерахованих речей необхідно володіти не тільки результатами експериментальних досліджень, а й точно знати дуже багато вихідних даних, які стосуються безпосередньо проектування і будівництва індивідуального промислового об'єкта, зокрема:

- місце будівництва установки виробництва КІКС та чи буде вона прив'язана до діючих підприємств (наприклад, коксохімічного комбінату або нафтопереробного заводу);

- продуктивність установки;
- точний перелік і характеристики необхідного обладнання;
- необхідну кількість персоналу;
- витрату енергоносіїв й актуальні ціни на них та ін..

З огляду на все вищесказане розрахунок дійсного економічного ефекту (без побудови дослідно-промислової установки, вибору місця будівництва тощо) є неможливим. Тому в даному підрозділі, для оцінки економічної доцільності одержання КІКС здійснено порівняння вартості сировинних компонентів, необхідних для виробництва кумарон-інден-карбазольного модифікатора з вартістю промислово використовуваних на даний час адгезійних модифікаторів дорожніх нафтових бітумів (табл. 5.4, 5.5).

Всі ціни, наведені в табл. 5.4 і 5.5 актуальні для другої половини 2022 року і були отримані з інтернет-ресурсів. Також слід зауважити, що даний аналіз здійснювався виходячи з кількості сировини, яка необхідна для виробництва 1 тонни КІКС. Для цього використовували матеріальний баланс процесу (п.п. 5.1).

Вартість компонентів сировини, необхідних для виробництва 1 тонни  
КІКС та отримуваних при цьому побічних продуктів

№ з/п	Компонент сировини	Вартість компонента сировини за 1 тонну, грн. (X)	Необхідна кількість компонента сировини для виробництва 1 тонни КІКС, тонн (Y)	Вартість компонента сировини для виробництва 1 тонни КІКС, грн. (X·Y)
1	Широка інден-кумаронова фракція	28000	3,680	103040
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11500	0,056	644
3	Карбазол	110000	0,170	18700
4	TiCl <sub>4</sub>	61000	0,085	5185
<b>5</b>	<b>Разом вартість компонентів сировини</b>			<b>127569</b>
№ з/п	Побічні продукти	Вартість побічних продуктів за 1 тонну, грн. (X)	Кількість побічних продуктів, отримуваних при виробництві 1 тонни КІКС, тонн (Y)	Вартість побічних продуктів, отримуваних при виробництві 1 тонни КІКС, грн. (X·Y)
<b>6</b>	<b>Фр. п.к.-140 °С, фр. &gt;190 °С, рідкі непрореаговані продукти</b>	<b>32500</b>	<b>2,80</b>	<b>91000</b>
<b>7</b>	<b>Собівартість сировини (п. 5-п.6)</b>			<b>36569</b>

З табл. 5.4 видно, що собівартість сировини для виробництва 1 тонни КІКС, з врахуванням вартості отримуваних при цьому цінних побічних продуктів, становить 36569 грн. Найдорожчими компонентами є карбазол і широка інден-кумаронова фракція.

Згідно практичних даних собівартість сировини становить близько 65 % від вартості продукції без ПДВ і прибутку. Тоді собівартість смоли буде становити 56260 грн/тонну. З врахуванням прибутку (10 %) та ПДВ (20 %) ціна смоли становитиме 73138 грн/тонну.

Далі в табл. 5.5 здійснено порівняння вартості кумарон-інден-карбазольного модифікатора з вартістю популярних промислових адгезійних модифікаторів дорожніх нафтових бітумів.

Таблиця 5.5

Порівняння вартості кумарон-інден-карбазольного модифікатора з вартістю промислових адгезійних модифікаторів дорожніх нафтових бітумів

Вартість 1 тонни кумарон-інден-карбазольного модифікатора, грн.	Вартість 1 тонни адгезійного модифікатора АДБІТ-Р, грн.	Вартість 1 тонни адгезійного модифікатора Wetfix, грн.	Вартість 1 тонни адгезійного модифікатора Diamine OLBS, грн.
73138	152000	190000	280000

Як видно з табл. 5.5 вартість кумарон-інден-карбазольного модифікатора є значно нижчою ніж вартість зараз використовуваних вітчизняних і закордонних адгезійних додатків.

Проте, як і в будь-якому виробництві, так і в нашому випадку головне – це ціна кінцевого товарного продукту, тобто модифікованого дорожнього бітуму. Тому в табл. 5.6 наведено порівняння вартості бітуму, модифікованого КІКС з бітумами, модифікованими промисловими адгезійними додатками з врахуванням рекомендованих кількостей модифікаторів у в'язучому.

Порівняння вартості бітуму, модифікованого КІКС з бітумами,  
модифікованими промисловими адгезійними додатками

Середня вартість 1 тонни немодифікованого дорожнього нафтового бітуму марки БНД 70/100, грн.	Вартість 1 тонни дорожнього нафтового бітуму марки БНД 70/100, модифікованого КІКС <sup>1</sup> , грн.	Вартість 1 тонни дорожнього нафтового бітуму марки БНД 70/100, модифікованого АДБІТ-Р <sup>2</sup> , грн.	Вартість 1 тонни дорожнього нафтового бітуму марки БНД 70/100, модифікованого Wetfix <sup>2</sup> , грн.	Вартість 1 тонни дорожнього нафтового бітуму марки БНД 70/100, модифікованого Diamine OLBS <sup>2</sup> , грн.
18000	18551	18670	18860	19310

<sup>1</sup>Вміст КІКС в бітумі – 1,0 % мас.;

<sup>2</sup>Вміст АДБІТ-Р, Wetfix, Diamine OLBS в бітумі – 0,5 % мас.;

Як видно з табл. 5.6 вартість дорожнього бітуму, модифікованого КІКС, порівняно з вартістю бітумів, модифікованих різними промисловими адгезійними додатками, незалежно від марки і походження останніх, є меншою. Це свідчить про потенційну рентабельність розроблюваного модифікатора. Проте у випадку дійсного впровадження виробництва КІКС в промислових масштабах необхідно провести детальні техніко-економічні розрахунки процесу, а також кошторисне обґрунтування імовірного проекту установки.

#### 5.4. Висновки до розділу

В даному розділі дисертаційної роботи складено матеріальні баланси процесів одержання кумарон-інден-карбазольної смоли і модифікування нею дорожнього бітуму, які показали, що для одержання максимально необхідної (теоретично) кількості КІКС в Україні цілком достатньо наявних сировинних ресурсів.

Проаналізувавши досвід діючих технологій виробництва полімерів і модифікування дорожніх бітумів, врахувавши при цьому встановлені в розділах

3 й 4 особливості досліджуваного процесу одержання кумарон-інден-карбазольної смоли і модифікування нею дорожнього бітуму, було розроблено і запропоновано відповідні принципові технологічні схеми.

Проведено оцінку економічної доцільності одержання КІКС та модифікування нею бітумів, яка показала потенційну рентабельність виробництва розроблюваного модифікатора в промислових масштабах.

Результати проведених досліджень впроваджено в навчальний процес кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», що підтверджується актом впровадження (додаток В)

## ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливе науково-технічне завдання, яке характеризується науковою новизною та має практичне значення, а саме: з рідких продуктів коксування вугілля (кумарон-інденової фракції (КІФ)) одержано ефективну добавку до дорожніх нафтових бітумів.

2. Карбкатіонною олігомеризацією КІФ за присутності карбазолу отримано кумарон-інден-карбазольну смолу (КІКС). Встановлено, що карбазол суттєво покращує адгезійні властивості одержаної смоли.

3. Для отримання КІКС, яка буде застосовуватися як ефективний адгезійний модифікатор дорожніх бітумів, доцільно у якості катализатора використовувати  $TiCl_4$  і КІФ з температурою кипіння  $140-190\text{ }^{\circ}C$ ; відділення непрореагованої сировини (розчинника) від продукту олігомеризації необхідно здійснювати при  $150\text{ }^{\circ}C$  і 25 мм.рт.ст.

4. Вивчено вплив основних чинників на процес одержання кумарон-інден-карбазольної смоли та встановлено, що збільшення (до певних відповідних меж) кількостей карбазолу і катализатора в реакційній суміші, температури та тривалості підвищують вихід КІКС і покращують їх позитивний вплив на адгезійні властивості бітумів. Надмірна кількість модифікатора призводить до перенасичення ним реакційного середовища і виділення в окрему фазу в синтезованій смолі.

5. На основі проведених досліджень стосовно впливу чинників на перебіг коолігомеризації КІФ та карбазолу розроблено адекватну експериментально-статистичну модель і знайдено оптимальні умови проведення цього процесу (вміст карбазолу в сировині – 19,50 % мас. на вихідні смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден); кількість катализатора в реакційному середовищі – 8,0 % мас. на всі смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден та карюбазол); температура процесу –  $115\text{ }^{\circ}C$ ;

тривалість процесу – 46 хв.). Здійснення процесу в таких умовах дає змогу одержати КІКС з високим виходом і хорошими адгезійними властивостями.

6. За трьох різних температур досліджено вплив тривалості на процес одержання КІКС, на основі чого встановлено, що ефективна енергія активації коолігомеризації КІФ та карбазолу становить 21,16 кДж/моль. Використання знайденої ефективної енергії активації дає змогу моделювати вихід КІКС залежно від температури та тривалості процесу.

7. Використовуючи модифікований кумарон-інден-карбазольною смолою бітум, приготовано асфальтобетонну суміш, відповідний їй асфальтобетон і проаналізовано його якість. Доведено, що модифікування дорожнього нафтового бітуму марки БНД 70/100 кумарон-інден-карбазольною смолою в кількості 1,0 % мас. покращує показники водонасичення та границі міцності при стиску за температури 20 °С, що свідчить про кращі адгезійні властивості модифікованого гарячого асфальтобетону, порівняно з немодифікованим.

8. Розроблено основи технології одержання КІКС, модифікованих нею бітумів та асфальтобетонів на їх основі; доведено економічну доцільність реалізації цих технологій у промисловості. Ефективність розроблених процесів підтверджено патентом на корисну модель, актом випробування гарячого асфальтобетону, впровадженням в навчальний процес у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут».

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Солодкий С.Й. Дорожні одяги / С. Й. Солодкий. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2020. – 220 с.
2. Athanassios Nikolaides. Highway Engineering. Pavements, Materials and Control of Quality / Athanassios Nikolaides. – CRC Press, 2014. – 924 p.
3. Firoz Raza Khan. Road construction technology / Firoz Raza Khan. – Eng: Kindle Edition, 2019. – 83 p.
4. Robert N. Hunter. Asphalts in road construction / Robert N. Hunter. – Eng: Thomas Telford Publishing, 2000. – 568 p.
5. Заповнювачі. Інформаційний портал. – Режим доступу: <https://mcet.com.ua/betonni-dorogi-avtotrasi-majbutnogo/>
6. Урядовий портал. – Режим доступу: <https://www.kmu.gov.ua/news/majbutnye-suchasnih-i-nadijnih-dorig-v-ukrayini-za-cementobonom-vladislav-kriklij>
7. Укравтодор. Державне агентство автомобільних доріг України. – Режим доступу: [https://ukravtodor.gov.ua/4489/povidomlennia\\_pro\\_opryliudnennia/60100.html](https://ukravtodor.gov.ua/4489/povidomlennia_pro_opryliudnennia/60100.html)
8. UNdata. A world information. – Режим доступу: <http://data.un.org/Data.aspx?q=bitumen&d=EDATA&f=cmID%3aBT>
9. Tilasto. The statistic scout. – Режим доступу: <https://www.tilasto.com/en/topic/handel/foreign-trade-by-products/mineral-fuels-oils-distillation-products-etc/petroleum-bitumen-export-weight>
10. Tilasto. The statistic scout. – Режим доступу: <https://www.tilasto.com/en/topic/handel/foreign-trade-by-products/mineral-fuels-oils-distillation-products-etc/petroleum-bitumen-import-weight>
11. Огляд бітумних в'язучих, що використовуються в Україні / Галкін А. В., Пиріг Я. І. // Дороги і мости. – 2021. – Вип. 23. – С. 60–75.
12. The bitumen industry – a global perspective. Production, chemistry, use, specification and occupational exposure. Third edition. ISBN 978-1-934154-73-1.



- Asphalt Institute Inc. and European Bitumen Association–Eurobitume: Printed in USA, 2015 – 60 p.
13. William L. Leffler. Petroleum Refining / William L. Leffler. – PennWell Books, 2020. – 376 p.
  14. Johan Philip Pfeiffer. The Properties of Asphaltic Bitumen: With Reference to Its Technical Applications / Johan Philip Pfeiffer. – Literary Licensing, LLC, 2013. – 300 p.
  15. Топільницький Петро. Технологія первинної переробки нафти та газу / Топільницький Петро, Гринишин Олег, Мачинський Остап. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2020. – 468 с.
  16. Krzysztof Błażejowski. Bitumen handbook. ORLEN Asphalt / Krzysztof Błażejowski, Marta Wójcik-Wiśniewska. – ORLEN Asphalt Sp. z o.o., 2017. – 128 p.
  17. Гун Р. Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гун. – М. : Химия, 1973. – 428 с.
  18. William H. Daly. Relationship Between Chemical Makeup of Binders and Engineering Performance / William H. Daly. – Washington: National academy of sciences, 2017. – 113 p.
  19. The Structure of Bitumen: Conceptual Models and Experimental Evidences / Michele Porto, Ruggero Angelico, Paolino Caputo, Abraham A. Abe, Bagdat Teltayev and Cesare Oliviero Rossi // Materials. – 2022. – Vol. 15, issue 3. – P. 905.
  20. John Read. The Shell Bitumen Handbook / John Read, David Whiteoak. – Shell UK Oil Products Limited: Published Online, 2015.
  21. Rheological properties of bitumens from the perspective their chemical composition / Eva Remišová, Gang Liu, Jozef Komačka, Shaopeng Wu, Yue Xiao, Michal Holý // Civil and Environmental Engineering. – 2019. – Vol. 15, issue 2. – P. 174-182.
  22. Колбановская А. С. Дорожные битумы / Колбановская А. С., Михайлов В. В. – М.: Транспорт, 1973. – 254 с.

23. AkzoNobel. Adhesion promoters Technical bulletin. – Режим доступу: <https://www.yumpu.com/en/document/view/11784251/adhesion-promoters-for-bitumen-technical-bulletin-akzonobel>
24. Белятинський А.О. Фізико-хімічна механіка дорожньо будівельних матеріалів / Белятинський А.О., Краюшкіна К.В. . – Київ: НАУ, 2016. – 244 с.
25. Modified Bitumen Market by Modifier Type. – Режим доступу: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/modified-bitumen-market-77730709.html>
26. Polymer modified bitumen market size. – Режим доступу: <https://www.fortunebusinessinsights.com/polymer-modified-bitumen-market-106317>
27. Modified bitumen market. – Режим доступу: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/modified-bitumen-market>
28. European asphalt pavement association [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.eapa.org>.
29. Галкін А.В. Огляд бітумних в'яжучих, що використовуються в Україні / Галкін А. В., Пиріг Я. І. // Дороги і мости – 2021. – Вип. 23. – С. 60–75.
30. Перший мільйон: ринок бітуму з початку року зріс на третину. – Режим доступу: [https://enkorr.ua/uk/news/pervyy\\_million\\_rynok\\_bituma\\_s\\_nachala\\_goda\\_vyros\\_na\\_tret/248303](https://enkorr.ua/uk/news/pervyy_million_rynok_bituma_s_nachala_goda_vyros_na_tret/248303)
31. На піку: в серпні Україна імпортувала 150 тис. т бітумів. – Режим доступу: [https://enkorr.ua/uk/news/na\\_pike\\_v\\_avguste\\_ukraina\\_importirovala\\_150\\_tys\\_t\\_bitumov/247697](https://enkorr.ua/uk/news/na_pike_v_avguste_ukraina_importirovala_150_tys_t_bitumov/247697)
32. Styrene-Butadiene-Styrene (SBS) Block Copolymer - Global Market Trajectory & Analytics. – Режим доступу: [https://www.researchandmarkets.com/reports/1824142/styrenebutadienestyrene\\_sb\\_block\\_copolymer](https://www.researchandmarkets.com/reports/1824142/styrenebutadienestyrene_sb_block_copolymer)
33. Civil Engineering Portal. What are the Types of Modifier in Bitumen? – Режим доступу: <https://www.engineeringcivil.com/what-are-the-types-of-modifier-in-bitumen.html>

34. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances / Michele Porto, Paolino Caputo, Valeria Loise, Shahin Eskandarsefat, Bagdat Teltayev and Cesare Oliviero Rossi // *Applied Sciences* – 2019. – 9. – p. 742.
35. Bitumen and Its Modifier for Use in Pavement Engineering. Book chapter / Mehrdad Honarmand, Javad Tanzadeh and Mohamad Beiranvand. – *Sustainable Construction and Building Materials*, 2019. – 22 p.
36. Tony McNally. *Polymer Modified Bitumen: Properties and Characterisation* / Tony McNally. – Woodhead Publishing. – 2016. – 424 p.
37. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges / Jiqing Zhu, Björn Birgisson, Niki Kringos // *European Polymer Journal* – 2014. – 54. – p. 18-38.
38. Adhesion Promoters in Bituminous Road Materials / Cesare Oliviero Rossi, Taltayev B.; Angelico R. // *Applied Science*. – 2017. – Vol. 7, № 5 – p. 524.
39. A Review of Literature on Use of Modified Bitumen by Lignin and Waste Plastic in Bituminous Concrete / Shivam Verma, D. S. Ray // *International Journal of Engineering Science and Computing*. – 2020. – Vol. 10, № 2 – p. 24599.
40. Review on Applications of Lignin in Pavement Engineering: A Recent Survey / Hui Yao, Yiran Wang, Junfu Liu, Mei Xu, Pengrui Ma, Jie Ji and Zhanping You // *Frontiers in Materials*. – 2022. – Vol. 8 – p. 803524.
41. Experimental study of soda lignin powder as an asphalt modifier for a sustainable pavement material / Yu J., Vaidya M., Su G., Adhikari S., Korolev E., & Shekhovtsova S. // *Construction and Building Materials*. – 2021. – 298. – 123884.
42. Critical assessment of new polymer-modified bitumen for porous asphalt mixtures / Gupta A., Lastra-Gonzalez P., Rodriguez-Hernandez J., González M. G. & Castro-Fresno D. // *Construction and Building Materials*. – 2021. – 307. - 124957.
43. Properties of bitumen modified with latex / N. H. Daniel, N. A. Hassan, M. K. Idham, R. P. Jaya, M. R. Hainin, C. R. Ismail, O. C. Puan, and N. M. Azahar // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – 527 – p. 012063.

44. Recycled tyre rubber modified bitumens for road asphalt mixtures: A literature review/ Presti D. L. // *Construction and Building Materials*. – 2013. - Vol. 49, p. 863-881.
45. Development of methods improving storage stability of bitumen modified with ground tire rubber: A review / Sienkiewicz M., Borzędowska-Labuda K., Wojtkiewicz A., & Janik H. // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 159. – p. 272-279.
46. Modification of bitumen by waste of gas-processing, gaso-chemical and rubber industries / Narzullaevich J. V., Ogli B. B. N., Dusummatovich V. M., and Akhmadjon I. // *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. – 2019. – Vol. 5-6 – p. 33-37.
47. Impact of chemical and physical modification on thermoplastic characteristics of bitumen / Krzysztof Zieliński, Michał Babiak, Maria Ratajczak, Jacek Kosno // *Procedia Engineering*. – 2017. – Vol. 172. – P. 1297 – 1304.
48. Chemical Modification of Bitumen Heavy Ends and Their Non-Fuel Uses / Speros E. Moschopedis and James G. Speight // *Shale Oil, Tar Sands, and Related Fuel Sources*. – 1976. – Vol. 12. – P. 144-152.
49. Rheological and environmental evaluation of sulfur extended asphalt binders modified by high-and low-density polyethylene recycled waste / Alghrafy Y. M., El-Badawy S. M., & Abd Alla E. S. M. // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 307. – P. 125008.
50. Oil and gas processing products to obtain polymers modified bitumen / Pyshyev S.; Gunka V.; Grytsenko Y.; Shved M.; Kochubei V. // *Int. J. Pav. Res. Technol.* – 2017. – Vol.10. – №4. – P. 289-296.
51. Using Bitumen Emulsions Based on Oxidated, Distillation and Modified Oxidated Bitumens for Slurry Seal Production / Pyshyev S.; Grytsenko Y.; Solodkyy S.; Sidun I.; Vollis O. // *Chem. and Chem. Technol.* – 2015. – Vol.9. – №3. – P. 359-366.
52. Development of Mathematical Model and Identification of Optimal Conditions to Obtain Phenol-Cresol-Formaldehyde Resin / Pyshyev S.; Demchuk Y.; Gunka V.;

- Sidun I.; Shved M.; Bilushchak H.; Obshta A. // Chem. and Chem. Technol. – 2019. – Vol. 13. – № 2. – P. 212-217.
53. Application of phenol-cresol-formaldehyde resin as an adhesion promoter for bitumen and asphalt concrete / Gunka V.; Demchuk Y.; Sidun I.; Miroshnichenko D.; Nyakuma B. B.; Pyshyev S. // Road Mater. Pavement Des. – 2021. – Vol.22. – №12. – P. 2906-2918.
54. Obtaining of Resins Based on Model Mixtures with Indene, Coumarone and Styrene and their Usage as Bitumen Modifiers / Pyshyev S.; Prysiazhnyi Y.; Sidun I.; Shved M.; Borbeyiyong G. I.; Korsh D. // Pet. and Coal. – 2020. – Vol. 62. – №2. – P.341-346.
55. Obtaining of Coumarone-Indene Resins Based on Light Fraction of Coal Tar. 3. Coumarone-Indene Resins with Methacrylic Fragments / Bratyshchak M.; Astakhova O.; Prysiazhnyi Y.; Shved M.; Shyshchak O.; Namiesnik J.; Plonska-Brzezinska M. // Chem. and Chem. Technol. – 2018. – Vol. 12. – №3. – P.379-385.
56. Obtaining of Coumarone-Indene Resins Based on Light Fraction of Coal Tar. 4. Bitumen-Polymer Blends with Participation of Coumarone-Indene Resins with Epoxy Groups / Astakhova O.; Shved V.; Zubal O.; Shyshchak O.; Prysiazhnyi Y.; Bruździak P.; Bratyshchak M.// Chem. and Chem. Technol. – 2019. – №13. – P.112-120.
57. Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 3. Tar Modified with Formaldehyde / Gunka V.; Prysiazhnyi Y.; Hrynychuk Y.; Sidun I.; Demchuk Y.; Shyshchak O.; Poliak O.; Bratyshchak M. // Chem. and Chem. Technol. – 2021. – Vol.15. – №.4. – P. 608-620.
58. Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 5. Use of Maleic Anhydride for Foaming Bitumens / Volodymyr Gunka, Yuriy Prysiazhnyi, YuriyDemchuk, Yurii Hrynychuk, Iurii Sidun, Volodymyr Reutskyy, Michael Bratyshchak // Chem. and Chem. Technol. – 2022. – Vol.16. – №.2. – P. 295-302.

59. Premature asphalt concrete pavement distress caused by moisture induced damage / S.R. Shatnawi, J. Van Kirk // TRB Research Record. – 1417. – 1993. – P.168-177.
60. The effects of Amino antistripping additives on stripping of bituminous mixes / S. Ramaswamy, E. W. Low // Highways and Transportation. – 1990. - May. – P.9-13.
61. Братичак М.М. Хімія та технологія переробки вугілля / М.М. Братичак, С.В. Пиш'єв, М.І. Рудкевич – Львів: В-цтво “Бескид Біт”, 2006. – 272 с.
62. Соколов В.З. Инден-кумароновые смолы / В.З. Соколов. – М.: Металлургия, 1978. – 216 с.
63. Neiser, J., & Gottweis, J. (1969). Indene, its polymers and copolymers. SPN.
64. Карлинский Л.Е., Емельянова Л.П. – Кокс и химия. – 1966. - №5. – с. 51-54.
65. Грызлова Л. Г., Карасев К.И., Рябенков Г.Н. и др. Авт. свид. №436846. – «Открытия, изобретения, промышлен. обр., тов. знаки». – 1974. - №27. – с. 54.
66. Литвиненко М.С. Химические продукты коксования для производства полимерных материалов / М.С. Литвиненко, И.М. Носалевич. - Харьков: Metallurgizdat, 1962. – 430 с.
67. Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. Учеб. пособие для вузов / А.Н. Чистяков - Челябинск: Металлургия, 1990. – 160 с.
68. Карбазол. Паспорт безпечності. – Режим доступу: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-9752-RU-RU.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyNjk0MDd8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oZDEvaGRhLzg5NzMxMDQzMTY0NDYucGRmfGRkZTgxODk5ZWUxMDYzMDNkMjg3ZTgzYWRmNjFiNzRmN2RmY2I4MjFiYWI2MDRjZWJhYWJiNDUwODRmOTczMjc>
69. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови: ДСТУ 4044:2019. – [Чинний від 2020-05-01].

70. ДСТУ 9116:2021 Бітум та бітумні в'язучі. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови. – [Чинний від 01.03.2022].
71. СОУ 45.2-00018112-067:2011. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови. – [Чинний від 01.09.2011].
72. ДСТУ 8787:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення зчеплюваності зі щебенем. – [Чинний від 01.06.2019].
73. ДСТУ Б В.2.7-75-98 Щебінь і гравій щільні природні для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Технічні умови. – [Чинний від 01.01.1999].
74. ДСТУ Б В.2.7-81-98 Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Метод визначення показника зчеплення з поверхнею скла і кам'яних матеріалів. Технічні умови. – [Чинний від 01.03.1999].
75. ДСТУ Б В.2.7-122:2009 Будівельні матеріали. Скло листове. Технічні умови (EN 572:2004, NEQ) . – [Чинний від 01.07.2010].
76. Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Методи випробувань : ДСТУ Б В.2.7-319:2016. – [Чинний від 2016-07-01]. – К.: Держстандарт України, 2016. – (Національний стандарт України).
77. ДСТУ EN 1426:2018 (EN 1426:2015, IDT) Бітум та бітумні в'язучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації). – [Чинний від 01.06.2019].
78. ДСТУ EN 1427:2018 (EN 1427:2015, IDT) Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі. – [Чинний від 01.06.2019].
79. ДСТУ EN 12593:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури крихкості за методом Фрааса. – [Чинний від 01.06.2019].
80. ДСТУ 8825:2019 Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення розтяжності. – [Чинний від 01.01.2020].
81. ДСТУ EN 12607-1:2015 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом теплоти та повітря. Частина 1. Метод RTFOT. – [Чинний від 01.07.2016].

82. ДСТУ ГОСТ 4333:2018 Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле. – [Чинний від 01.10.2018].
83. ДСТУ EN 12592:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення розчинності. – [Чинний від 01.06.2019].
84. ДСТУ EN 12607-2:2019 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом тепла та повітря. Частина 2. Метод TFOT. – [Чинний від 01.01.2020].
85. ГОСТ 11011-85 Нафта і нафтопродукти. Метод визначення фракційного складу в апараті АРН-2. Зі зміною № 1. – [Чинний від 01.01.1986].
86. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии / В. В. Кафаров. – М. : Химия, 1971. – 495 с.
87. Дрейпер М. Прикладной регрессионный анализ / М. Дрейпер, Г. Смит. – М.: Финансы и статистика, 1986. – 365 с.
88. Chemical Modification of Polyglycidyl Phenol-Formaldehyde Oligomers by Methacrylic Acid / Michael Bratychak, Galyna Strap, Olena Shyshchak and Olena Astakhova // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, № 2. – P. 157–163.
89. Межуев Я. О. Кинетика окислительной полимеризации пиррола в водном растворе поли (N-винилпирролидона) / Я. О. Межуев, Ю. В. Коршак, М. И. Штильман // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2013. – № 1. – С. 24–30.
90. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики / Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. – М. : Высшая школа, 1984. – С. 464.
91. Павлов К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. 10-е изд., перераб. и доп./ К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – Л.: Химия, 1987. - 572 с.
92. R. Mildenberg. Hydrocarbon Resins / R. Mildenberg, M. Zander, G. Collin. - Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1997. – 179 с.



93. Пиш'єв С.В. Вплив природи полімеру на властивості модифікованих бітумів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, Ю.Я. Хлібишин [та ін.] // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 2 (64). – С.4 – 8.
94. Пиш'єв С.В. Одержання інден-кумаронових смол для модифікації нафтових дорожніх бітумів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, І.Є. Никулишин, З.Я. Гнатів // УглеХимический журнал. – 2014. – № 5. – С. 41 – 48.
95. Serhiy Pyshyev. Production of Indene-coumarone Resins as Bitumen Modifiers / Serhiy Pyshyev, Yuriy Grytsenko, Bilushchak Halyna, Pyshyeva Roksolana, Nazar Danyliv // Petroleum and Coal. – 2015. – Vol 57, Issue 4. – P. 303 – 314.
96. Коляндр Л.Я. Об организации производства инден-кумароновых смол методом радикальной полимеризации / Л.Я. Коляндр, В.С.Андреева, Н.И. Ковалева [и др.] // Кокс и химия. – 1984. – № 6. – С. 29 – 34.
97. Коляндр Л.Я. Исследование процесса получения термопластичных смол из коксохимического сырья методом радикальной полимеризации / Л.Я. Коляндр, В.С. Андреева, Н.И. Ковалева // Химическая технология. – 1982. – № 3. – С. 14 – 17.
98. А.с. 806691 /СССР/. Способ получения полимерной смолы/ Коляндр Л.Я., Шустиков В.И., Андреева В.С., Ковалева Н.И. Опубл. БИ, № 7, 1981.
99. Serhiy Pyshyev. Effect of raw material composition on the properties of road asphalt modifier obtained from liquid coal coking products / Serhiy Pyshyev, Yuriy Prysiazhnyi, Guri Isaiah Borbeyiyong, Taras Chervinskyu, Marek Kułazyński, Yuriy Grytsenko // Przemysł chemiczny. – 2021. – Vol 100, Issue 7. – P. 680 – 684.
100. Yuriy Prysiazhnyi. Preparation and Application of Coumarone-Indene-Carbazole Resin as a Modifier of Road Petroleum Bitumen. 1. Influence of Carbazole:Raw Materials Ratio / Yuriy Prysiazhnyi, Guri Isaiah Borbeyiyong, Serhiy Pyshyev // Chemistry & Chemical Technology. – 2022. – Vol 16, Issue 2. – P. 284 – 294.
101. Присяжний Ю.В. Застосування рідких продуктів коксування вугілля для одержання модифікаторів дорожніх нафтових бітумів / Присяжний Ю.В.,

- Пиш'єв С.В., Гурі Ісайя Борбеййонг, Корж Д.В., Гунька В.М., Червінський Т.І., Гриценко Ю.Б. // УглеХимический журнал. – 2020. – № 1. – С. 30 – 35.
102. Присяжний Ю.В. Визначення можливості отримання адгезійної добавки до дорожніх бітумів з рідких продуктів коксування вугілля з використанням карбазолу / Присяжний Ю.В. Пиш'єв С.В., Гурі Ісайя Борбеййонг, Червінський Т.І., Корчак Б.О. // УглеХимический журнал. – 2020. – № 6. – С. 27 – 35.
103. Юрій Присяжний. Вплив температури на процес одержання кумарон-інден-карбазольного модифікатора дорожніх нафтових бітумів / Юрій Присяжний, Гурі Ісайя Борбеййонг, Сергій Пиш'єв, Діана Корж // Хімія, технологія речовин та їх застосування (СТАС). – 2022. – Вип. 5. – № 1. – С. 49 – 55.
104. Застосування промислових кумарон-інденових смол для модифікування дорожніх нафтових бітумів / Гурі Ісайя Борбеййонг, Юрій Присяжний, Богдан Корчак, Сергій Пиш'єв // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: X Міжнар. наук.-техн. конф., 18-23 травня 2020 р. : матеріали конф. – Львів, 2020. – С. 84–86.
105. Склад кумарон-інденової фракції, виділеної з рідких продуктів коксування вугілля / Ю.В. Присяжний, С.В. Пиш'єв, Гурі Ісайя Борбеййонг, Л.П. Банніков // Сучасні технології переробки паливних копалин: IV Міжнар. наук.-техн. конф., 15-16 квітня 2021 р. : матеріали конф. – Харків, 2021. – С. 25–29.
106. Some Aspects of the Process of Obtaining Coumarone-Indene-Carbazole Modifier for Wear-Resistant Bituminous Road Materials / Guri Isaiah Borbeyiyong, Yuriy Prysiazhnyi, Serhiy Pyshyev, Yurii Lypko // Nanomaterials: Applications & Properties (NAP): 11th International Conference, 5-11 September 2021 p. : Conference materials. – Odessa, 2021. – P. 39.
107. Особливості процесу одержання кумарон-інден-карбазольної смоли як модифікатора дорожніх нафтових бітумів / Гурі Ісайя Борбеййонг, Ю.В. Присяжний, С.В. Пиш'єв // Сучасні технології переробки паливних копалин: V

- Міжнар. наук.-техн. конф., 14-15 квітня 2022 р. : матеріали конф. – Харків, 2022. – С. 57–61.
108. Оптимальні умови відгонки непрореагованої сировини при одержанні кумарон-інден-карбазольної смоли / Гурі Ісайя Борбейонг, Юрій Присяжний, Сергій Пиш'єв // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: XI Міжнар. наук.-техн. конф., 16-20 травня 2022 р. : матеріали конф. – Львів, 2022. – С. 33–35.
109. Гурі Ісайя Борбейонг. Патент на корисну модель №151857 Україна, МПК C08G 61/06 (2006.01). Спосіб одержання модифікатора дорожніх нафтових бітумів / Гурі Ісайя Борбейонг, Присяжний Ю.В., Пиш'єв С.В., Мірошниченко Д.В.; заявник і власник патенту НУ «Львівська політехніка». – № заявки u 2022 01518; заявка подана 06.05.2022; дата, з якої чинний 22.09.2022, Бюл. №38.
110. Цегелик Г. Г. Основи економетрії / Г. Г. Цегелик. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2011. – 134 с.
111. Большев Л. Н. Таблицы математической статистики / Л. Н. Большев, Н. В. Смирнов. – М.: Наука, 1983. – 415 с.
112. Ionova E.I. Indene polymerization under the action of titanium tetrachloride / Ionova E.I., Lyarkov A.A., Bondaletov V.G., Bondaletova L.I., Petrenko T.V. // Coke and Chemistry. – 2009. – Vol 52, Issue 11. – P. 496-500.
113. Verebelyi K.. Cationic polymerization of styrene by the  $TiCl_4/N, N, N', N'$ -tetramethylethylenediamine (TMEDA) catalyst system in benzotrifluoride, an environmentally benign solvent, at room temperature / Verebelyi K., Iván B. // Polymer. – 2012. – Vol 53, Issue 16. – P. 3426-3431.
114. Бойко В.П. Определение порядков реакции полимеризации изопрена, иницированной пероксидом водорода, в растворе изопропилового спирта / В.П. Бойко // Доповіді Національної академії наук України. – 2008. – № 2. – С. 140 – 144.
115. Грекова А.В. Влияние  $N,N$ -диэтилдитиокарбаматов 3d-металлов на иницирование полимеризации виниловых мономеров третичными

- гидропероксидами / А.В. Грекова, П.А. Иванченко, И.Й. Сейфуллина // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 1. С. – 42 – 46.
116. Serhiy Pyshyev. Polymer Modified Bitumen: Review / Serhiy Pyshyev, Volodymyr Gunka, Yuriy Grytsenko and Michael Bratychak // Chemistry and Chemical Technology. – 2016. – Vol 10, Issue 4(s). – P. 631 – 636.
117. Noskov A. M. IR spectra and structure of polymers of indene and coumarone / Noskov, A. M. // Journal of Applied Spectroscopy. – 1969. – Vol 10, Issue 4. – P. 403-406.
118. Munteanu S. B. Spectral and thermal characterization of styrene-butadiene copolymers with different architectures / Munteanu S. B., Vasile C. // Journal of Optoelectronics and Advanced materials. – 2005. – Vol 7, Issue 6. – 3135.
119. Xu J. Electrosyntheses of poly (2, 3-benzofuran) films in boron trifluoride diethyl etherate containing poly (ethylene glycol) oligomers / Xu J., Nie G., Zhang S., Han X., Pu S., Shen L., Xiao Q. // European polymer journal. – 2005. – Vol 41, Issue 7. – P. 1654-1661.
120. Бітуми нафтові дорожні в'язкі дистиляційні. Технічні умови: СОУ 45.2-00018112-069:2011. – [Чинний від 2011-09-01].
121. Пиш'ев С.В. Використання інден-кумаронової смоли для одержання модифікованих бітумів, емульсій та тонкошарових емульсійно-мінеральних дорожніх покриттів / С.В. Пиш'ев, Ю.Б. Гриценко, С.Й. Солодкий, Ю.В. Сідун // УглеХимический журнал. – 2015. – № 1. – С. 36 – 43.
122. Тесленко О.І. Особливості визначення окремих складових частин технологічної енергоемності продуктів коксохімічного виробництва / Тесленко О.І. // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки – 2021. – Том 32 (71) Ч. 2 № 1 – С. 38 – 44.
123. Україна 2021 року знизила випуск коксу на 1,3% – Режим доступу: <https://gmk.center/ua/news/ukraine-2021-roku-znizila-vipusk-koksu-na-1-3/>
124. Братичак М. М.. Основи промислової нафтохімії / Братичак М. М.. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2008. – 604 с.

125. James G Speight. Asphalt Materials Science and Technology / James G Speight. – Elsevier Science, 2015. – 650 p.
126. Братичак М. М.. Нафтополімерні смоли із функційними групами. Синтез, властивості, застосування. Монографія / Братичак М. М., Гринишин О. Б., Присяжний Ю. В., Пушак А. П. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2016. – 168 с.

## ДОДАТОК А

## Програма оптимізації

```
Program Optym;
```

```
  uses crt;
```

```
  var
```

```
x1,x2,x3,x4,x,y,y1,y11,y12,y13,y21,y22,y23,yu1,yu2,y1max,y2max,h1,h2,h3,h4,xx1
,xx2,xx3,xx4,yu1,yu2,y2:real;
```

```
  p:integer;
```

```
  begin
```

```
    clrscr;
```

```
    p:=0;
```

```
    write(' h1=');
```

```
    read(h1);
```

```
    write(' h2=');
```

```
    read(h2);
```

```
    write(' h3=');
```

```
    read(h3);
```

```
    write(' h4=');
```

```
    read(h4);
```

```
    x1:=5;
```

```
      while x1<20 do
```

```
    begin
```

```
      x1:=x1+h1;
```

```
      x2:=1;
```

```
      while x2<8 do
```

```
    begin
```

```
      x2:=x2+h2;
```

```
      x3:=50;
```

```
      while x3<150 do
```

```
    begin
```

```
      x3:=x3+h3;
```

```
      x4:=5;
```

```
      while x4<90 do
```

```
    begin
```

```
      x4:=x4+h4;
```

```
    y11:=-1.94492-85.1541*x1*x1-0.225880*x2*x2-0.002504*x3*x3-
0.010494*x4*x4;
```

```
y12:=-472.045*x1*x2+4.266124*x1*x3+136.7465*x1*x4+114.7884*x2*x3-
50.3198*x2*x4-24.3031*x3*x4;
```

```
y13:=-36.4368*x1-17.9484*x2+129.9582*x3+28.92276*x4;
```

```
y1:=y11+y12+y13;
```

```
y21:=-3.34077-142.609*x1*x1-0.475049*x2*x2-0.000674*x3*x3-
0.002645*x4*x4;
```

```
y22:=-791.883*x1*x2+7.125675*x1*x3+229.2557*x1*x4+192.5354*x2*x3-
84.4188*x2*x4-40.7578*x3*x4;
```

```
y23:=-61.2902*x1-30.2053*x2+217.2851*x3+48.19994*x4;
```

```
y2:=y21+y22+y23;
```

```
if p=0 then
```

```
begin
```

```
if(y1>=75) and (y1<100) then
```

```
if(y2>0) and (y2<=40) then
```

```
begin
```

```
y2max:=y2; p:=1;
```

```
xx1:=x1;
```

```
xx2:=x2;
```

```
xx3:=x3;
```

```
xx4:=x4;
```

```
yy1:=y1;
```

```
yy2:=y2;
```

```
writeln(' ymax ');
```

```
end;end;
```

```
if p=1 then
```

```
begin
```

```
if(y1>=75) and (y1<100) then
```

```
if (y2>0) and (y2<=40) then
```

```
begin
```

```
if y2max<y2 then
```

```
begin
```

```
write(' ');
```

```
y2max:=y2; p:=1;
```

```
xx1:=x1;
```

```
xx2:=x2;
```

```
xx3:=x3;
```

```
xx4:=x4;
```

```
yy1:=y1;
```

```
yy2:=y2;
```

```
end;end;end;
end;end;end;
end;
writeln;
writeln(' x1= ',xx1:5:5);
writeln(' x2= ',xx2:5:5);
writeln(' x3= ',xx3:5:5);
writeln(' x4= ',xx4:5:5);
writeln(' y2max= ',y2max:5:5);
writeln(' y1max= ',yy1:5:5);

writeln(' end');

readkey;
end.
```



## ДОДАТОК Б

## АКТ

випробування гарячого асфальтобетону, виготовленого на основі бітумної композиції, модифікованої кумарон-інден-карбазольною смолою

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор НН «Лабораторія  
ЗахідДорСервіс»

Волліс О.Є.

2022р.

АКТ

**Випробування гарячого асфальтобетону виготовленого на основі бітумної композиції, модифікованої кумарон-інден-карбазольною смолою**

Згідно листа 10.08№04 від 10.08.2022 року від Національного університету «Львівська політехніка» кафедри хімічної технології переробки нафти та газу НН «Лабораторія ЗахідДорСервіс» на добровільних засадах провела підбір та випробування гарячого асфальтобетонної суміші та асфальтобетону АСГ.Др.Щ.А.НП.І на основі бітумної композиції, модифікованої кумарон-інден-карбазольною смолою, яка була приготована і надана аспірантом кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» Гурі Ісайя Борбейонгом в рамках виконання його дисертаційної роботи. Склад ЩМА-15 наведений в табл. 1, а фізико-механічні властивості в табл.2 (показник стікання в'язучого для обох варіантів ЩМА-15 був менше 0,2 % за масою).

Таблиця 1

Назва матеріалу	Вміст матеріалу в асфальтобетоні, % мас
Щебінь фр. 15-20 мм	5,0
Щебінь фр. 10-15 мм	15,0
Щебінь фр. 15-10 мм	20,0
Щебенекий відсів фр. 0,63-5 мм	32,0
Щебенекий відсів фр. 0,071- 0,63 мм	18,0
Мінеральний порошок (вапняковий, марки МП І)	10
<b>Сумарна кількість, %</b>	<b>100,0</b>
БНД 70/100 або БНД 70/100+ 1,0 % мас. кумарон-інден-карбазольної смоли	6,5

Таблиця 2

№ п/п	Назва показника	АСГ.Др.Щ.А.НП.І із		Вимоги ДСТУ Б В.2.7-127:2015. Зміна 1 для АСГ.Др.Щ.А.НП.І, кл. район А-1
		БНД 70/100	БНД 70/100+ 1,0 % мас. кумарон-інден-карбазольної смоли	
1	Середня густина, г/см <sup>3</sup>	2,41	2,42	
2	Водонасичення, % за об'ємом	1,0	0,6	Не більше 3,5
3	Границя міцності при стиску, МПа, за температури: • 20°C • 50°C	4,3	5,1	Не менше 2,7
		2,4	2,5	Не менше 1,2

Аналізуючи табл.2 встановлюємо, що модифікація бітуму БНД 70/100 кумарон-інден-карбазольною смолою в кількості 1,0 % мас. дає можливість покращити фізико-механічні показники АСГ.Др.Щ.А.НП.І. Найяскравішого покращення зазнають показники водонасичення та границі міцності при стиску за температури 20°C, що свідчить про кращі адгезійні властивості модифікованого гарячого асфальтобетону.

Інженер лаборант \_\_\_\_\_ Пирик Р.В.

Технік \_\_\_\_\_ Шіц І.І.

## ДОДАТОК В

### АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес

ЗАТВЕРДЖУЮ



Проректор з наукової роботи  
Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут»

 Андрій МАРЧЕНКО

« 20 » 09 2022 р.

### АКТ

щодо впровадження результатів дисертаційної роботи Гурі Ісайя Борбейонга  
«Одержання адгезійної добавки з рідких продуктів коксування вугілля і  
модифікування нею дорожніх бітумів», поданої на здобуття наукового ступеня  
доктора філософії

Дисертаційна робота Гурі Ісайї Борбейонга присвячена вирішенню важливого науково-технічного завдання, а саме – пошук нових ефективних і дешевих модифікаторів дорожніх нафтових бітумів.

Низка теоретичних і практичних результатів дисертаційного дослідження Гурі Ісайя Борбейонга використовується в навчальному процесі на кафедрі «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Особлива цінність дисертаційної роботи полягає у встановленні характеру впливу отриманого кумарон-інден-карбазольного модифікатора на характеристики дорожнього нафтового бітуму, першочергово, адгезійні, а також в розробленні експериментально-статистичної моделі одержання модифікатора, на базі якої встановлено оптимальні умови цього процесу.

Директор ННІХТІ

Ігор РИЩЕНКО

Завідувач кафедри ТПНГ та ТПІ

Денис МІРОШНИЧЕНКО