

Міністерство освіти і науки України
Національний Університет «Львівська Політехніка»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Присяжний Юрій Володимирович

УДК 665.775:[662.737+662.749.3]:66-96](043.5)

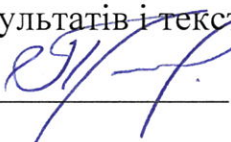
ДИСЕРТАЦІЯ

**Основи технологій одержання та застосування додатків до дорожніх
бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля**

Спеціальність 05.17.07 Хімічна технологія палива і паливно-мастильних
матеріалів

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

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

 Юрій ПРИСЯЖНИЙ

Науковий консультант – **Пиш'єв Сергій Вікторович**, доктор технічних наук,
професор.

Ідентичність усіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07, д.т.н., доц.



Юрій МЕЛЬНИК

Львів – 2025

АНОТАЦІЯ

Присяжний Ю.В. Основи технологій одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2025.

В дисертаційному дослідженні вирішено важливе науково-практичне завдання – одержано модифікуючі та пластифікуючий добавки до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля, зокрема, з кумарон-інденвмісних фракцій легких продуктів коксування вугілля і смоли низькотемпературної газифікації високосірчистих твердих горючих копалин.

В першому розділі проведено ґрунтовний аналіз наукових і науково-практичних джерел інформації щодо ролі нафтового бітуму у дорожньому будівництві, методів його виробництва, властивостей, маркування, проблем якості, їх практичних та перспективних шляхів вирішення. Показано, що немодифікованого дорожнього бітуму, отриманого існуючими методами, який би одночасно задовольняв всі вимоги, встановлені нормативними документами для його використання в будівництві і/чи ремонті автомобільних доріг, імовірно, не існує. На даний час в дорожній галузі переважно використовують модифіковані в'язучі. Вони, порівняно зі «звичайними» бітумами, володіють покращеними адгезійними, еластичними, термопластичними й іншими характеристиками. Основними методами поєднання бітуму з модифікаторами є фізичне або хімічне модифікування. Весь спектр промислово використовуваних додатків здебільшого поділяють на такі основні групи за напрямом дії: термопласти, еластопласти (еластифікатори), термоеластопласти, адгезиви. Всі вони, як і будь-які товарні продукти, мають ряд переваг і недоліків. Найбільш суттєвими недоліками є дефіцит (обмеженість) сировини для виробництва

додатків і їх висока вартість. У зв'язку з цим постійно ведуться наукові і науково-практичні роботи, метою яких є пошук доступних і відносно дешевих видів сировини для виробництва модифікуючих додатків до дорожніх бітумів. На даний час для розширення спектру модифікаторів дорожніх бітумів альтернативними, відносно дешевими і доступними джерелами сировини є: відпади життєдіяльності людей; некондиційні продукти різних галузей промисловості; низькоякісні корисні копалини. Серед цього переліку особливої уваги заслуговують нецільові (побічні) рідкі продукти переробки вугілля. У наукових і науково-практичних джерелах інформації дані щодо можливого використання цих типів сировини для створення додатків до дорожніх бітумів або зовсім відсутні, або наведені в кількості, яка недостатня для їх вичерпної оцінки. Таким чином, як підсумок проведеного аналізу наукових і науково-практичних джерел інформації було вибрано два типи доступної і відносно дешевої сировини для розширення спектру дієвих додатків до дорожніх бітумів, зокрема – це кумарон-інденвмісні фракції летких продуктів коксування вугілля і смола низькотемпературної газифікації високосірчистих твердих копалин. Також сформовано мету та завдання дисертаційної роботи.

В другому розділі подано характеристики використовуваних в дослідженнях речовин і матеріалів, зокрема, кумарон-інденових фракцій, дорожніх бітумів, вугілля, пластифікаторів тощо. Описано методики синтезу модифікуючих додатків до дорожнього бітуму, низькотемпературної газифікації вугілля (одержання пластифікуючого додатка), а також модифікування в'язучих. Наведено методи аналізу вихідних речовин і продуктів та розрахунків, що використовувались для опрацювання й опису результатів досліджень.

Третій розділ присвячено одержанню кумарон-інденового модифікатора (KIM) і вивченню характеру його впливу на характеристики дорожнього бітуму. Встановлено, що синтез KIM необхідно проводити із використанням сировини кумарон-інденового типу з відносно вузьким температурними межами википання (наближено – 140-190 °C). Оптимальним каталізатором даного процесу є TiCl_4 . Вивчено вплив основних чинників (кількості каталізатора в

реакційному середовищі, температури, тривалості) на процес одержання кумарон-інденового модифікатора; на основі результатів експериментальних досліджень визначено їх оптимальні значення. Встановлено, що максимально позитивно КІМ впливає на температуру розм'якшення в'язучого ($t_{розм.}$) і його адгезійні властивості. Зі зростанням $t_{розм.}$, закономірно, погіршуються дуктильність і penetрація бітуму. Оскільки для забезпечення максимального значення показника зчеплення бітуму з поверхнею мінерального матеріалу витрата КІМ є надто великою ($\geq 7,0$ % мас.), то його вирішено класифікувати виключно як термопластичний модифікатор. Для нівелювання негативного впливу кумарон-інденового модифікатора на дуктильність і penetрацію бітуму, поряд з ним до в'язучого необхідно додавати пластифікатор. Висунуто припущення, що для переведення кумарон-інденового модифікатора із області «термопластичних додатків» в область «адгезійних додатків» необхідно змінити його якісні характеристик з метою зменшення витрати в процесі модифікування при незмінно позитивному впливі на показник адгезії.

Четвертий розділ присвячено вивченню можливості покращення адгезійних властивостей КІМ внаслідок введення в нього додаткової кількості кисневмісних груп. Для цього з вузької кумарон-інденової фракції 130-190 °С, використовуючи різнотипні ініціатори (2,2'-азобіс(2-метилпропіонітрил) (ДАК); пероксидний олігомер (ПО) – похідну епоксидної смоли ЕД-24), отримано кумарон-інденові модифікатори з кисневмісними функційними групами, зокрема: з карбоксильними (КІМ-К) й епоксидними групами (КІМ-Е), а також метакрилатними фрагментами (КІМ-М). Вивчено вплив основних чинників (кількості ініціатора в реакційній суміші, температури, тривалості) на процес одержання кумарон-інденових модифікаторів з кисневмісними функційними групами і встановлено близькі до оптимальних їх значення. ІЧ-спектроскопічними дослідженнями підтверджено структуру синтезованих додатків, зокрема, присутність у їх молекулах карбоксильних груп, епоксидних груп чи метакрилатних фрагментів. Зафіксовано позитивний вплив введення в структуру кумарон-інденового модифікатора кисневмісних функційних груп на

адгезійні характеристики дорожнього бітуму. На основі досягнутого покращення показників адгезії модифікованого бітуму (відносно вихідного в'язучого) визначено ефективність досліджуваних модифікаторів. Для КІМ-К вона становить 59,5 % для показника зчеплюваності зі склом і 25,0 % для показника зчеплюваності зі щебенем; для КІМ-Е – 76,2 % і 25,0 %, відповідно; для КІМ-М – 52,4 % і 15,0 %, відповідно. Визначено, що ефективності жодного з досліджуваних додатків (КІМ-К, КІМ-Е і КІМ-М) недостатньо для забезпечення нормативних вимог до показників зчеплюваності з поверхнею мінерального матеріалу.

В п'ятому розділі з вузької кумарон-інденової фракції 140-190 °C і карбазолу, використовуючи як каталізатор TiCl_4 , отримано кумарон-інденовий модифікатор з азотовмісною функційною групою (КІМ-А). Встановлено, що температура відгонки непрореагованої сировини від (ко)олігомеризату суттєво впливає на кількість і характеристики КІМ-А. Її значення на рівні 150 °C забезпечує достатньо високий і вихід додатку, і його характеристики. Вивчено вплив основних чинників (кількості каталізатора і карбазолу в реакційному середовищі, температури, тривалості) на процес одержання КІМ-А; на основі результатів експериментальних досліджень встановлено їх оптимальні значення. Доведено, що карбазол бере хімічну участь у формуванні структури кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою. Встановлено характер впливу кумарон-інден-карбазольного модифікатора на характеристики дорожнього бітуму. Так, введення в структуру КІМ азотовмісної функційної групи максимально позитивно вплинуло на адгезійні характеристики в'язучого. Остання забезпечила зменшення дозування модифікатора з 7,0 % мас (для КІМ) до 1,0 % мас. (для КІМ-А) з огляду на одержання товарного модифікованого бітуму марки БНД-А 70/100. Така витрата є співрозмірною з витратою промислових адгезійних додатків. Проведено випробування бітуму, модифікованого КІМ-А. Зокрема, приготовано асфальтобетонну суміш, відповідний їй асфальтобетон і проаналізованого його характеристики.

Шостий розділ присвячено одержанню пластифікуючого додатка до дорожніх бітумів. Запропоновано спосіб для його одержання – низькотемпературна газифікація; сировина – низькоякісне високосірчисте вугілля. Вибрано умови процесу низькотемпературної газифікації, зокрема: тип сировини – буре вугілля; розмір частинок сировини – 0,1-0,25 мм; лінійна швидкість руху оксиданту – 0,0250 м/с. Вивчено вплив основних чинників (кратності витрати оксиданту; вмісту водяної пари в оксиданті; температури; тривалості) на процес низькотемпературної газифікації бурого вугілля і встановлено близькі до оптимальних їх значення. Вивчено характер впливу пластифікуючого додатка на характеристики дорожнього бітуму, зокрема, в поєднанні з кумарон-інденовим модифікатором. Його додавання до в'язучого, модифікованого КІМ покращує пластичні властивості останнього, при цьому практично не зменшує температуру розм'якшення. Збільшення дозування пластифікатора призводить до зростання penetрації і дуктильності отриманої суміші. Поряд з цим, досліджуваний пластифікатор дещо покращує адгезійні властивості модифікованого бітуму.

У сьомому розділі на основі результатів експериментальних досліджень, їх аналізу, узагальнень та висновків розроблено технологічні аспекти одержання і застосування модифікуючих і пластифікуючого додатків до дорожніх бітумів, зокрема: складено матеріальні баланси процесів виробництва модифікуючих і пластифікуючого додатків і модифікування ними бітумів; запропоновано відповідні технологічні схеми; проведено оцінку економічної доцільності пропонованих технологій.

Ключові слова: нецільові продукти переробки вугілля, інден, кумарон, карбазол, смола, функційна група, дорожній бітум, модифікування.

Список публікацій за темою дисертації

Монографії або розділи монографій

1. Serhiy Pyshyev, Volodymyr Gunka, **Yuriy Prysiashnyi** (2019). Polymer modified bitumen. Розділ монографії. Kyiv: Center for Educational Literature, 43-66. <https://doi.org/10.18372/38230> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури та підготовці матеріалів до публікації.*

Статті у наукових фахових виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз

1. Bratychak, M., Astakhova, O., **Prysiashnyi, Y.**, Shved, M., Shyshchak, O., Namiesnik, J., & Plonska-Brzezinska, M. (2018). Obtaining of coumarone-indene resins based on light fraction of coal tar 3. Coumarone-indene resins with methacrylic fragments. Chemistry & Chemical Technology, 12(3), 379-385. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.379> *Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні їх результатів.*
2. Astakhova, O., Shved, M., Zubal, O., Shyshchak, O., **Prysiashnyi, Y.**, Bruździak, P., & Bratychak, M. (2019). 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. Chemistry & Chemical Technology, 13, 112-120. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/chcht13.01.112> *Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні їх результатів.*
3. **Prysiashnyi, Y.**, Borbeyiyong, G. I., & Pyshyev, S. (2022). Preparation and application of coumarone-indene-carbazole resin as a modifier of road petroleum bitumen 1. Influence of carbazole: raw materials ratio. Chemistry & Chemical Technology, 16, 284-294. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/chcht16.02.284> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

4. **Prysiashnyi, Y.**, Borbeyiyong, G. I., Korchak, B., Pyshyev, S., Shved, M., & Matlakh, Y. (2023). Obtaining and use of coumarone-indene-carbazole resin as a modifier of road petroleum bitumen. 2. Setting the type and amount of catalyst. *Chemistry & Chemical Technology*, 17(2), 450-459. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht17.02.450> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
5. **Prysiashnyi, Y.**, Grynysyn, O., Pyshyev, S., Korchak, B., Bratychak, M. (2023). Resins with oxygen-containing functional groups obtained from products of fossil fuels processing: a review of achievements. *Chemistry & Chemical Technology*, 17(3), 574-591. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht17.03.574> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури та підготовці матеріалів до публікації.*
6. **Prysiashnyi, Y.**, Pyshyev, S., Shved, M., Pochapska, I., Niavkevych, M. (2024). Plasticizing Additive to Road Bitumens Based on High-Sulfur Brown Coal. *Chemistry & Chemical Technology*, 18(4), 623-629. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht18.04.623> *Участь автора полягає у обробленні та узагальненні результатів досліджень та підготовці матеріалів до публікації.*

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав, які включено до міжнародних наукометричних баз

1. Pyshyev, S., **Prysiashnyi, Y.**, Shved, M., Namiesnik, J., & Bratychak, M. (2017). State of the art in the field of emission reduction of sulphur dioxide produced during coal combustion. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(24), 2387-2414. **Scopus (Q1), Web of Science (Q1)**. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1426968> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури, обробленні та узагальненні результатів досліджень, підготовці матеріалів до публікації.*

2. Pyshyev, S., **Prysiazhnyi, Y.**, Shved, M., Kułazyński, M., & Miroshnichenko, D. (2018). Effect of hydrodynamic parameters on the oxidative desulphurisation of low rank coal. *International Journal of Coal Science & Technology*, 5, 213-229. **Scopus (Q1), Web of Science (Q1)**. <https://doi.org/10.1007/s40789-018-0205-6> *Участь автора полягає в постановці завдання та вивченні впливу гідродинамічних параметрів на процес оксидативного знесірчення вугілля.*
3. Gunka, V., Shved, M., **Prysiazhnyi, Y.**, Pyshyev, S., & Miroshnichenko, D. (2019). Lignite oxidative desulphurization: notice 3—process technological aspects and application of products. *International Journal of Coal Science & Technology*, 6(1), 63-73. **Scopus (Q1), Web of Science (Q1)**. <https://doi.org/10.1007/s40789-018-0228-z> *Участь автора полягає в обґрунтуванні мети досліджень та встановленні шляхів застосування продуктів процесу оксидативного знесірчення вугілля.*
4. Pyshyev, S., **Prysiazhnyi, Y.**, Sidun, I., Shved, M., Borbeyiyong, G. I., & Korsh, D. (2020). Obtaining of Resins Based on Model Mixtures with Indene, Coumarone and Styrene and their Usage as Bitumen Modifiers. *Petroleum & Coal*, 62(2), 341-346. **Scopus (Q4)**. *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури, обробленні та узагальненні результатів досліджень, підготовці матеріалів до публікації.*
5. Pyshyev, S., **Prysiazhnyi, Y.**, Borbeyiyong, G. I., Chervinsky, T., Kułazyński, M., & Grytsenko, Y. (2021). Effect of raw material composition on the properties of road asphalt modifier obtained from liquid coal coking products. *Przemysl Chemiczny*, 100(7), 680-684. **Scopus (Q4)**. <https://doi.org/10.15199/62.2021.7.9> *Участь автора полягає в обґрунтуванні мети досліджень, їх виконанні та аналізі.*
6. Pyshyev, S., **Prysiazhnyi, Y.**, Gunka, V., Reutsky, V., & Bannikov, L. (2022). Modification of Petroleum Bitumen by Resins Obtained from Liquid Products of Coal Coking: Composition, Properties, and Application Notice 1: Research of Raw Material Composition and Resin Synthesis. *Petroleum & Coal*, 64(1), 106-119. **Scopus (Q4)**. *Участь автора полягає в постановці завдання,*

лабораторному супроводі досліджень та підготовці матеріалів до публікації.

7. Pyshyev, S., **Prysiashnyi, Y.**, Bilushchak, H., Korchak, B., Pochapska, I., & Yavorskyi, O. (2025). Creation of experimental-statistical and kinetic models of the coumarone-indene-carbazole resin production process. Results in Engineering, 25, 103689. **Scopus (Q1), Web of Science (Q1).** <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.103689> *Участь автора полягає в постановці завдання, аналізі і узагальненні результатів досліджень та підготовці матеріалів до публікації.*
8. Pyshyev, S., **Prysiashnyi, Y.**, Demchuk, Y., Borbeyiyong, G. I., & Vytrykush, N. (2025). Adhesive modifiers for bitumen obtained from coumarone-indene fractions of liquid coal coking products. International Journal of Adhesion and Adhesives, 138, 103933. **Scopus (Q1), Web of Science (Q2).** <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2024.103933> *Участь автора полягає в постановці завдання, лабораторному супроводі досліджень, аналізі і узагальненні їх результатів та підготовці матеріалів до публікації.*

Статті у наукових фахових виданнях України

1. Пиш'єв, С. В., **Присяжний, Ю. В.**, Швед, М. Є. (2016) Встановлення областей перебігу реакцій перетворення сірки під час окисаційного знесірчення низькометаморфізованого вугілля. Технологічний аудит та резерви виробництва, 3/3 (29), 48-53. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2016.70858> *Участь автора полягає в обґрунтуванні мети досліджень, обробленні та узагальненні їх результатів.*
2. **Присяжний, Ю. В.**, Швед, М. Є., Астахова, О. Т., & Дмитренко, Д. Р. (2019). Використання побічних продуктів коксування вугілля для одержання бітумів, модифікованих полімерами. Chemistry, Technology and Application of Substances, 2 (2), 97-101. <https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.097> *Участь автора полягає у постановці завдань і встановленні можливості*

використання побічних продуктів коксування вугілля для одержання модифікаторів дорожніх бітумів.

3. Швед, М.Є., **Присяжний, Ю.В.**, Астахова, О.Т., Колісник, А.Ю. (2019). Застосування інден-кумаронової фракції для отримання адгезійної добавки до нафтових дорожніх бітумів. ВуглеХімічний журнал, (4), 20-25. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2019-0-4-20-27> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури, обробленні та узагальненні результатів досліджень, підготовці матеріалів до публікації.*
4. **Присяжний, Ю.В.**, Пиш'єв, С.В., Борбейонг, Гурі Ісайя, Корж, Д.В., Гунька, В.М., Червінський, Т.І., Гриценко, Ю.Б. (2020). Застосування рідких продуктів коксування вугілля для одержання модифікаторів дорожніх нафтових бітумів. ВуглеХімічний журнал, (1), 30-35. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2020-0-1-30-36> *Участь автора полягає в обґрунтуванні мети досліджень, обробленні та узагальненні їх результатів.*
5. **Присяжний, Ю.В.**, Пиш'єв, С.В., Гурі Ісайя Борбейонг, Червінський, Т.І., Корчак, Б.О. (2020). Визначення можливості отримання адгезійної добавки до дорожніх бітумів з рідких продуктів коксування вугілля з використанням карбазолу. ВуглеХімічний журнал, (6), 27-36. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2020-0-6-27-36> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури, обробленні та узагальненні результатів досліджень, підготовці матеріалів до публікації.*
6. **Присяжний, Ю. В.**, Борбейонг, Г. І., Пиш'єв, С. В., & Корж, Д. В. (2022). Вплив температури на процес одержання кумарон-інден-карбазольного модифікатора дорожніх нафтових бітумів. Chemistry, Technology and Application of Substances, 5(1), 49-55. <https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.049> *Участь автора полягає у побудові структури досліджень, вивченні впливу температури на процес одержання кумарон-інден-карбазольного модифікатора.*

7. **Присяжний, Ю.В.**, Пиш'єв, С.В., Гриценко, Ю.Б., Матлах, Ю.В. (2023). Дослідження природи кумарон-інден-карбазольної смоли, що одержується з рідких продуктів коксування вугілля. ВуглеХімічний журнал, (4), 18-25. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-4-18-25> *Участь автора полягає в обґрунтуванні мети досліджень, обробленні та узагальненні їх результатів.*
8. **Присяжний, Ю.В.**, Пиш'єв, С.В. (2024). Випробування кумарон-інден-карбазольної смоли та модифікованих нею бітумів. ВуглеХімічний журнал, (1), 26-33. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2024-0-1-26-33> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури, обробленні та узагальненні результатів досліджень, підготовці матеріалів до публікації.*

Патенти України

1. Швед М.Є., Пиш'єв С.В., **Присяжний Ю.В.**, Гриценко Ю.Б. (2017). Спосіб одержання пластифікатора для дорожніх бітумів (Патент України на корисну модель №116280). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та встановленні параметрів процесу одержання пластифікатора для дорожніх бітумів.*
2. Братичак М.М., Ріпак О.О., **Присяжний Ю.В.**, Пиш'єв С.В., Астахова О.Т., Шищак О.В. (2018). Спосіб одержання інден-кумаронової смоли з епоксидними групами (Патент України на корисну модель №125533). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та підготовці матеріалів до публікації.*
3. **Присяжний Ю.В.**, Пиш'єв С.В., Гунька В.М., Гриценко Ю.Б. (2018) Спосіб одержання модифікатора дорожніх нафтових бітумів (Патент України на корисну модель №125095). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та підготовці матеріалів до публікації.*

4. Братичак М. М., **Присяжний Ю. В.**, Швед М. Є., Астахова О. Т., Зубаль О. І., Шищак О. В. (2019). Спосіб одержання інден-кумаронової смоли з метакрилатними фрагментами (Патент України на корисну модель №133255). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та підготовці матеріалів до публікації.*
5. Гурі Ісайя Борбейонг, **Присяжний Ю.В.**, Пиш'єв С.В., Мірошніченко Д.В. (2022). Спосіб одержання модифікатора дорожніх нафтових бітумів (Патент України на корисну модель №151857). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та встановленні параметрів процесу одержання модифікатора дорожніх нафтових бітумів.*

Вибрані публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних і вітчизняних наукових конференцій

1. М.Є. Швед, С.В. Пиш'єв, **Ю.В. Присяжний**. (2016, березень). Смола процесу оксидативного знесірчення бурого вугілля – пластифікатор бітумів, модифікованих полімерами. Дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». Вінниця. (С. 207). *Участь автора полягає у постановці завдань, визначенні методик експериментів та узагальненні результатів досліджень.*
2. Швед М.Є., **Присяжний Ю.В.**, Гриценко Ю.Б., Пиш'єв С.В. (2017, червень). Шляхи застосування смоли розкладу органічної маси бурого вугілля, що одержується в результаті його оксидативного знесірчення. VI Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хімотології». Волосянка. (С. 190-193). *Участь автора полягає у постановці завдань, визначенні методик експериментів та узагальненні результатів досліджень.*
3. Mariia Shved, **Yuriy Prysiashnyi**, Olena Shyshchak, Anastasiia Kolisnyk, Michael Bratychakb (2019, July). Coumarone-indene resins with methacrylic

- fragments. 6th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials. Batumi. (p. 15). *Участь автора полягає у постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
4. **Юрій Присяжний**, Олена Шищак, Олена Астахова, Дарина Дмитренко, Михайло Братичак (2019, листопад). Синтез і властивості інденкумаронових смол з карбоксильними групами. II міжнародна наук.-техн. конференція «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів». Львів. (С. 78). *Участь автора полягає у постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
 5. Гурі Ісайя Борбеййонг, **Юрій Присяжний**, Богдан Корчак, Сергій Пиш'єв (2020, травень). Застосування промислових кумарон-інденових смол для модифікування дорожніх нафтових бітумів. X міжнародна наук.-техн. конференція «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості». Львів. (С. 84-86). *Участь автора полягає у постановці завдань, виборі параметрів процесу модифікування та узагальненні результатів досліджень.*
 6. **Ю.В. Присяжний**, С.В. Пиш'єв, Гурі Ісайя Борбеййонг, Л.П. Банніков (2021, квітень). Склад кумарон-інденової фракції, виділеної з рідких продуктів коксування вугілля. IV міжнародна наук.-техн. конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків. (С. 25-29). *Участь автора полягає у постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
 7. Borbeyiyong, G. I., **Prysiashnyi, Y.**, Pyshyev, S., & Lypko, Y. (2021, September). Some Aspects of the Process of Obtaining Coumarone-Indene-Carbazole Modifier for Wear-Resistant Bituminous Road Materials. In 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) (pp. 1-5). IEEE. Odesa. **Scopus**. *Участь автора полягає у постановці завдань, визначенні методик експериментів та узагальненні результатів досліджень.*

8. Гурі Ісайя Борбейонг, **Юрій Присяжний**, Сергій Пиш'єв (2022, травень). Оптимальні умови відгонки непрореагованої сировини при одержанні кумарон-інден-карбазольної смоли. XI міжнародна наук.-техн. конференція «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості». Львів. (С. 33-35). *Участь автора полягає у постановці завдань та виборі варіантів умов відгонки непрореагованої сировини при одержанні кумарон-інден-карбазольної смоли.*
9. Гурі Ісайя Борбейонг, **Ю.В. Присяжний**, С.В. Пиш'єв (2022, квітень). Особливості процесу одержання кумарон-інден-карбазольної смоли як модифікатора дорожніх нафтових бітумів. V міжнародна наук.-техн. конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків. (С. 57-61). *Участь автора полягає у постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
10. С.В. Пиш'єв, М.Є. Швед, **Ю.В. Присяжний** (2024, квітень). Пластифікуючий додаток до дорожніх бітумів на основі високосірчистого бурого вугілля. VII міжнародна наук.-техн. конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків. (С. 128-130). *Участь автора полягає у обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
11. **Юрій Присяжний**, Сергій Пиш'єв (2024, травень). Варіативність кумарон-інденової смоли як модифікатора дорожніх бітумів. XII міжнародна наук.-техн. конференція «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості». Львів. (С. 84-87). *Участь автора полягає у постановці завдань та виборі варіантів використання кумарон-інденової смоли як модифікатора дорожніх бітумів.*

ABSTRACT

Prysiashnyi Yu.V. Fundamentals of technologies for the production and use of road bitumen additives from non-target coal processing products. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for Doctor of Science degree (technical sciences) of the specialty 05.17.07 Chemical Technology of Fuels and Lubricants. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2025.

The dissertation study solved an important scientific and practical task - to obtain modifying and plasticising additives to road bitumen from non-target coal processing products, in particular, from coumarone-indene-containing fractions of volatile coal coking products and resin from oxidative desulphurisation of high-sulphurous solid fossil fuels.

In the first section, a thorough analysis of scientific and scientific-practical sources of information on the role of petroleum bitumen in road construction, methods of its production, properties, labelling, quality problems, and their practical and promising solutions is carried out. It is shown that there is probably no unmodified road bitumen produced by existing methods that would simultaneously meet all the requirements set by regulatory documents for its use in the construction and/or repair of roads. Currently, modified binders are predominantly used in the road industry. Compared to ‘conventional’ bitumen, they have improved adhesive, elastic, thermoplastic, and other characteristics. The main methods of combining bitumen with modifiers are physical or chemical modification. The entire range of industrially used applications is generally divided into the following main groups according to the direction of action: thermoplastics, elastomers, thermoplastic elastomers, and adhesives. All of them, like any commodity product, have several advantages and disadvantages. The most significant disadvantages are the shortage (limited availability) of raw materials for the production of additives and their high cost. In this regard, scientific and practical work is constantly being carried out to find affordable and relatively cheap raw materials for the production of modifying additives to road

bitumen. At present, to expand the range of road bitumen modifiers, alternative, relatively cheap, and accessible sources of raw materials include: human waste; substandard products of various industries; and low-quality minerals. Among these, non-target (by-product) liquid refining products deserve special attention. Scientific and practical sources of information on the possible use of these raw material types to create road bitumen additives are either completely absent or contain insufficient data for an exhaustive assessment. Thus, as a result of the analysis of scientific and practical information sources, two types of available and relatively cheap raw materials were selected to expand the range of effective additives to road bitumen, in particular, coumarone-indene-containing fractions of volatile coal coking products and oxidative desulphurisation resin of high-sulphurous solid minerals. The aim and objectives of the dissertation are also formed.

The second section describes the characteristics of the substances and materials used in the research, in particular, coumarone-indene fractions, road bitumen, coal, plasticisers, etc. Methods for synthesizing modifying additives to road bitumen, oxidative desulphurisation of coal (production of plasticising additive), and modification of binders are described. The methods of analysis of starting substances and products, and the calculations used to process and describe the research results, are presented.

The third section is devoted to the production of coumarone-indene modifier (CIM) and the study of its effect on the quality of road bitumen. It has been established that the synthesis of CIM should be carried out using coumarone-indene raw materials with a relatively narrow boiling point (approximately 140-190 °C). The optimal catalyst for this process is TiCl_4 . The influence of the main factors (the amount of catalyst in the reaction medium, temperature, duration) on the process of obtaining a coumarone-indene modifier was studied; their optimal values were determined on the basis of experimental results. It was found that CIM has the most positive effect on the softening point of the binder and its adhesive properties. With an increase in softening point, the ductility and penetration of bitumen naturally deteriorate. Since the consumption of CIM is too high (≥ 7.0 wt. %) to ensure the maximum value of the

bitumen adhesion index with the surface of the mineral material, it was decided to classify it exclusively as a thermoplastic modifier. To offset the negative effect of the coumarone-indene modifier on the ductility and penetration of bitumen, a plasticiser should be added to the binder along with it. It is suggested that in order to transfer the coumarone-indene modifier from the field of «thermoplastic applications» to the field of «adhesive applications», it is necessary to change its quality characteristics in order to reduce consumption in the modification process with a consistently positive effect on the adhesion index.

The fourth section is devoted to the study of the possibility of improving the adhesive properties of CIM by introducing an additional number of oxygen-containing groups. For this purpose, coumarone-indene modifiers with oxygen-containing functional groups were obtained from a narrow coumarone-indene fraction of 130-190 °C using different types of initiators (2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (DAK); peroxide oligomer (PO) - a derivative of epoxy resin ED-24), in particular carboxyl (CIM-C) and epoxy groups (CIM-E), as well as methacrylate fragments (CIM-M). The influence of the main factors (the amount of initiator in the reaction mixture, temperature, duration) on the process of preparation of coumarone-indene modifiers with oxygen-containing functional groups was studied and their values close to the optimum were found. Infrared spectroscopic studies confirmed the structure of the synthesised additives, in particular, the presence of carboxyl groups, epoxy groups or methacrylate fragments in their molecules. A positive effect of the introduction of oxygen-containing functional groups into the structure of the coumarone-indene modifier on the adhesive characteristics of road bitumen was recorded. Based on the degrees of improvement achieved in the adhesion characteristics of the modified bitumen (relative to the original binder), the effectiveness of the studied modifiers was determined. For CIM-C, 59.5 % for the adhesion to glass and 25.0 % for the adhesion to crushed stone; for CIM-E, 76.2 % and 25.0 %, respectively; for CIM-M, 52.4 % and 15.0 %, respectively. It has been determined that the effectiveness of none of the studied additives (CIM-K, CIM-E, and CIM-M) is insufficient to meet the regulatory requirements for adhesion to the surface of mineral material.

The fifth section obtained a coumarone-indene modifier with a nitrogen-containing functional group (CIM-N) from a narrow coumarone-indene fraction of 140-190 °C and carbazole using TiCl_4 as a catalyst. It has been found that the temperature of distillation of unreacted raw materials from the polymerizate significantly affects the quantity and quality of CIM-N. Its value at 150 °C provides a sufficiently high yield of the additive and its quality. The influence of the main factors (the amount of catalyst and carbazole in the reaction medium, temperature, duration) on the process of obtaining CIM-N was studied; based on the results of experimental studies, their optimal values were determined. It is proven that carbazole is chemically involved in forming of the structure of coumarone-indene modifier with a nitrogen-containing functional group. The nature of the influence of the coumarone-indene-carbazole modifier on the quality of road bitumen has been determined. Thus, introducing a nitrogen-containing functional group into the CIM structure had the most positive effect on the adhesive characteristics of the binder. The latter reduced the dosage of the modifier from 7.0 wt. % (for CIM) to 1.0 wt. % (for CIM-N), resulting in the production of commercial modified bitumen of BND-A 70/100 grade. This consumption is commensurate with the consumption of industrial adhesive applications. The bitumen modified with CIM-N was tested. In particular, an asphalt mix was prepared, asphalt concrete corresponding to it was made, and its quality was analysed.

Chapter six is devoted to producing of a plasticising additive for road bitumen. The method for its production is proposed - oxidative desulphurisation; the raw material is low-quality high-sulphur coal. The conditions of the oxidative desulphurisation process were selected, in particularly: type of raw material - lignite; particle size of the raw material - 0.1-0.25 mm; linear velocity of the oxidant - 0.0250 m/s. The influence of the main factors (multiplicity of oxidant consumption, water vapour content in the oxidant, temperature, duration) on the process of oxidative desulphurisation of lignite was studied, and their values close to the optimal ones were established. The nature of the plasticising additives' influence on the quality of road bitumen, in particular, in combination with the coumarone-indene modifier, was

studied. Its addition to the binder modified with CIM improves the plastic properties of the latter, while practically not reducing the softening point. An increase in the dosage of the plasticiser leads to an increase in the penetration and ductility of the resulting mixture. At the same time, the plasticiser under study slightly improves the adhesive properties of the modified bitumen.

In chapter seven, based on the results of experimental studies, their analysis, generalisations and conclusions, the article develops technological aspects of obtaining and using modifying and plasticising additives to road bitumen, in particular: material balances of the processes of production of modifying and plasticising additives and modification of bitumen by them are compiled; appropriate technological schemes are proposed; the economic feasibility of the proposed technologies is assessed.

Keywords: non-target coal processing products, indene, coumarone, carbazole, resin, functional group, road bitumen, modification.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ЗМІСТ	21
ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ	27
ВСТУП.....	32
РОЗДІЛ 1. ДОРОЖНІ БІТУМИ ТА ДОДАТКИ ДО НИХ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	43
1.1. Дорожні нафтові бітуми	43
1.1.1. Роль і місце нафтових бітумів у дорожньому будівництві.....	43
1.1.2. Методи виробництва дорожніх нафтових бітумів.....	48
1.1.3. Склад і структура дорожніх нафтових бітумів.	50
1.1.4. Властивості дорожніх нафтових бітумів.	55
1.1.5. Класифікація і маркування дорожніх нафтових бітумів.....	58
1.1.6. Проблеми якості дорожніх нафтових бітумів, що ускладнюють їх застосування в дорожньому будівництві.	61
1.2. Аналіз ринку модифікаторів і модифікованих бітумів	66
1.3. Модифікатори дорожніх бітумів	70
1.3.1. Методи модифікування дорожніх бітумів.....	71
1.3.2. Основні типи модифікаторів дорожніх бітумів.	72
1.3.3. Розширення спектру модифікаторів дорожніх бітумів.....	76
1.4. Висновки до розділу, постановка мети і завдань.....	83
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ, АНАЛІЗІВ, РОЗРАХУНКІВ	87
2.1. Характеристики вихідних речовин і матеріалів.....	87
2.1.1. Характеристики сировини для одержання модифікуючих додатків.....	87
2.1.2. Характеристики сировини для одержання пластифікуючого додатку..	96
2.1.3. Характеристики досліджуваних бітумів.....	97
2.1.4. Характеристики допоміжних речовин і матеріалів, використаних в експериментальних дослідженнях.....	100
2.2. Методики проведення експериментів	103

2.2.1. Синтез модифікуючих додатків.....	104
2.2.2. Одержання пластифікуючого додатку.....	106
2.2.3. Одержання модифікованих дорожніх бітумів.	108
2.3. Методики проведення аналізів і випробувань	109
2.3.1. Визначення фізико-технологічних показників.	109
2.3.2. Спектральні дослідження.	112
2.3.3. Хроматографічний аналіз.....	113
2.3.4. Диференційно-термічний аналіз.....	113
2.3.5. Структурно-груповий аналіз.....	113
2.3.6. Приготування асфальтобетонних сумішей, одержання та випробування асфальтобетонів.....	113
2.4. Методики проведення розрахунків	114
2.4.1. Розрахунок кількісних показників.	114
2.4.2. Розрахунок фізико-технологічних показників.....	116
2.4.3. Розрахунок відтворюваності експериментів та показників адекватності експериментально-статистичних моделей.	117
2.4.4. Розрахунок кінетичних параметрів процесу одержання модифікуючих додатків.	120
2.4.5. Розрахунок покращення адгезійних характеристик.....	121
2.4.6. Розрахунок інтенсивності перемішування середовища при модифікуванні дорожнього бітуму.....	121
РОЗДІЛ 3. ОДЕРЖАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ КУМАРОН-ІНДЕНОВОГО МОДИФІКАТОРА	123
3.1. Вибір умов одержання	123
3.1.1. Вплив фракційного складу сировини на процес синтезу.	126
3.1.2. Вибір каталізатора.....	132
3.2. Вплив чинників на процес синтезу	137
3.2.1. Вплив кількості каталізатора.	138
3.2.2. Вплив температури.	143
3.2.3. Вплив тривалості.....	150

3.3. Експериментально-статистичне моделювання процесу одержання КІМ	155
3.4. Кінетична модель процесу одержання КІМ	162
3.5. Кумарон-інденовий модифікатор, отриманий в оптимальних умовах.....	168
3.6. Модифікування дорожнього нафтового бітуму КІМ	169
3.7. Вибір пластифікатора	173
3.8. Отримання БМП з використанням КІМ і залишковго екстракту селективного очищення	175
3.9. Отримання БМП з використанням КІМ і гудрону українських нафт	180
3.10. Висновки до розділу	186
РОЗДІЛ 4. ОДЕРЖАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ КУМАРОН-ІНДЕНОВОГО МОДИФІКАТОРА З ДОДАТКОВИМИ КИСНЕВМІСНИМИ ФУНКЦІЙНИМИ ГРУПАМИ	189
4.1. Кумарон-інденовий модифікатор з карбоксильними групами.....	191
4.1.1. Вплив кількості ініціатора.....	192
4.1.2. Вплив тривалості.....	194
4.1.3. Вплив температури.	196
4.1.4. Структура модифікатора.	198
4.1.5. Модифікування дорожнього нафтового бітуму КІМ-К.	199
4.2. Кумарон-інденовий модифікатор з епоксидними групами	204
4.2.1. Вплив кількості ініціатора.....	206
4.2.2. Вплив тривалості.....	209
4.2.3. Вплив температури.	211
4.2.4. Структура модифікатора.	213
4.2.5. Модифікування дорожнього нафтового бітуму КІМ-Е.	214
4.3. Кумарон-інденовий модифікатор з метакрилатними фрагментами	219
4.3.1. Вплив складу сировинної суміші.	220
4.3.2. Вплив кількості ініціатора.....	221
4.3.3. Вплив тривалості.....	224
4.3.4. Вплив температури.	226
4.3.5. Структура модифікатора.	229

4.3.6. Модифікування дорожнього нафтового бітуму КІМ-М.	230
4.4. Висновки до розділу	234
РОЗДІЛ 5. ОДЕРЖАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ КУМАРОН-ІНДЕНОВОГО МОДИФІКАТОРА З АЗОТОВМІСНОЮ ФУНКЦІЙНОЮ ГРУПОЮ	238
5.1. Вибір умов одержання	239
5.1.1. Встановлення ефекту від додавання карбазолу до сировини.....	240
5.1.2. Вибір умов відділення непрореагованої сировини від модифікатора.	245
5.2. Вплив чинників на процес синтезу	253
5.2.1. Вплив кількості карбазолу.	254
5.2.2. Вплив кількості каталізатора.	260
5.2.3. Вплив температури.	266
5.2.4. Вплив тривалості.....	272
5.3. Експериментально-статистичне моделювання процесу одержання КІМ-А.....	277
5.4. Кінетична модель процесу одержання КІМ-А.....	284
5.5. Кумарон-інденовий модифікатор з азотовмісною функційною групою, отриманий в оптимальних умовах.....	290
5.6. Дослідження складу КІМ-А	291
5.7. Модифікування дорожнього нафтового бітуму КІМ-А.....	297
5.8. Отримання асфальтобетону з використанням дорожнього нафтового бітуму, модифікованого КІМ-А.....	304
5.9. Висновки до розділу	305
РОЗДІЛ 6. ОДЕРЖАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ ПЛАСТИФІКУЮЧОГО ДОДАТКУ ДО ДОРОЖНІХ БІТУМІВ	309
6.1. Вибір умов отримання	311
6.2. Вплив чинників на процес отримання	312
6.2.1. Вплив складу оксиданту.....	313
6.2.2. Вплив температури.	315
6.2.3. Вплив кратності витрати оксиданту.....	317
6.2.4. Вплив тривалості.....	319

6.3. Оптимальні умови процесу	321
6.4. Застосування смоли як пластифікуючого додатку до дорожніх бітумів ..	322
6.5. Висновки до розділу	325
РОЗДІЛ 7. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОДЕРЖАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ МОДИФІКУЮЧИХ І ПЛАСТИФІКУЮЧОГО ДОДАТКІВ ДО ДОРОЖНІХ БІТУМІВ.....	327
7.1. Матеріальний баланс	327
7.1.1. Виробництво КІМ.	327
7.1.2. Виробництво КІМ-А.	331
7.1.3. Виробництво пластифікатора.	335
7.2. Принципова технологічна схема	338
7.2.1. Вузол виробництва КІМ і КІМ-А.	341
7.2.2. Вузол виробництва СМ.	345
7.2.3. Вузол виробництва модифікованого дорожнього бітуму.....	349
7.3. Оцінка економічної доцільності пропонованих технологій	352
7.4. Випробування процесів одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів та створення нормативно-технічної документації для їх дослідно- промислового впровадження	360
7.5. Висновки до розділу	361
ВИСНОВКИ.....	362
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	366
ДОДАТКИ.....	389
Додаток А Програма оптимізації процесу одержання кумарон-інденового модифікатора дорожніх бітумів.....	389
Додаток Б Технічні умови на виробництво дослідної партії кумарон- інденового модифікатора дорожніх бітумів.....	392
Додаток В Акт про виготовлення та випробування кумарон-інденового модифікатора і пластифікатора дорожніх бітумів.....	404
Додаток Г Програма оптимізації процесу одержання кумарон-інден- карбазольної адгезійної добавки до дорожні бітумів.....	409

Додаток Д Технічні умови на виробництво дослідної партії кумарон-інден-карбазольної адгезійної добавки до дорожні бітумів	412
Додаток Е Акт про виготовлення та випробування кумарон-інден-карбазольної адгезійної добавки до дорожніх бітумів	425
Додаток Ж Технічні умови на виробництво дослідної партії пластифікуючого додатку до дорожніх бітумів	429
Додаток З Акти впровадження в навчальний процес	442
Додаток И Список публікацій здобувача за темою дисертації	444

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ

Скорочення

EBA	етилен-бутил акрилат;
EMA	етилен-метил-акрилат
EVA	етилен-вініл-ацетат;
KratonD1152	марка модифікатора;
NR	природний каучук;
PP	поліпропілен;
PS	полістирен;
PU	поліуретанова смола;
RTFOT	випробування бітуму на здатність до старіння методом обертання тонкої плівки в термокамері;
SAE 140	марка трансмісійної оливи;
SBE	стирен-бутадієн;
SBR	стирен-бутадієн каучук;
SBS	стирен-бутадієн-стирен;
SEBS	стирен-етилен-бутадієн-стирен;
SIS	стирен-ізопрен-стирен;
TFOT	випробування бітуму на здатність до старіння в термокамері з тонкою плівкою;
A	асфальтени;
AB	асфальтобетон;
ABC	асфальтобетонна суміш;
БМП	бітум, модифікований полімерами;
БМПА	бітум, модифікований полімерами для приготування асфальтобетонних сумішей;
БМПЗ	бітум, модифікований полімерами для влаштування шарів зносу та приготування модифікованих бітумних емульсій;
БМПП	бітум, модифікований полімерами з підвищеними

	фізико-технічними характеристиками;
БНД	бітум нафтовий дорожній;
БНД-А	бітум, модифікований адгезійною добавкою;
ВКІФ	вугляк кумарон-інденова фракція;
ВМС	високомолекулярні сполуки;
ГЗН	гудрон західноукраїнських нафт;
ГОСТ	державний стандарт;
ГМА	гліцидилметакрилат (2,3-епоксипропіл метакрилат);
ДАК	2,2'-Азобіс (2-метилпропіонітрил);
ДСТУ	державний стандарт України;
ДТА	диференційно-термічний аналіз;
ЕД-24	марка епоксидної смоли;
ЕСМ	експериментально-статистична модель;
ЗЕСО	залишковий екстракт селективного очищення;
ІП	індекс пенетрації;
ІЧ	інфрачервоні спектри/дослідження;
КВО	кратність витрати оксиданту;
КІС	кумарон-інденова смола;
КІМ	кумарон-інденовий модифікатор;
КІМ-А	кумарон-інденовий модифікатор з азотовмісною групою;
КІМ-Е	кумарон-інденовий модифікатор з епоксидними групами;
КІМ-К	кумарон-інденовий модифікатор з карбоксильними групами;
КІМ-М	кумарон-інденовий модифікатор з метакрилатними фрагментами;
КІФ	кумарон-інденова фракція (кумарон-інденвмісна сировина);
ЛФКВС	легка фракція кам'яновугільної смоли;
МАК	метакрилова кислота (2-метилпро-2-єнова кислота);
ММА	метилметакрилат (метил-2-метилпроп-2-єноат);
НГ	метод низькотемпературної газифікації вугілля;
НД	нормативний документ;

О	оливи;
ОЗ	метод оксидаційного знесірчення вугілля;
ОМВ	органічна маса (матриця) вугілля;
ПАР	поверхнево-активні речовини;
ПЕК	залишок від фракціонування кам'яновугільної смоли;
ППС	паро-повітряна суміш;
С	смоли;
СМ	смола розкладу органічної маси вугілля;
СОУ	стандарт організації України;
ТОВ	товариство з обмеженою відповідальністю;
ШКІФ	широка кумарон-інденова фракція.

Умовні позначення та символи

A^d	зольність вугілля, % мас.;
A_{-15}	показник низькотемпературної адгезії бітуму;
A_{+}	покращення адгезійних характеристик бітуму, %;
$AlCl_3$	хлорид алюмінію;
Cat.	каталізатор;
ε_i	середня відносна похибка апроксимації;
$E_{\text{еф.}}$	енергія активації;
F_i	критерій Фішера;
F_{f_i}	критерій статистики;
H_2SO_4	сульфатна кислота;
$k_{\text{еф.}}$	ефективна константа швидкості реакцій;
M_n	молекулярна маса;
n_D^{20}	показник заломлення;
$P_{\text{надл.}}$	надлишковий тиск;
Re_m	модифікований критерій Рейнольдса
S_t^d	вміст загальної сірки у вугіллі, % мас.;
S_p^d	вміст піритної сірки у вугіллі, % мас.;

S_o^d	вміст органічної сірки у вугіллі, % мас.;
$S_{SO_4}^d$	вміст сульфатної сірки у вугіллі, % мас.;
$t_{\text{відгонки}}$	температура відгонки;
$t_{\text{кипіння}}$	температура кипіння;
$t_{\text{розм.}}$	температура розм'якшення бітуму, модифікатора;
$TiCl_4$	тетрахлорид титану;
V^{daf}	вихід летких речовин вугілля, % мас.;
W^a	вміст вологи у вугіллі, % мас.;
W	водонасичення зразка асфальтобетону;
Y_{ij}^{per}	функція відклику;
$[O]_{\text{акт.}}$	активний кисень;
Дз	дозатор;
Є	ємність;
Зм	змішувач;
К	ректифікаційна колона;
Кл	класифікатор;
Кр	компресор;
Ку	котел-утилізатор;
КХ	конденсатор-холодильник;
мм.рт.ст.	міліметри ртутного стовпа;
м.ч.	масова частка;
Н	насос;
п.ч.	початок кипіння;
Р	реактор;
Рб	рибойлер;
Т	теплообмінник;
Тп	топка, трубчата піч;
Ф	фільтр;
фр.	фракція;

х.ч.	хімічно чиста речовина;
ч.д.а.	чиста для аналізу речовина;
Δt	інтервал пластичності, °С;
τ	тривалість (час), хв/сек;
ν	валентні коливання;
$X_{\text{КИМс}}$	вихід кумарон-інденового модифікатора на сировину, % мас.;
$X_{\text{КИМк}}$	вихід кумарон-інденового модифікатора на смолоутворюючі компоненти (стирен, кумарон, інден), % мас.;
$X_{\text{КИМ-Ес}}$	вихід кумарон-інденового модифікатора з епоксидними групами на сировину, % мас.;
$X_{\text{КИМ-Ек}}$	вихід кумарон-інденового модифікатора з епоксидними групами на смолоутворюючі компоненти (стирен, кумарон, інден, ГМА), % мас.;
$X_{\text{КИМ-Кс}}$	вихід кумарон-інденового модифікатора з карбоксильними групами на сировину, % мас.;
$X_{\text{КИМ-Кк}}$	вихід кумарон-інденового модифікатора з карбоксильними групами на смолоутворюючі компоненти (стирен, кумарон, інден, МАК), % мас.;
$X_{\text{КИМ-Мс}}$	вихід кумарон-інденового модифікатора з метакрилатними фрагментами на сировину, % мас.;
$X_{\text{КИМ-Мк}}$	вихід кумарон-інденового модифікатора з метакрилатними фрагментами на смолоутворюючі компоненти (стирен, кумарон, інден, ММА), % мас.;
$X_{\text{КИМ-Ас}}$	вихід кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною групою на сировину, % мас.;
$X_{\text{КИМ-Ак}}$	вихід кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною групою на смолоутворюючі компоненти (стирен, кумарон, інден, карбазол), % мас.;
$X_{\text{СМ}}$	вихід смоли (пластифікуючого додатку), % мас..

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

На сьогодні у світі і, особливо, в Україні, переважна більшість автомобільних доріг будується на основі асфальтобетонного покриття. В складі останнього є в'язуча речовина (бітум дорожній), яка виконує дві основні функції: перша – зв'язує частинки мінерального матеріалу (щебню) і утримує їх разом під час експлуатації; друга – ізолює ці частинки від контакту з водою. Основною проблемою, яка перешкоджає (інколи унеможлиблює) ефективному забезпеченню вищеприведеного, є те, що необхідні експлуатаційні характеристики дорожнього бітуму часто є кардинально різними за своєю суттю, протирічають одна одній. Тому дорожнього бітуму, отриманого існуючими методами, який би одночасно задовольняв всі експлуатаційні та технічні вимоги, встановлені нормативними документами для його використання в будівництві і/чи ремонті автомобільних доріг, імовірно, не існує. На даний час в дорожній галузі переважно використовують модифіковані в'язучі. Вони, порівняно зі «звичайними» бітумами, характеризуються покращеними адгезійними, еластичними, термопластичними й іншими експлуатаційними показниками. Найсуттєвішими недоліками додатків до дорожніх бітумів є обмеженість сировини для виробництва модифікаторів і їх висока вартість. У зв'язку з цим постійно ведуться наукові і науково-практичні роботи, метою яких є пошук доступних і відносно дешевих типів сировини для виробництва модифікаторів дорожніх бітумів, а також розроблення нових недорогих методів виробництва цих додатків. На даний час для розширення спектру модифікаторів дорожніх бітумів альтернативними, відносно дешевими і доступними джерелами сировини є: відпади життєдіяльності людей; некондиційні продукти різних галузей промисловості; низькоякісні корисні копалини. Така тенденція забезпечує не тільки отримання відносно дешевих додатків до бітумів, але сприяє сталому розвитку циркуляційної економіки, валоризації відходів та зменшенню вуглецевого сліду. Серед вищевказаного переліку альтернативної сировини для

одержання бітумних модифікаторів особливої уваги заслуговують нецільові (побічні) рідкі продукти коксування вугілля і низькоякісне сірчисте й високосірчисте вугілля. У наукових і науково-практичних джерелах інформації дані щодо можливого їх використання для створення додатків до дорожніх бітумів або зовсім відсутні, або наведені в кількості, яка недостатня для їх вичерпної оцінки.

Таким чином дослідження, спрямовані на створення (розроблення) нових додатків до дорожніх бітумів на основі нецільових продуктів переробки вугілля, в тому числі низькоякісного, на даний час є особливо актуальними, оскільки в кінцевому результаті спрямовані на вирішення ряду важливих проблем, а саме: забезпеченню дорожньої галузі якісними в'язучими матеріалами (бітумами), сталому розвитку вугільної галузі та непаливному застосуванню горючих копалин чи продуктів їх переробки (зменшенню вуглецевого сліду).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка», а саме: «Розроблення основ процесів переробки горючих копалин, мономерів, смол, в'язучих і поверхнево-активних речовин з вуглеводневої сировини». Окремі частини досліджень виконано в межах держбюджетних науково-дослідних робіт «Розроблення основ технології одержання дорожніх бітумів та бітумних емульсій, модифікованих полімеризаційними та конденсаційними смолами» (№ держреєстрації 0115U000425), «Дорожні бітуми та бітумні емульсії, модифіковані полімерами та смолами, одержаними з побічних продуктів переробки вугілля» (№ держреєстрації 0117U004451), «Розробка «зелених» технологій використання низькометаморфізованих горючих копалин України» (№ держреєстрації 0124U000516), а також у межах науково-дослідної роботи із Державним агентством відновлення та розвитку інфраструктури України «Виконати моніторинг якості бітумів, що застосовуються в дорожньому господарстві України, та провести дослідження

нових модифікуючих добавок для дорожніх бітумів та асфальтобетонів» (№ держреєстрації 0121U112854).

Мета і завдання дослідження

Метою дисертаційної роботи є розроблення основ технологій одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля, зокрема, з кумарон-інденвмісних фракцій летких продуктів коксування вугілля і смоли низькотемпературної газифікації високосірчистих твердих горючих копалин.

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити наступні основні завдання:

- вибрати найбільш перспективні види сировини для отримання модифікуючих і пластифікуючого додатків до дорожніх бітумів;
- вивчити основні закономірності одержання (вибір умов, тип каталізатора, вплив чинників тощо) кумарон-інденових модифікаторів дорожніх бітумів з кумарон-інденвмісних фракцій, вилучених із нецільових рідких продуктів коксування вугілля;
- дослідити властивості отриманих модифікаторів з позиції їхнього впливу на характеристики дорожнього бітуму; отримати різнотипні за характером дії добавки до дорожніх бітумів;
- здійснити математичну обробку даних, отриманих під час вивчення процесів одержання кумарон-інденових модифікаторів та встановити оптимальні умови;
- в оптимальних умовах синтезувати кумарон-інденові добавки; промодифікувати ними бітуми; отримати зразки асфальтобетону з використанням модифікованого бітуму, проаналізувати їх характеристики;
- вивчити основні закономірності низькотемпературної газифікації низькоякісного високосірчистого вугілля як способу одержання пластифікуючого додатка до дорожніх бітумів; дослідити характеристики отриманого пластифікуючого додатка і встановити його вплив на експлуатаційні

показники дорожнього бітуму, зокрема, в поєднанні з кумарон-інденовими модифікаторами;

- розробити технологічні аспекти процесів виробництва додатків і модифікування ними бітумів, зокрема, здійснено оцінку економічної доцільності пропонованих технологій;
- провести випробування процесів виробництва додатків і модифікування ними бітумів; створити нормативно-технічну документацію для їх дослідно-промислового впровадження.

Об'єкт дослідження

Об'єктом дослідження є процеси виробництва додатків до дорожніх бітумів і модифікованих бітумів.

Предмет дослідження

Предметом дослідження є технології одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів.

Методи дослідження

Фракційний склад кумарон-інденової сировини визначали за стандартною методикою на апараті АРН-2, для її якісного та кількісного аналізу використовували проявну газо-адсорбційну хроматографію (хроматограф – «Хроматек-кристал 5000.2»). Інфрачервоні спектри зразків вихідного і модифікованого бітуму, а також кумарон-інденових модифікаторів реєстрували на інтерференційному Фур'є-спектрофотометрі «Thermo scientific Nicolet iS10». Диференційно-термічний аналіз досліджуваних речовин проводили на дериватографі Q – 1500 D системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey.

Синтез кумарон-інденового модифікатора та кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою здійснювали методом йонної (ко)олігомеризації. Синтез кумарон-інденового модифікатора з додатковими

кисневмісними функційними групами здійснювали методом радикальної (ко)олігомеризації. Пластифікуючий додаток одержували низькотемпературною частковою газифікацією високосірчастого низькометаморфізованого вугілля паро-повітряною сумішшю (метод низькотемпературної газифікації чи оксидаційного знесірчення).

Визначення якісних характеристик зразків модифікуючих та пластифікуючих додатків, сировини для їх одержання, вихідних та модифікованих дорожніх бітумів, а також асфальтобетонів здійснювали згідно стандартних методик, наведених у відповідних нормативних документах. Для моделювання впливу на бітуми умов експлуатації дорожніх покриттів у зимовий період використовували розроблену методику визначення низькотемпературних властивостей дорожніх бітумів.

Наукова новизна отриманих результатів

Внаслідок системних і комплексних досліджень процесів одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля вперше одержано такі наукові результати:

- встановлено, що кумарон-інденові (ко)олігомери є ефективними додатками до дорожніх нафтових бітумів, які, змінюючи склад, структуру і властивості бітуму, позитивно впливають на його експлуатаційні характеристики, зокрема, на температуру розм'якшення, зчеплюваність з поверхнею скла і зчеплюваність з поверхнею щебеню.

- доведено, що характер впливу кумарон-інденових додатків на експлуатаційні характеристики дорожніх бітумів залежить від температури розм'якшення додатків і типу та кількості в їх структурі функційних груп. Для підвищення температури переходу бітумів з твердо-пластичного в пластично-рідкий стан необхідно використовувати кумарон-інденові добавки з максимальним значенням показника температури розм'якшення (понад 130 °C); для покращення адгезійних характеристик бітумів в структуру кумарон-

інденових модифікаторів необхідно вводити додаткові кисне- чи азотовмісні функційні групи;

- вивчено основні закономірності одержання кумарон-інденових додатків до дорожніх бітумів з нецільових рідких продуктів коксування вугілля. Синтез необхідно проводити із використанням кумарон-інденвмісних фракцій з відносно вузькими температурними межами википання (наближено 140-190 °С) за присутності, як каталізатора, TiCl_4 . Вихід і характеристики кумарон-інденових додатків можна змінювати глибиною відділення непрореагованої сировини від продуктів синтезу;

- встановлено, що кумарон-інденовий додаток у комплексі з пластифікатором, окрім зміни експлуатаційних характеристик, забезпечує зміну структурно-групового складу дорожнього бітуму. Після модифікування бітум переходить зі структури гелю у структуру золь-гель, яка є оптимальною для дорожніх нафтових бітумів. При цьому дорожній бітум, модифікований кумарон-інденовим додатком у присутності пластифікатора, характеризується більшою теплостійкістю порівняно з немодифікованим бітумом;

- доведено, що серед отриманих кумарон-інденових додатків найбільш ефективним для покращення адгезійних властивостей дорожнього бітуму є кумарон-інден-карбазольний додаток (з азотовмісною групою, отриманий з використанням карбазолу);

- вивчено кінетичні закономірності процесів одержання кумарон-інденового і кумарон-інден-карбазольного модифікаторів. Встановлено, що за вибраних умов синтезу значення ефективної енергії активації ($E_{\text{еф.}}$) для кумарон-інденового модифікатора становить 24700 Дж/моль, а для кумарон-інден-карбазольного модифікатора $E_{\text{еф.}} = 21200$ Дж/моль. Ці значення цілком корелюються з енергією активацій катіонної (ко)лігомеризації, яка, як правило, не перевищує 85000 Дж/моль;

- вивчено основні закономірності низькотемпературної газифікації низькоякісного високосірчистого бурого вугілля як способу одержання

пластифікуючого додатка до дорожніх бітумів і доведено, що за кратності витрати оксиданту – $2,4 \text{ м}^3/(\text{год} \cdot \text{кг})$, вмісту водяної пари в оксиданті – 70 % об., температурі – $425 \text{ }^\circ\text{C}$ і тривалості – 15 хв можна отримати продукт (смолу розкладу органічної частини вугілля), який є ефективним пластифікатором дорожніх бітумів.

Практичне значення отриманих результатів

Розроблено основи технологій одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля. На основі проведених досліджень і створених математичних залежностей знайдено оптимальні значення основних технологічних параметрів процесів виробництва кумарон-інденових модифікаторів термопластичного і адгезійного характерів.

Встановлено, що найбільш дієвим адгезійним додатком є кумарон-інден-карбазольний. Його використання забезпечило таке покращення адгезійних показників досліджуваного дорожнього бітуму: 117,9 % для показника адгезії до скла і 100,0 % для показника адгезії до щебеню.

Розроблено математичні залежності функцій відклику від чинників керування процесами одержання кумарон-інденового і кумарон-інден-карбазольного модифікаторів, на основі яких встановлено оптимальні умови цих процесів. Для кумарон-інденового модифікатора: кількість каталізатора (TiCl_4) в реакційному середовищі – 3,3 % мас. на сировину; температура – $37 \text{ }^\circ\text{C}$; тривалість – 40 хв. Для кумарон-інден-карбазольного модифікатора: вміст карбазолу в сировині – 19,50 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини; кількість каталізатора (TiCl_4) в реакційному середовищі – 8,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини; температура – $115 \text{ }^\circ\text{C}$; тривалість – 46 хв.

У встановлених близьких до оптимальних умовах процесу низькотемпературної газифікації низькоякісного високосірчастого бурого вугілля можна отримати пластифікуючий додаток, який за своїми характеристиками та впливом на експлуатаційні показники дорожнього бітуму

не поступається промисловим пластифікаторам дорожніх в'язучих, а за вартістю є суттєво дешевшим за них.

У встановлених оптимальних умовах процесів одержання додатків можна з кумарон-інденвмісних фракцій, вилучених із нецільових рідких продуктів коксування вугілля, а також з рідких продуктів процесу низькотемпературної газифікації бурого вугілля, отримати:

- кумарон-інденовий додаток і пластифікатор, вплив яких на характеристики дорожнього бітуму, зокрема, на показник температури розм'якшення дозволяє виконати вимоги ДСТУ Б В.2.7-135:2007;
- кумарон-інденовий додаток з азотовмісною функційною групою, вплив якого на характеристики дорожнього бітуму, зокрема, на показники зчеплюваності бітуму з поверхнею щебеню і скла дозволяє виконати вимоги СОУ 45.2-00018112-067:2011.

Використання нецільових продуктів переробки вугілля як доступної і відносно дешевої сировини для створення додатків до дорожніх бітумів відповідає основним засадам циркуляційної економіки і концепції сталого розвитку, зокрема, ефективному використанню наявних ресурсів з метою задоволення потреб дорожньої галузі якісними матеріалами, отриманими в нафто- й вуглепереробній галузях.

Практична реалізація запропонованих технологій полягає у виготовленні дослідних партій кумарон-інденового і кумарон-інден-карбазольного модифікаторів дорожніх бітумів, а також пластифікуючого додатка до дорожніх бітумів у ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)» (м. Харків) та їх випробуванні у ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС» (Львівська обл., с. Горішній).

Проведені випробування перелічених продуктів підтвердили можливість отримання з їх використанням модифікованого бітуму, який за своїми характеристиками, зокрема, за показником температури розм'якшення відповідає марці БМПА 70/100-55 згідно з ДСТУ 9116:2021 і модифікованого

бітуму, який за своїми характеристиками, зокрема, за показниками зчеплюваності з поверхнею мінеральних матеріалів відповідає марці БНД-А 70/100 згідно з СОУ 45.2-00018112-067:2011.

Розроблено технічні умови на продукти, а саме: ТУ У 20.1-02071010-187:2024 «Кумарон-інденовий термопластичний модифікатор дорожніх бітумів на основі хімічних продуктів коксування вугілля. Дослідна партія. Технічні умови»; ТУ У 20.1-02071010-186:2024 «Кумарон-інден-карбазольна адгезійна добавка до дорожніх бітумів на основі хімічних продуктів коксування вугілля. Дослідна партія. Технічні умови»; ТУ У 19.1-02071010-185:2024 «Пластифікуючий додаток до дорожніх бітумів на основі високосірчистого вугілля. Дослідна партія. Технічні умови».

Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» і кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Особистий внесок здобувача

Особистий внесок здобувача полягає в загальній постановці проблеми та обґрунтуванні мети, визначенні об'єктів і завдань досліджень; створенні й опрацюванні методик експериментів та аналізів; плануванні, частковому виконанні та узагальненні результатів експериментальних досліджень; проведенні аналізів одержаних результатів; визначенні та обґрунтуванні напрямків практичної реалізації результатів досліджень; формулюванні основних висновків. Внесок автора у вирішення завдань, що виносяться на захист, є основним.

Дослідження проводились у співавторстві з науковцями, що зазначені в публікаціях, які стосуються дисертації, а їх результати на різних етапах виконання роботи обговорювалися з науковим консультантом – д.т.н., проф. С.В. Пиш'євим.

Апробація матеріалів дисертації

Головні положення дисертаційної роботи доповідалися та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних конференцій, основними з яких є: дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, Україна, 2016 р.); VI міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хімотології» (Волосянка, Україна, 2017 р.); 6th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials (Batumi, Georgia, 2019); II міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів» (Львів, Україна, 2019 р.); X міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості» (Львів, Україна, 2020 р.); IV міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин» (Харків, Україна, 2021 р.); 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) (Odesa, Ukraine, 2021); XI міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості» (Львів, Україна, 2022 р.); V міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин» (Харків, Україна, 2022 р.).

Публікації

Основний зміст дисертаційної роботи висвітлено у 39 наукових працях, в т.ч.: 1 розділ монографії; 6 статей у наукових фахових виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science; 8 статей у наукових періодичних виданнях інших держав, які включено до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science; 8 статей у наукових фахових виданнях України; 5 патентів на корисну модель, 11 тез доповідей та матеріалів конференцій.

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури (226 найменувань) та 9 додатків.

Загальний обсяг дисертації – 452 сторінки. Основний текст дисертації містить 128 таблиць та 103 рисунки.

РОЗДІЛ 1. ДОРОЖНІ БІТУМИ ТА ДОДАТКИ ДО НИХ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Перший розділ дисертаційної роботи присвячений аналізу наукових і науково-технічних джерел інформації у сфері дорожніх нафтових бітумів та додатків до них. Розглянуто, що саме являють собою дорожні в'язучі (методи одержання, склад, властивості, застосування), проаналізовано проблеми якості бітумів, що ускладнюють їх застосування в дорожньому будівництві, а також існуючі і перспективні способи вирішення вищезгаданих проблем.

1.1. Дорожні нафтові бітуми

В дорожньому будівництві використовується дуже багато різних технологій і матеріалів. Тому, перш за все, проведено аналіз ролі і місця дорожнього нафтового бітуму у будівництві автомобільних шляхів.

1.1.1. Роль і місце нафтових бітумів у дорожньому будівництві. За конструкцією влаштування верхніх шарів автомобільні дороги, на даний час, поділяються на два основних типи (**Firoz, 2019; Nikolaides, 2017; O'Flaherty, 2015; Robert, 2000; Солодкий, 2020;**):

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

Асфальтобетон (асфальт) – це суміш кам'яних матеріалів (щебеню), дорожнього бітуму і різного роду додатків-модифікаторів. Щебінь виконує роль основи, заповнювача, а бітум – в'язучого матеріалу. Якщо використовують в'язкий бітум, то отриманий асфальт називається гарячим; якщо в'язучий рідкий, то асфальт — холодний. І в першому, і в другому випадку асфальтобетон готують за підвищених температур в інтервалі 130-180 °С. Але температура укладання холодного асфальту значно нижча, приблизно, 30 °С.

Цементобетон (бетон) – це суміш заповнювачів і в'язучого. Проте, на відміну від асфальтобетону, у цементобетоні в'язучим є цемент. До нього додають різного роду добавки (основні з яких пластифікуючі і повітрівтягуючі) для забезпечення необхідної пластичності, рухливості, міцності на вигин, вільного розширення частинок води при замерзанні тощо.

Автомобільні дороги обох типів володіють рядом переваг і недоліків, які пов'язані з тривалістю експлуатації, складністю і витратами на будівництво й обслуговування, наявними ресурсами сировини тощо.

Проте, згідно статистики (**Заповнювачі. 1, 2020; Нові, 2020; Переваги, 2017**), у світі і, особливо, в Україні, переважна більшість автомобільних доріг збудована і будується в даний час на основі асфальтобетонного покриття. Так, наприклад, в США при будівництві основних автомагістралей співвідношення технологій бетон:асфальт становить 50:50; в країнах Європейського Союзу асфальтобетонні дороги займають 70 % від загальної кількості; в Україні їх частка становить 95-98 % і тільки 2-5 % припадає на цементобетонні технології. З іншої сторони в 2020 році Державне агентство автомобільних доріг України (зараз – Державне агентство відновлення та розвитку інфраструктури України) затвердило «Програму розвитку цементобетонних доріг в Україні» (**Заповнювачі. 2, 2020; Урядовий, 2020**), яка передбачає збільшення їх частки до 30 % до 2040 року. Проте, зрозуміло, що, починаючи з 2022 року, виконання цієї програми практично зупинилось і можна спрогнозувати, що, навіть, після закінчення війни, ситуація суттєво не зміниться.

Підсумовуючи сказане вище, можна стверджувати, що бітум, який є в'язучим матеріалом в асфальтобетоні, зараз і в найближчому майбутньому буде достатньо затребуваним будівельним матеріалом. При цьому, з огляду на постійне збільшення кількості транспортних засобів і розбудову мереж автомобільних доріг, його споживання залишатиметься на стабільно високому рівні. На рис. 1.1-1.4 наведена структура виробництва, споживання, імпорту й експорту дорожнього нафтового бітуму у світі, в цілому, і Україні, зокрема (**IBEF, 2022; Tilasto, 2024; UNdata, 2024**).

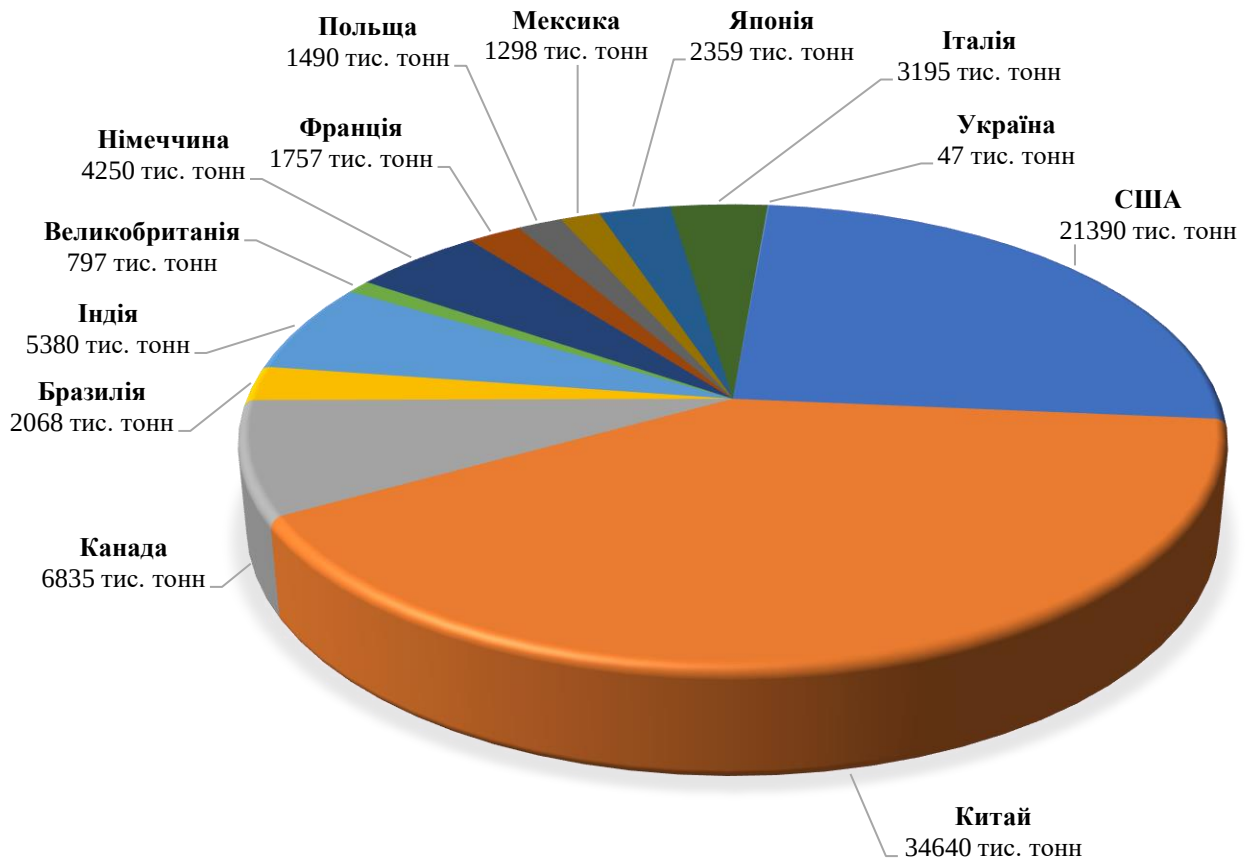


Рис. 1.1. Середнє виробництво дорожнього нафтового бітуму в країнах світу за 2021-2023 роки

Як видно з рис. 1.1, виробництво дорожнього нафтового бітуму вимірюється сотнями тисяч і мільйонами тонн в рік, що підтверджує його важливість як будівельного матеріалу в дорожній галузі. Основна кількість виробленого у світі бітуму припадає на країни з найбільш розвиненою промисловістю та/або країни, які володіють значними запасами нафти: США, Китай, Мексика, Індія, Японія, Німеччина тощо.

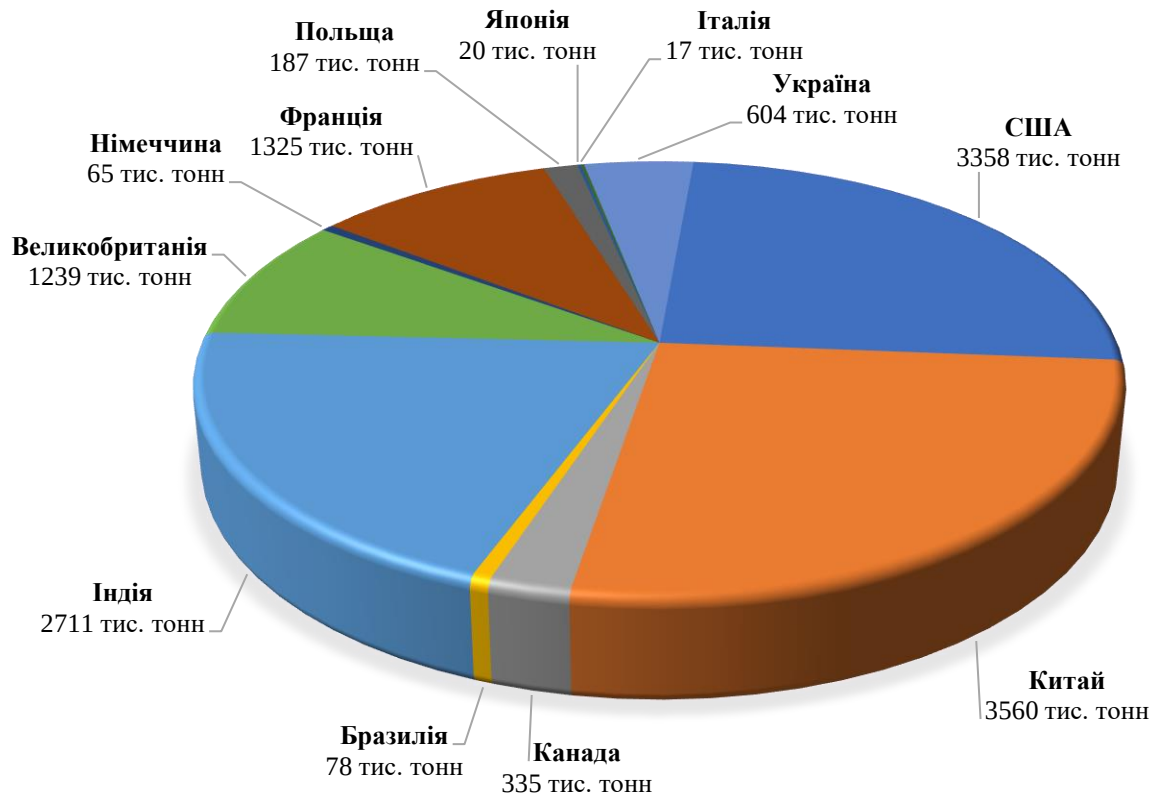


Рис. 1.2. Середнє значення імпорту дорожнього нафтового бітуму країнами світу за 2021-2023 роки

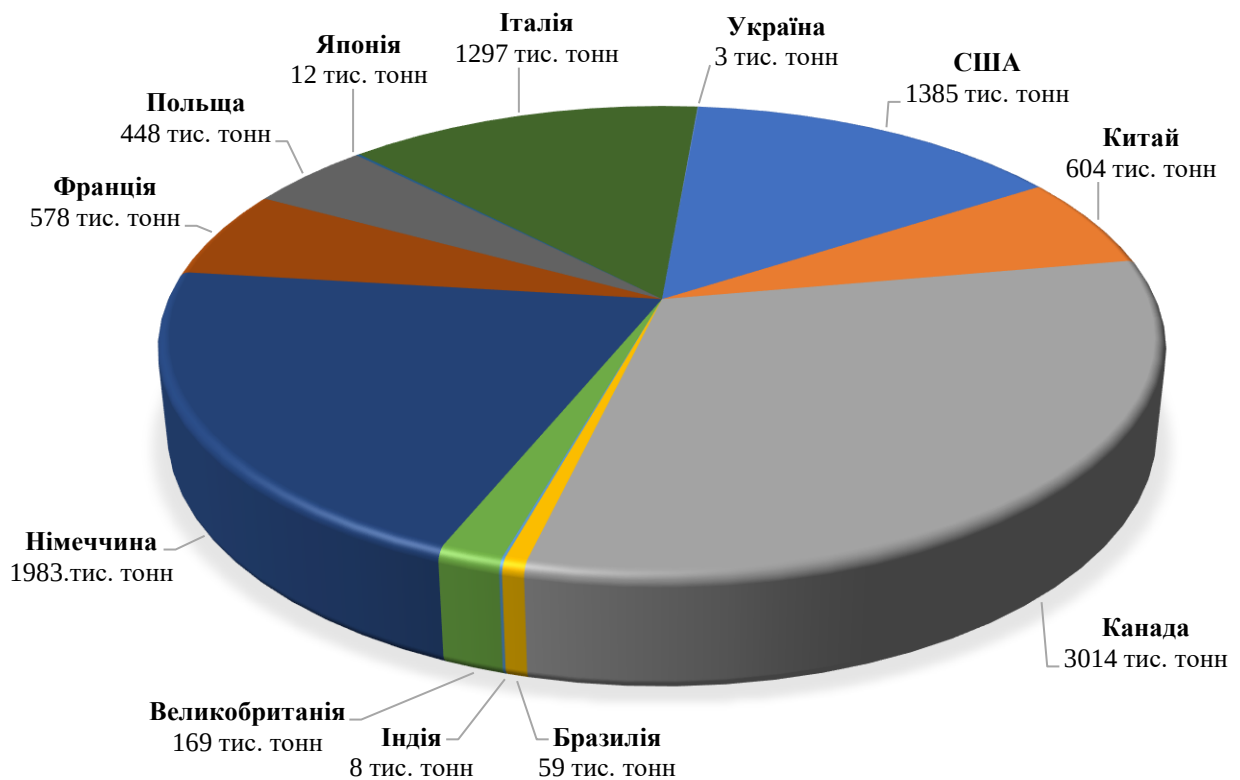


Рис. 1.3. Середнє значення експорту дорожнього нафтового бітуму країнами світу за 2021-2023 роки

Щодо імпорту й експорту дорожнього бітуму (рис. 1.2, 1.3), то зрозуміло, що найоптимальнішим варіантом є той, коли країна власним виробництвом здатна забезпечити свої потреби. Наприклад, як у випадку Японії, Італії чи Німеччини. На жаль, цього неможна сказати про Україну: з рис. 1.1-1.3 видно, що за останні кілька років в Україні виробляється близько 50 тис. тонн дорожнього бітуму щорічно. При цьому ми імпортуємо приблизно 600 тис. тонн/рік бітуму і практично не експортуємо його.

Слід звернути увагу на те, що статистика споживання дорожнього в'язучого в Україні неоднозначна (рис. 1.4) (IBEF, 2022; Tilasto, 2024; UNdata, 2024; Галкін, 2021).

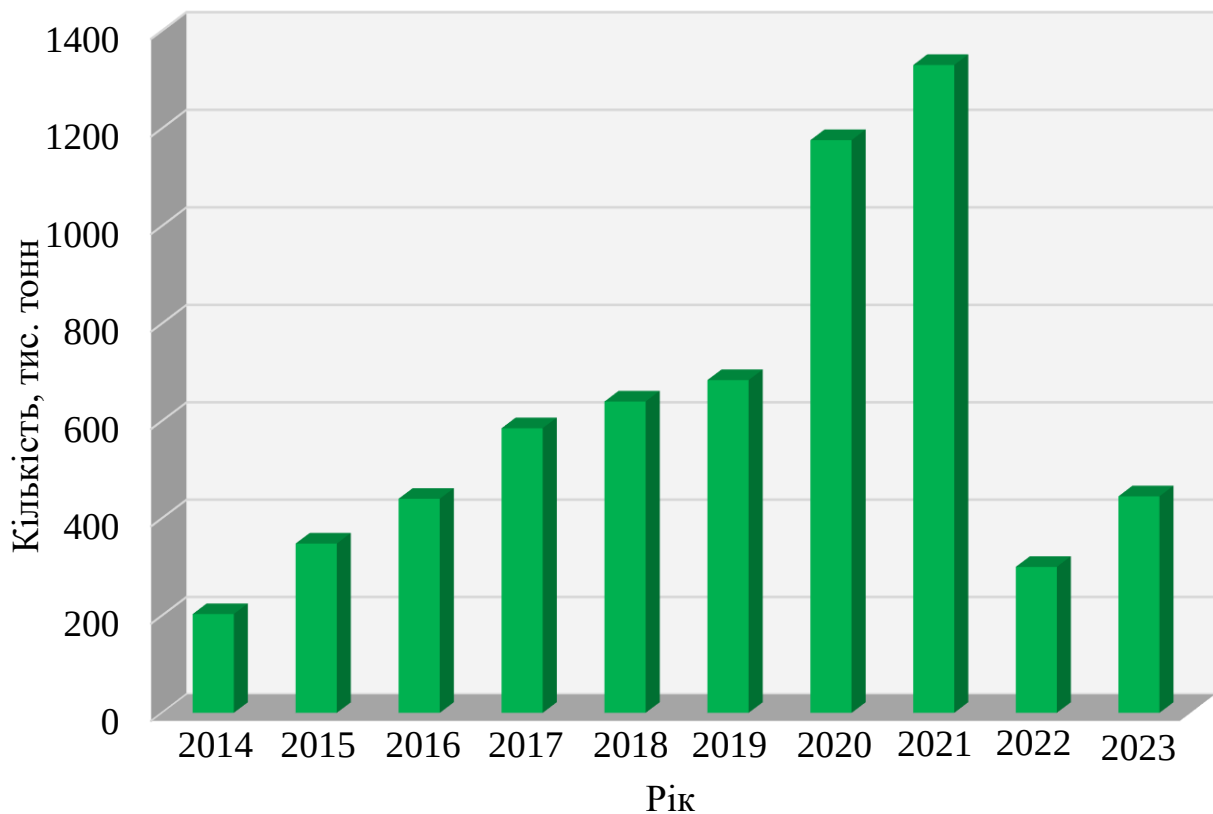


Рис. 1.4. Статистика споживання дорожнього нафтового бітуму в Україні

З рис. 1.4 видно, що до 2022 року споживання бітуму постійно і стрімко зростало. Це було пов'язано з активним будівництвом нових автомобільних доріг і ремонтом існуючих, першочергово, у рамках програми Президента України – «Велике будівництво», яка розпочалась у 2022 році. Проте, після початку, у 2022 році, війни практично всі державні витрати зосередились на

оборонній галузі, що призвело до призупинення розвитку дорожньої галузі і, відповідно, до зменшення споживання бітуму. З іншого боку можна спрогнозувати, що після закінчення війни і навіть під час неї необхідно відновлювати і ремонтувати зруйновану мережу автомобільних доріг. А це вимагатиме і забезпечить певне стабільне постачання і споживання дорожнього бітуму в нашій країні.

1.1.2. Методи виробництва дорожніх нафтових бітумів. На даний час для виробництва нафтового бітуму, зокрема дорожнього, використовують декілька фізичних і фізико-хімічних методів. Нижче коротко наведена їх характеристика (Hsu, 2019; Hunter, 2015; Johan, 2013; Krzysztof, 2017; Speight, 2001; Speight, 2006; The bitumen industry, 2015; Singh, 1997; William, 2020; Топільницький, 2020).

Ректифікація. Це – фізичний метод, основою якого є розділення нафтової сировини на фракції послідовно у атмосферних і вакуумних ректифікаційних колонах. Отримана найважча фракція може застосовуватися як бітум. Такий в'язучий називається «дистиляційними» або «залишковими». Для виробництва дистиляційних бітумів у сировині повинно бути достатньо багато асфальто-смолистих речовин і мало парафінів. Під таку характеристику підпадають, наприклад, сирі нафти окремих родовищ, крекінг-залишки, екстракти селективного очищення оливних фракцій, асфальти деасфальтизації гудронів.

Осадження. В процесі деасфальтизації гудрону одним з продуктів є асфальт. Його основу складають асфальто-смолисті речовини. В окремих випадках асфальти деасфальтизації індивідуально або в суміші з, наприклад, екстрактами селективною очищення залишкових оливних фракцій за якісними характеристиками можна класифікувати як бітуми. Отримані таким методом в'язучі називаються «осадженими». Їх виробляють в невеликих кількостях, що пов'язано з вимогами до якості сировини.

Окиснення. Це фізико-хімічний метод, на першій стадії якого, наприклад, ректифікацією, крекінгом чи десфальтизацією отримують різного роду нафтові залишки (гудрони, крекінг-залишки, асфальти тощо). Далі їх окиснюють киснем повітря за підвищених температур. Як наслідок отримується бітум, який називається «**окисненим**». Характеристики отриманого в'язучого сильно залежить від характеристик сировини. Так, найкращі бітуми отримують із залишків з високим вмістом нафтенно-ароматичних сполук з багатьма кільцями. При окисненні надто ароматизованої сировини утворюється надмірна кількість асфальтенів і карбенів, внаслідок чого бітум є крихким. Вміст сірковмісних компонентів у сировині покращує якість окиснених в'язучих. Суттєвою перевагою методу окиснення є можливість регулювати характеристики бітуму зміною технологічних параметрів процесу, основними з яких є температура, тривалість, тиск і питома витрата кисню. Залежно від характеристик сировини і бажаної якості бітуму окиснення нафтових залишків здійснюють при температурі 220-300 °C, витраті повітря 50-400 м³/т сировини, тиску 0,3-0,8 МПа і тривалості 10-15 год.

Слід зауважити, що на даний час окиснення – основний метод виробництва бітумів в Україні, тому надалі для експериментальних досліджень використовували саме цей тип в'язуого.

Компаундування. Цей фізичний метод передбачає змішування бітумних компонентів у строго визначених кількостях. В результаті отримують в'язучий необхідної якості. Бітумними компонентами можуть бути окиснені бітуми, залишкові бітуми, гудрони, оливні фракції, крекінг-залишки, асфальти деасфальтизації та ін. Кількість компонентів у суміші визначається їх якісними характеристиками і якістю бітуму, який необхідно отримати. З позиції технологічного здійснення до компаундування також можна віднести фізичне модифікування бітумів різного роду додатками.

Доцільно сказати, що описані методи не стосуються природного бітуму, який утворюється внаслідок впливу часу і природних факторів на нафтові

поклади. Даний тип бітуму відноситься до малотоннажного сировинного ресурсу.

1.1.3. Склад і структура дорожніх нафтових бітумів. Нафтовий бітум, у тому числі дорожній – це високов'язка речовина чорного кольору з характерним для нафтопродуктів запахом. Залежно від температури агрегатний стан бітуму змінюється від твердого до рідкого (проміжний стан - пластичний). Оскільки первинною сировиною для виробництва бітуму є нафта, то зрозуміло, що, незалежно від методу одержання – це продукт органічної основи. При цьому він характеризується високою температурою кипіння ($>450-500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Основними хімічними елементами з яких складається бітум є вуглець, водень, сірка, азот і кисень. В бітумі вони виражені аліфатичними вуглеводневими ланцюгами, нафтовими і ароматичними кільцями у склад яких, своєю чергою, входять різного роду функційні групи (першочергово, OH , $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{COOR}$, $-\text{COO}-$, $-\text{COOH}$).

Якісно-кількісний склад і структура бітуму визначається елементним та структурно-груповим аналізом.

Приблизний вміст окремих елементів у нафтовому бітумі, який напряду залежить від складу вихідної сировини, становить, % мас.: $\text{C} \rightarrow 80-88$; $\text{H} \rightarrow 8-15$; $\text{O} \rightarrow 2-7$; $\text{S} \rightarrow 1-5$; $\text{N} \rightarrow <1$, Va , Ni , Fe та інші метали $\rightarrow$ домішки (Daly, 2017; Hunter, 2015; Porto, 2022; Remišová, 2019; The bitumen industry, 2015; William, 2020; Johan, 2013; Krzysztof, 2017; Белятинський, 2017; Григоров, 2022).

Як видно, основа бітуму – це вуглець і водень. З їх кількісного співвідношення ($\text{C}:\text{H}$) можна зробити висновок про структуру бітуму: парафінова, нафтова чи ароматична.

Вищевказані індивідуальні хімічні елементи утворюють в бітумі надзвичайно багато різних за будовою молекул, кожна з яких володіє індивідуальним набором характеристик. Тому, з позиції фізико-хімічних властивостей бітуму, його елементний склад є недостатнім і мало інформативним. З огляду на це, всі сполуки нафтового бітуму ділять на кілька окремих груп. В основі цього поділу є їх різна розчинність в органічних

речовинах. Слід зазначити, що за алгоритмом дій і технічним виконанням сьогодні використовують різні методи групового аналізу. Тому кількісні результати щодо структурно-групового складу в'язучого можуть відрізнятися. Наприклад, метод Маркуссона передбачає класифікацію складових нафтового бітуму на мальтени (оливи і смоли), асфальтени, асфальтогенові кислоти і їх ангідриди, карбени, карбоїди. Інші методи поділяють бітуми на «золь», «золь-гель» і «гель» структури, залежно від концентрації асфальтенів у в'язучому (Daly, 2017; Hunter, 2015; Porto, 2022; Remišová, 2019; The bitumen industry, 2015; William, 2020; Johan, 2013; Krzysztof, 2017; Бєлятинський, 2017; Григоров, 2022; Кіщинський, 2014).

Оливи – це жовто-коричневі в'язкі рідини. Вони є сумішшю висококиплячих вуглеводнів, які добре розчиняються у пропані, пентані, бензині й інших органічних розчинниках. Молекулярна маса олив, приблизно – 300-600 г/моль, густина $< 1000 \text{ кг/м}^3$. Оливи в бітумі є дисперсним середовищем, їх вміст у в'язучому – 40-60 % мас. Збільшення кількості олив зменшує твердість бітуму, «розріджує» в'язучий (зменшується температура розм'якшення), при цьому підвищується випаровуваність і текучість. На рис. 1.5 зображена структура імовірної молекули олив.

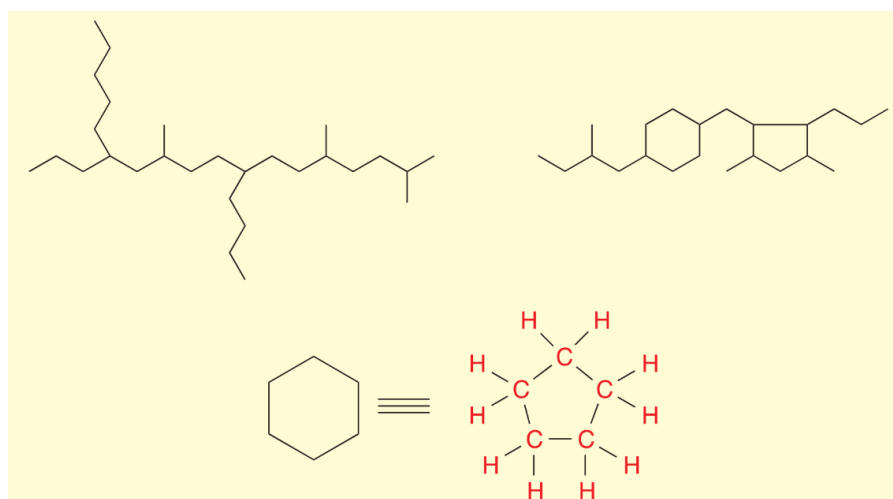


Рис. 1.5. Структура імовірної молекули олив

Смоли – це коричнево-чорні твердо-пластичні речовини. Вони є сумішшю високомолекулярних вуглеводнів, що містять гетероатоми. Смоли добре

розчиняються в бензолі, бензині і хлороформі. Їх молекулярна маса, приблизно – 600-1000 г/моль, густина – 950-1100 кг/м³. Вміст смол у в'язучому – 12-35 % мас. Вони є носіями адгезійної здатності бітуму, відповідають за його пластичність, розтяжність і, в певній мірі, за твердість. На рис. 1.6 зображена структура імовірної молекули смол.

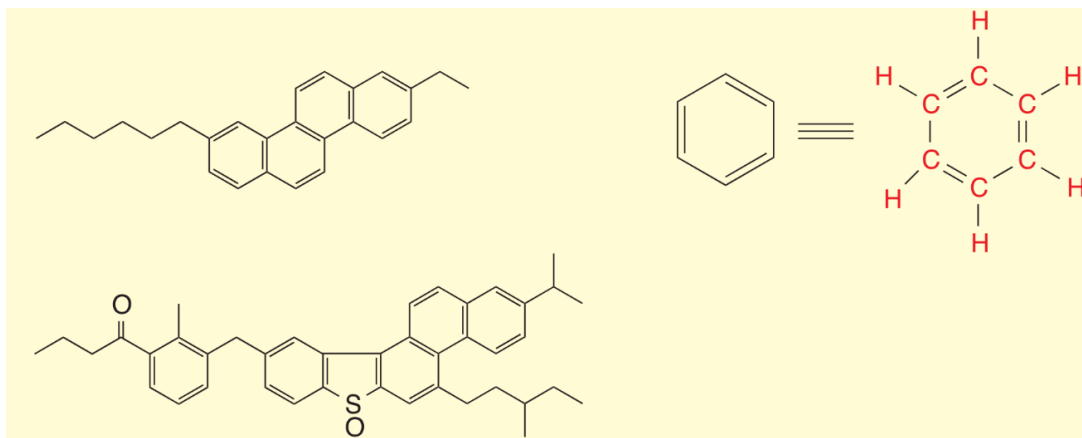


Рис. 1.6. Структура імовірної молекули смол

Асфальтени – це чорні тверді крихкі речовини. Вони є сумішшю гетероциклічних ароматичних вуглеводнів. Асфальтени добре розчиняються в бензолі, хлороформі і сірководні. Їх молекулярна маса, приблизно – 1000-5000 г/моль, густина ≥ 1100 кг/м³. Вміст асфальтенів у в'язучому – від 10 до 30 % мас., вони утворюються внаслідок конденсації смол. Асфальтени забезпечують структуру бітуму в оливному дисперсному середовищі; є носіями твердості в'язучого, його високої в'язкості, термостійкості. На рис. 1.7 зображена структура імовірної молекули асфальтенів.

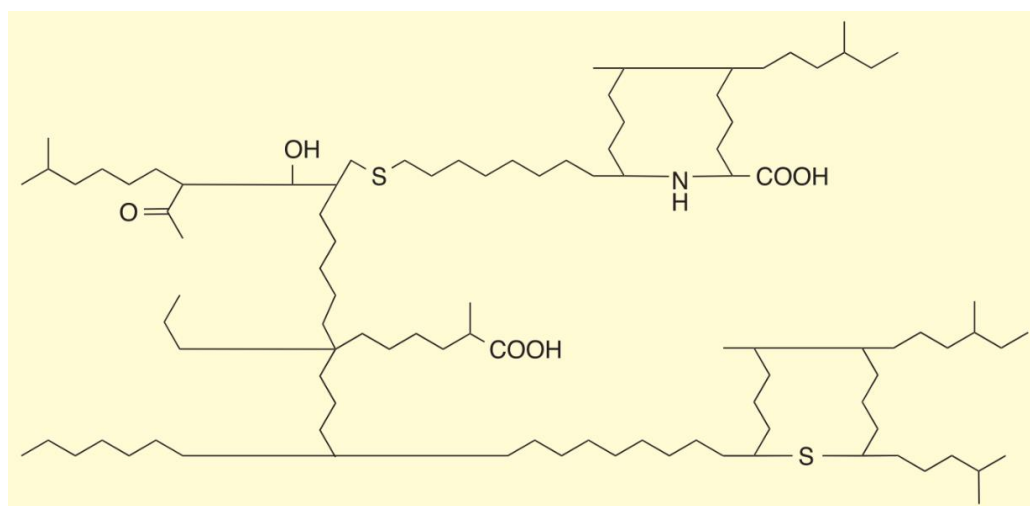


Рис. 1.7. Структура імовірної молекули асфальтенів

Асфальтогенові кислоти і їх ангідриди – це коричневі, густі, маслянисті, пластично-тверді речовини. Оскільки вони є продуктами окиснення, то у склад їх молекул завжди входить кисень. Асфальтогенові кислоти та їх ангідриди розчинні у хлороформі і спирті. Їх густина $> 1000 \text{ кг/м}^3$. За рахунок кисневмісних функційних груп ці компоненти бітуму серед усіх є найбільш поверхнево-активними; вони відповідають за адгезію в'язучого, стабілізують його колоїдну структуру.

Карбени і карбоїди – це висококонденсовані ароматичні гетероатомні продукти. Характеристиками і складом вони схожі до асфальтенів. Карбени розчинні у сірковуглеці, карбоїди – практично нерозчинні в органічних розчинниках.

Парафіни – це алканові вуглеводні, які за нормальних умов є твердими. Їх вміст у в'язучому може сягати 8,0 % мас. Переважно зосереджені у оливній частині бітуму. Вони є небажаними компонентами, оскільки зменшують розчинність і дисперсність асфальтенів в інших групах вуглеводнів, погіршують розтяжність, адгезію і температуру крихкості бітуму (особливо при вмісті $> 4,0 \text{ % мас.}$).

Якісно-кількісні характеристики бітуму залежать від методу його виробництва і характеристик сировини (нафти чи нафтових залишків). Регулюванням технологічних параметрів і підбором сировини можна отримати різні марки і типи бітуму з однієї нафти (чи залишку) і навпаки, одну марку бітуму з різних типів сировини. Загалом придатність нафти чи різних типів нафтових залишків для виробництва бітуму, першочергово, окисненого, описується математичною умовою щодо вмісту в сировині смол, асфальтенів і парафінів (Григоров, 2022):

$$\begin{cases} A + C - 2,5 \cdot П > 0 \\ A + C > 6 \end{cases} \quad (1.1)$$

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

В нафтовому бітумі, внаслідок міжмолекулярної взаємодії, окремі молекули вищерозглянутих груп вуглеводнів (олив, смол, асфальтенів та ін.) утворюють колоїдні частинки (складні структурні одиниці – ССО). Тому бітум – це дисперсна система, імовірна схема якої наведена на рис. 1.8. (Krzysztof, 2017; Lesueur, 2009; Li, 2009; Григоров, 2022).

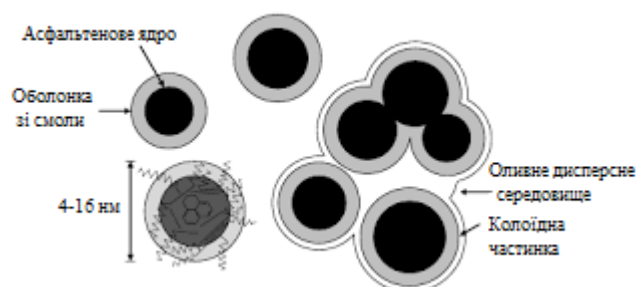


Рис. 1.8. Імовірна схема колоїдної структури бітумів

Нижче коротко розглянуто характеристики різних типів структур бітуму залежно від розмірів і складу його структурних одиниць (Hunter, 2015; Lesueur, 2009; Li, 2009; Porto, 2022; Remišová, 2019; Krzysztof, 2017; Григоров, 2022).

«Гель» структура – характеризується найбільшими за розміром колоїдними частинками. Разом з оливним дисперсним середовищем вони формують єдиний суцільний каркас (рис. 1.9, 1.10). В бітумах структури «гель» вміст асфальтенів, як правило, перевищує 25,0 % мас., смол < 24,0 % мас., олив > 50,0 % мас.

«Золь» структура. В такій структурі ступінь об'єднання (асоціації) молекул асфальтенів найнижчий, а ССО характеризуються мінімальними розмірами. Вони не взаємодіють між собою і доволіно розосереджуються в оливному дисперсному середовищі (рис. 1.9). Вміст асфальтенів в «золь» бітумах, як правило, не перевищує 18,0 % мас., смол > 36,0 % мас., олив > 48,0 % мас.

«Золь-гель» структура. Проміжною між «золь» і «гель» є структура «золь-гель». Відповідно, для неї характерні середні розміри колоїдних частинок. Для дорожніх нафтових бітумів ця структура вважається оптимальною.

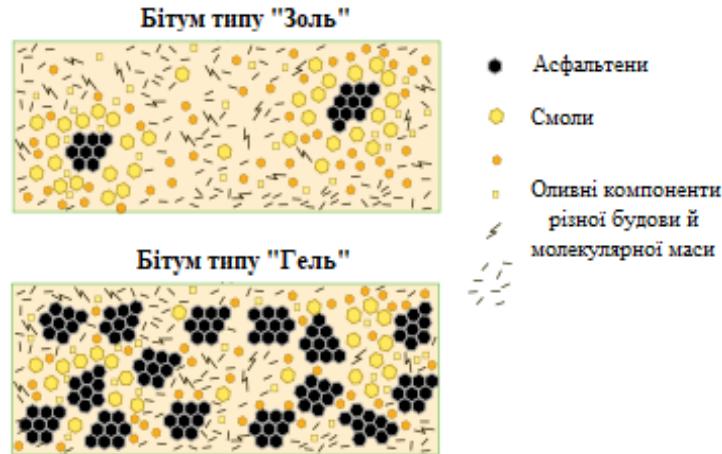


Рис. 1.9. Умовне зображення структур нафтового бітуму

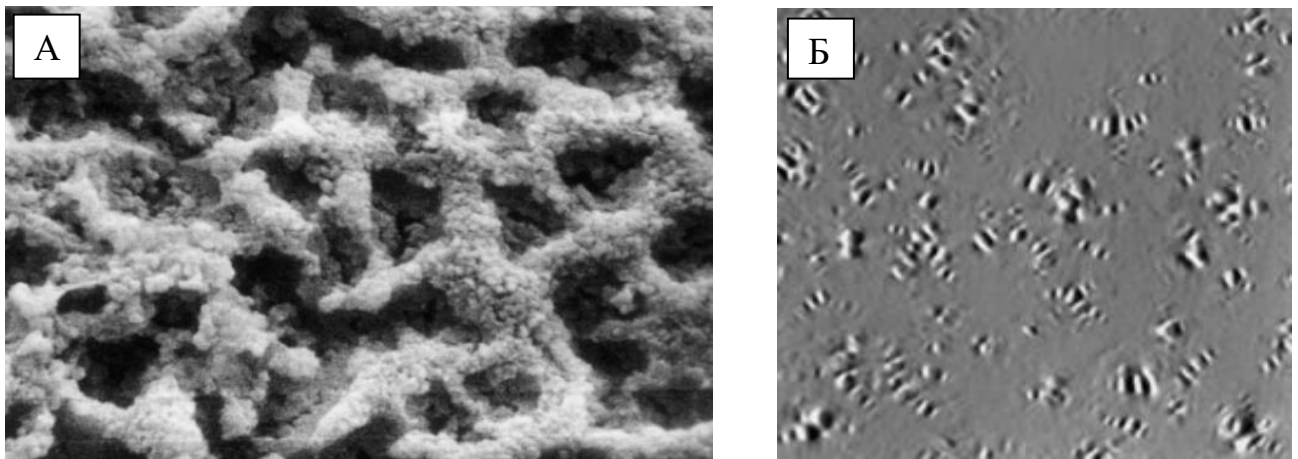


Рис. 1.10. Зображення «гель» структур нафтового бітуму, отримане за допомогою: А – скануючого електронного мікроскопа (SEM); Б – атомно-силового мікроскопа (Loeber, 1996).

1.1.4. Властивості дорожніх нафтових бітумів. З огляду на специфіку застосування і експлуатації дорожньому бітуму притаманний доволі широкий спектр різного роду властивостей і показників. Вони повноцінно характеризують його характеристики з різних сторін, проте часто значно відрізняються своєю суттю. Найбільш правильно, напевно, виокремити дві групи властивостей дорожнього в'язучого:

- фізико-хімічні (фундаментальні);
- експлуатаційні (емпіричні).

Фізико-хімічні властивості – це базові характеристики бітуму як речовини. Вони залежать виключно від природи в'язучого, його хімічного складу.

Експлуатаційні характеристики дозволяють спрогнозувати і оцінити поведінку бітуму під час використання. Вони ґрунтуються на практичних даних застосування бітуму у будівництві доріг. Методики визначення експлуатаційних характеристик максимально наближено моделюють умови експлуатації бітуму в дорожньому покритті.

Слід звернути увагу на те, що підхід до визначення якості дорожнього бітуму в окремих країнах, регіонах, компаніях, тощо відрізняється. Наприклад, в Україні, на даний час, оцінюючи якість в'язучого надають перевагу експлуатаційним характеристикам. В Європейському Союзі чи США – фізико-хімічним. З огляду на це, нижче коротко описано і проаналізовано основні, як фізико-хімічні, так і експлуатаційні властивості дорожнього бітуму (**Civil, 2008; Girgis, 2021; Holý, 2019; Hunter, 2015; Remišová, 2019; Johan, 2013; Krzysztof, 2017; Weigel, 2017; Григоров, 2022**).

В'язкість (фізико-хімічна властивість). Даний показник визначає консистенцію в'язучого при різних температурах. З огляду на це, залежить як від хімічного складу, так і від температури бітуму. Для якісного в'язучого, при інших однакових показниках, зміна в'язкості при зміні температури є мінімальною (в'язкісно-температурна крива).

Густина (фізико-хімічна властивість). При 20 °C густина дорожнього бітуму становить 1000-1050 кг/м³. Першочергово, вона залежить від хімічного складу в'язучого: збільшення вмісту лінійних і ненасичених вуглеводнів зменшує густину бітуму, а підвищений вміст ароматики – збільшує.

Розчинність (фізико-хімічна властивість). Нафтові бітуми, зокрема дорожні, в більшій чи меншій мірі розчиняються практично у всіх органічних розчинниках (за винятком низькомолекулярних спиртів). На основі розчинності в'язучого встановлюють його структуру, визначають груповий склад, температуру спалаху, зольність.

Температура спалаху (фізико-хімічна властивість). Для дорожнього бітуму температура спалаху становить $> 230-250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Даний показник дає можливість зробити певні висновки щодо вмісту низькокиплячих компонентів у бітумі, а це визначає його вибухо і пожежонебезпечність при застосуванні і експлуатації.

Температура розм'якшення (експлуатаційна властивість) фіксує фазовий перехід, при якому бітум переходить з твердо-пластичного в пластично-рідкий стан; визначає термічну стійкість в'язучого. Температура розм'якшення ($t_{\text{розм.}}$) залежить від вмісту смол і асфальтенів у бітумі. Збільшення їх кількості призводить до зростання $t_{\text{розм.}}$. Визначається за методом «кільця і кулі» (KiK).

Пенетрація при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (експлуатаційна властивість) – це глибина проникнення стандартної голки в строго визначений об'єм бітуму за певних умов (температурі, тривалості, навантаженні). Пенетрація залежить від методу виробництва, складу і температури бітуму. Збільшення температури і кількості оливних компонентів призводить до зростання пенетрації, підвищений вміст асфальтенів – зменшує проникність голки в бітум, смоли практично не впливають на неї. Даний показник дає розуміння про твердість в'язучого, визначає область його застосування. В багатьох країнах, у тому числі Україні, по значенні показника пенетрації маркують дорожні бітуми.

Дуктильність при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (експлуатаційна властивість). Дуктильність характеризує здатність бітуму змінювати форму (деформуватись) без втрати суцільності. Визначають при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ методом розтягування до моменту розриву в'язучого. Дуктильність (розтяжність) визначає тип дисперсної структури бітуму. Так, для «гель» структури, якій притаманний підвищений вміст асфальтенів, розтяжність менша, ніж для «золь» і «золь-гель» структур.

Температура крихкості (експлуатаційна властивість) характеризує втрату бітумом його властивостей при охолодженні. Чим нижча температура, при якій в'язучий стає крихким, тим ширший температурний інтервал, в якому бітум знаходиться у в'язкопластичному стані. А це напряду пов'язано з кліматичними і погодними умовами експлуатації бітуму. В'язучі з високою дуктильністю при

0 °C і пенетрацією, як правило, характеризуються нижчою температурою крихкості ($t_{\text{крих.}}$).

Пенетрація і дуктильність при 0 °C (експлуатаційні властивості). Характеризують поведінку бітуму в складі асфальтобетонного покриття на низьких температурах. Зокрема, їх значення дозволяють робити висновок про можливість утворення тріщин у верхньому шарі автомобільної дороги.

Інтервал пластичності (експлуатаційна властивість) – це різниця між температурою розм'якшення і температурою крихкості в'язучого. Чим ширший цей температурний діапазон, тим вища стійкість бітуму до утворення тріщин і деформації при низьких температурах і до зсуву при підвищених температурах.

Еластичність (експлуатаційна властивість) – це здатність бітуму змінювати форму (деформуватись) під впливом навантажень, після припинення яких повертатися у вихідний стан. Цей показник дає розуміння поведінки в'язучого при вагових навантаженнях на дорожнє покриття.

Адгезія (експлуатаційна властивість) – це здатність в'язучого зчіплюватись зі щебенем (мінеральним матеріалом) під час будівництва (ремонту) автомобільної дороги. Адгезія залежить від кислотності бітуму і мінерального матеріалу, а також їх гідрофобно-гідрофільних властивостей. Найбільш негативний вплив на адгезійні властивості бітуму мають його парафінові компоненти. Адгезія визначає довговічність (тривалість експлуатації) дорожнього покриття з огляду на вплив кліматичних і погодних умов.

Старіння (експлуатаційна властивість) – це зміна властивостей бітуму (пенетрації, дуктильності, $t_{\text{розм.}}$ та інших) під впливом різних чинників (часу, температури і контакту з киснем повітря).

1.1.5. Класифікація і маркування дорожніх нафтових бітумів. Дорожній бітум – це доволі широке поняття, яке дає розуміння виключно напрямку (галузі) застосування даної речовини, проте не несе жодної інформації щодо можливих умов і регіону використання в'язучого, його складу, характеристик тощо. На даний час у будь-якій країні світу дорожні нафтові бітуми класифікують,

маркують і упорядковують за низкою ознак, використовуючи ряд нормативних документів (НД). Нижче розглянемо головні стандарти, якими користуються в Україні і які чітко поділяють широкий спектр дорожніх бітумів за методом виробництва, типом модифікаторів, якісними характеристиками тощо.

Слід зауважити, що за період виконання дисертаційної роботи (2013-2025 р.) кілька разів змінювались вимоги до якості, практично, всіх типів дорожніх бітумів. Як наслідок, переглядались, доповнювались, змінювались і/та створювались нові нормативні документи для дорожніх в'язучих. З огляду на це, по мірі виконання експериментальних досліджень і аналізу їх результатів користувались виключно діючими на той момент стандартами.

ДСТУ 4044-2001 «Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови».
Статус – недіючий (початок дії – 01.01.2002 р., скасування дії – 01.05.2020 р.). Цей стандарт поширювався на бітуми нафтові дорожні в'язкі, які виготовляють окисненням залишків атмосферно-вакуумної перегонки нафти і селективного розділення нафтопродуктів, а також компаундуванням високов'язких окиснених і неокиснених продуктів або прямою перегонкою нафти (бітуми). Згідно цього НД дорожні бітуми поділяли на наступні марки (залежно від значення показника пенетрації за температури 25 °С): БНД 40/60, БНД 60/90, БНД 90/130 та БНД 130/200 (ДСТУ 4044-2001, 2001).

ДСТУ 4044:2019 «Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови».
Статус – діючий (початок дії – 01.05.2020 р.). Цей стандарт поширюється на бітуми нафтові дорожні в'язкі, які виготовляють окисненням залишків атмосферно-вакуумної перегонки нафти та селективного розділення нафтопродуктів, а також компаундуванням високов'язких окиснених та неокиснених продуктів або прямою перегонкою нафти. Згідно цього НД дорожні бітуми поділяють на наступні марки (залежно від значення показника пенетрації за температури 25 °С): БНД 35/50, БНД 50/70, БНД 70/100, БНД 100/150 та БНД 150/220 (ДСТУ 4044:2019, 2019).

ДСТУ Б В.2.7-135:2014 «Бітуми дорожні, модифіковані полімерами».
Статус – недіючий (початок дії – 01.04.2015 р., дата скасування дії –

01.03.2022 р.). Згідно цього стандарту бітуми, модифіковані полімерами (БМП) – це бітуми з поліпшеними властивостями, отримані шляхом суміщення нафтових дорожніх в'язких бітумів з полімерами: термоеластопластами, латексами, термопластами, терполімерами та композиційними полімерами. За потреби при приготуванні БМП можуть використовуватись пластифікатори. Даний НД поділяє БМП на наступні марки (залежно від призначення, значення показників пенетрації за температури 25 °С та температури розм'якшення) (**ДСТУ Б В.2.7-135:2014, 2014**):

- БМПА 40/60-57, БМПА 60/90-53, БМПА 90/130-50, БМПА 130/200-48 – бітуми нафтові дорожні в'язкі, модифіковані полімерами, що призначені для приготування асфальтобетонних сумішей;
- БМПЗ 60/90-56, БМПЗ 90/130-53 – бітуми нафтові дорожні в'язкі, модифіковані полімерами, що призначені для влаштування шарів зносу та приготування модифікованих бітумних емульсій;
- БМПП 40/60-68, БМПП 60/90-65, БМПП 90/130-62, БМПП 130/200-59 – бітуми нафтові дорожні в'язкі, модифіковані полімерами, з підвищеними фізико-технічними характеристиками (у тому числі бітуми зі збільшеним вмістом полімерів).

ДСТУ 9116:2021 «Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови». Статус – діючий (початок дії – 01.03.2022 р.). Згідно цього стандарту бітуми, модифіковані полімерами (БМП) – це бітуми з поліпшеними властивостями, отримані змішуванням нафтових дорожніх в'язких бітумів з полімерами (наприклад, термоеластопластами, латексами, термопластами, терполімерами або композиційними полімерами). Даний НД поділяє БМП на наступні марки (залежно від призначення, значення показників пенетрації за температури 25 °С та температури розм'якшення) (**ДСТУ 9116:2021, 2021**):

- БМПА 35/50-65, БМПА 50/70-60, БМПА 70/100-55, БМПА 100/150-50 - БМП 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». Статус – діючий (початок дії – 01.09.2011 р., зміна 1 – від 01.06.2017 р). Згідно цього стандарту бітуми, модифіковані адгезійними добавками (БА) – це бітуми нафтові дорожні в'язкі різних марок, що вміщують адгезійні добавки, мають підвищену зчеплюваність з мінеральними матеріалами, порівняно з вихідними бітумами. Цей стандарт поділяє БА на марки залежно від значення показників адгезії (**СОУ 45.2-00018112-067:2011, 2011**). Умовне позначення марки БА складається з позначення відповідної марки бітуму з додаванням літери «А» та позначення даного стандарту і стандарту на вихідний бітум. Наприклад, умовне позначення бітуму нафтового дорожнього в'язкого марки БНД 60/90 згідно з ДСТУ 4044:2019, модифікованого адгезійною добавкою: БНД-А 60/90 СОУ 42.1-37641918-067, ДСТУ 4044.».

1.1.6. Проблеми якості дорожніх нафтових бітумів, що ускладнюють їх застосування в дорожньому будівництві. В складі дорожнього покриття бітум, як в'язучий матеріал, виконує дві основні функції: перша – склеює, зчіплює до купи частинки мінерального матеріалу (щебеню) і утримує їх разом під час експлуатації; друга – ізолює їх від контакту з водою. Виходячи з цього можна виокремити наступні головні вимоги до дорожнього бітуму (**Girgis, 2021; Gražulytė and Vaitkus, 2017; Holý, 2019; Hunter, 2015; Johan, 2013; Lahjiri, 2023; Pechenyi, 1980; Remišová, 2019; Saal and Labout, 1936; Sybilski, 1994; Weigel and Stephan, 2018; Бєлятинський, 2017; Пиріг, 2023**):

- широкий температурний інтервал пластичності;
- висока еластичність і міцність (незалежно від температури);

- висока адгезія до поверхні мінерального матеріалу;
- стійкість до впливу води і процесів старіння.

Ці вимоги повинні бути сталими під час всієї експлуатації дорожнього покриття. Тобто числові значення експлуатаційних і фізико-хімічних характеристик в'язучого повинні постійно задовольняти вимоги відповідних нормативних документів. Тоді якість дорожнього покриття, нового чи відремонтованого, зберігатиметься на одному рівні (без деформацій і негативного впливу води). Проте, основною проблемою, яка перешкоджає (інколи унеможлиблює) забезпечення вищеприведеного є те, що якісні характеристики дорожнього бітуму часто є кардинально різними за своєю суттю, протирічать одна одній. Іншими словами покращення одного показника призводить до погіршення іншого. Крім того, як було написано вище вони залежать від методу виробництва бітуму і хімічного складу сировини, з якої він був отриманий.

Для розуміння цієї проблеми нижче описано основні залежності і зв'язки між характеристиками бітуму і його природою (Girgis, 2021; Gražulytė and Vaitkus, 2017; Holý, 2019; Hunter, 2015; Johan, 2013; Lahjiri, 2023; Pechenyi, 1980; Remišová, 2019; Saal and Labout, 1936; Sybilski, 1994; Weigel and Stephan, 2018; Белятинський, 2017; Пиріг, 2023).

Найпростіша залежність існує між температурою розм'якшення бітуму («твердістю») і його груповим вуглеводневим складом. Збільшенням вмісту асфальтенів сприяє зростанню $t_{\text{розм.}}$. Тому, в'язучі «гель» структури характеризуються найвищою температурою розм'якшення, а «золь» структури, відповідно – найнижчою.

На відміну від $t_{\text{розм.}}$ значення пенетрації для бітуму зростає при збільшенні кількості оливних компонентів у ньому. При цьому зменшується температура крихкості в'язучого. Смоли на показник пенетрації впливають несуттєво. Тому, в'язучі «гель» структури характеризуються найнижчою пенетрацією, а «золь» структури, відповідно – найвищою.

Щодо в'язкості дорожнього бітуму, то при зменшенні співвідношення оливи/асфальтени вона зростає.

Зменшення співвідношення парафіно-нафтени/асфальтени сприяє зменшенню дуктильності бітуму, а підвищення (до певної межі) – призводить до її зростання. При значенні цього співвідношення близько 2,3 розтяжність в'язучого при 25 °C, як правило, становить >100 см.

Окрім вмісту окремих груп вуглеводнів на характеристики бітуму має суттєвий вплив їх склад. Так, структура і кількість асфальтенів значно впливає на термопластичні властивості в'язучого. Переважно вона залежить від методу виробництва бітуму і, меншим чином, – від сировини процесу. Наприклад, при виробництві окисненого бітуму збільшення ступеня окиснення нафтового залишку призводить до збільшення розміру молекул асфальтенів, що, своєю чергою, підвищує температуру розм'якшення в'язучого.

Щодо оливних компонентів, то підвищення їх в'язкості забезпечує збільшення $t_{розм.}$ і температури крихкості. При цьому зменшується показник пенетрації, а розтяжність проходить через максимум. Суттєве значення має ароматичність олив. Її підвищення та зменшення співвідношення асфальтени/смоли послаблюють структурну міцність в'язучого. Як наслідок, бітум втрачає в'язкісно-еластичні властивості. Це призводить до зменшення $t_{розм.}$, пенетрації і індексу пенетрації, зростання дуктильності і температури крихкості. Тобто в'язкісно-температурна крива бітуму стає стрімкішою.

Щодо адгезійних властивостей бітуму, то за своєю природою він є гідрофобним матеріалом. 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. Крім того в ході експлуатації дороги в'язучий може бути витіснений (заміщений) водою (AkzoNobel, 2013; Oliviero, 2017; Pstrowska, 2022).

Ступінь зчеплення (адгезії) між бітумом і щебенем 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. Також слід зауважити, що при вмісті в бітумі парафінових компонентів його адгезія погіршується (AkzoNobel, 2013; Oliviero, 2017; Pstrowska, 2022).

Проблематика поганого зчеплення дорожнього бітуму з поверхнею мінерального матеріалу достатньо різносторонньо описана в роботі (Pstrowska, 2022), зокрема, наведено аналіз різних теорій, що пояснюють механізм адгезії в системі бітум/заповнювач (рис. 1.11).

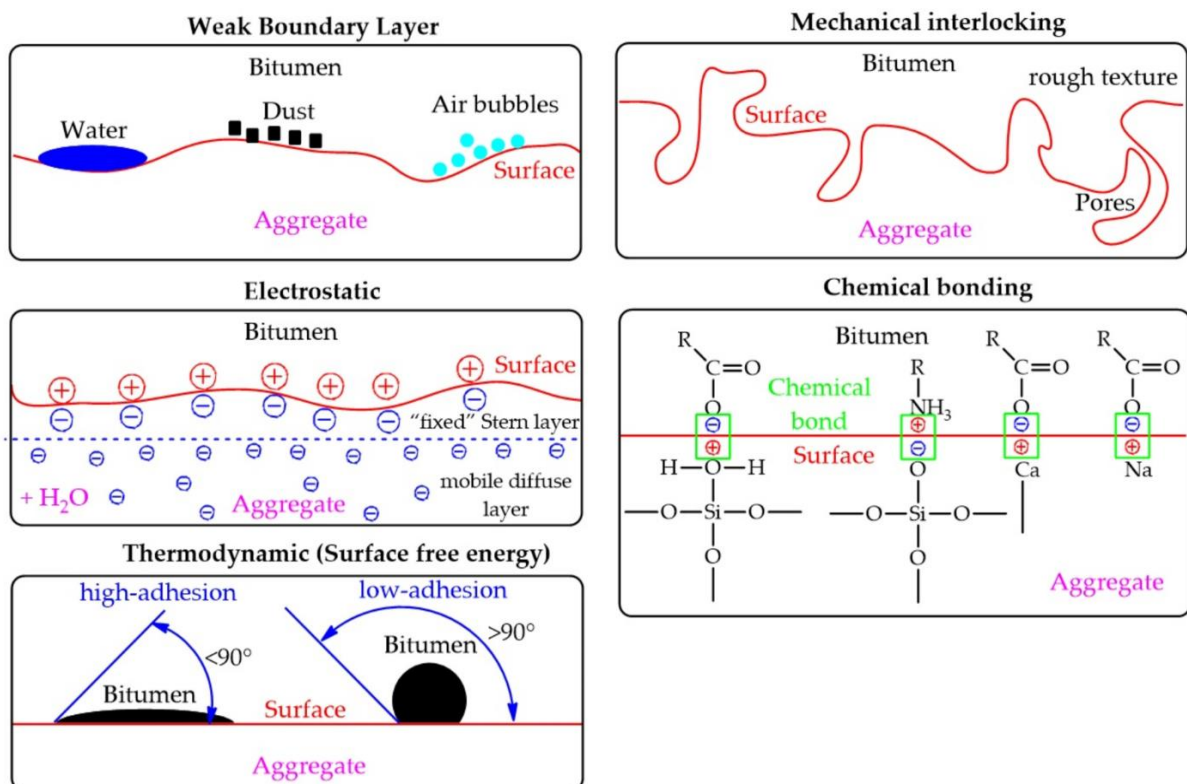


Рис. 1.11. Графічний опис теорій, що пояснюють механізм адгезії в системі бітум/заповнювач (Pstrowska, 2022)

Як підсумок, описані залежності і зв'язки між якісними характеристиками бітуму, його природою і складом можна подати у вигляді табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Залежність якісних характеристик дорожнього бітуму від його групового вуглеводневого складу

№ з/п	Кількісна зміна основних груп вуглеводнів в бітумі	Числова зміна основних якісних характеристик бітуму	Імовірна структура бітуму
1	Асфальтени ↑	↓ Пенетрація	«Гель»
		↑ Температура розм'якшення	
		↑↓ ¹ Дуктильність	
		↑ Температура крихкості	
		↓ Адгезія	
2	Смоли ↑	↔ ² Пенетрація	«Золь-гель» «Золь»
		↑ Температура розм'якшення	
		↑ Дуктильність	
		↔ ² Температура крихкості	
		↑ Адгезія	
3	Оливи ↑	↑ Пенетрація	«Золь» «Золь-гель»
		↓ Температура розм'якшення	
		↑↓ ¹ Дуктильність	
		↓ Температура крихкості	
		↓ Адгезія	

¹Значення показника проходить через максимум (↓↑).

²Значення показника мало залежить від кількісної зміни групи вуглеводнів у бітумі (↔).

З проведеного аналізу видно, що внаслідок суперечності багатьох показників один одному, а також їх різної залежності від групового вуглеводневого складу бітуму, якісного за всіма характеристиками в'язучого, імовірно, не існує і отримати його неможливо. Проте ці залежності і зв'язки

націлюють виробників бітуму на той максимум, до якого необхідно прагнути при виробництві цього в'язучого матеріалу.

Загалом, на даний час можна виокремити два шляхи забезпечення потрібної якості бітуму:

- контроль процесу в виробництві (контроль якості сировини, вибір технології одержання, регулювання технологічних параметрів процесу);
- модифікування дорожнього в'язучого.

Перший метод – дешевший. Проте, він є дієвим лише при постійній наявності варіативності типів сировини і різноманітності технологічного обладнання. В сучасних умовах роботи нафтопереробних заводів це – практично неможливо. Крім того, вимоги нормативних документів до якості дорожніх будівельних матеріалів стають настільки високими, що отримати в'язучий без використання модифікаторів надзвичайно важко. Тому на практиці для будівництва і ремонту автомобільних доріг, переважно, використовують модифіковані дорожні бітуми. Вони, залежно від типу додатка (модифікатора), володіють покращеними адгезійними, еластичними, термопластичними й іншими характеристиками. Іншими словами, другий метод (модифікування дорожнього в'язучого різними речовинами), хоч і дорожчий, проте дієвіший і тому переважаючий.

З огляду на сказане, наступні частини першого розділу присвячені додаткам до дорожніх бітумів. Зокрема, проаналізовано стан ринку модифікованих в'язучих і модифікаторів; розглянуто основні типи додатків і способи модифікування; описано їх переваги і недоліки, а також перспективні шляхи розширення спектру дієвих додатків.

1.2. Аналіз ринку модифікаторів і модифікованих бітумів

Глобальний ринок модифікованих дорожніх бітумів в цілому і, зокрема, їх модифікаторів, за останні кілька десятиліть зазнав понад нормального зростання.

Це пов'язано з тим, що використання додатків до бітумів є ключовою тенденцією 1990-2020 років у світі щодо забезпечення необхідної якості в'язучих. Першопричиною цього, звичайно, є постійне збільшення кількості, видів і сфер застосування автомобільного транспорту. Так, згідно **(Asphalt, 2023)** до 2050 року кількість автомобілів у світі зросте на 1,2 мільярда штук. У зв'язку з цим постійно розширюється, модернізується і ремонтується дорожня інфраструктура. Зрозуміло, що ці процеси потребують збільшення об'ємів якісних будівельних матеріалів, як наслідок, частка модифікованого бітуму постійно збільшується, а немодифікованого – зменшується.

Про вищевказане одночасно свідчать дані різних статистичних джерел **(Asphalt, 2023; Bitumen, 2023; Global, 2023; Global, 2023; Modified, 2023)**. Наприклад, в Європейському Союзі з 2016 по 2022 рік частка модифікованого в'язучого від всієї кількості використаного дорожнього бітуму зросла з, приблизно, 15-20 % до 25-35 %. Згідно різних прогнозів світовий ринок модифікованого бітуму з 2023 по 2030 рік зростатиме на 4-6,5 % щорічно. У грошовому вимірі світовий ринок модифікованого бітуму в 2022 році становив 18-20 мільярдів доларів США (модифікаторів – 2,5-3 млрд. дол. США) і очікується, що до 2030 року він досягне, приблизно, 30 мільярдів доларів США в рік (модифікаторів – 5-6 млрд. дол. США) **(Asphalt, 2023; Bitumen, 2023; Global, 2023; Global, 2023; Modified, 2023)**.

На рис. 1.12 наведена структура споживання і виробництва модифікованого бітуму у світі в 2020-2025 роках. Як видно, основними споживачами і виробниками модифікованого в'язучого у світі є США, Європейський Союз, Канада, Мексика, Японія. Цікавим є те, що саме на дорожній бітум припадає основна частка від усієї кількості модифікованого в'язучого (рис. 1.13).

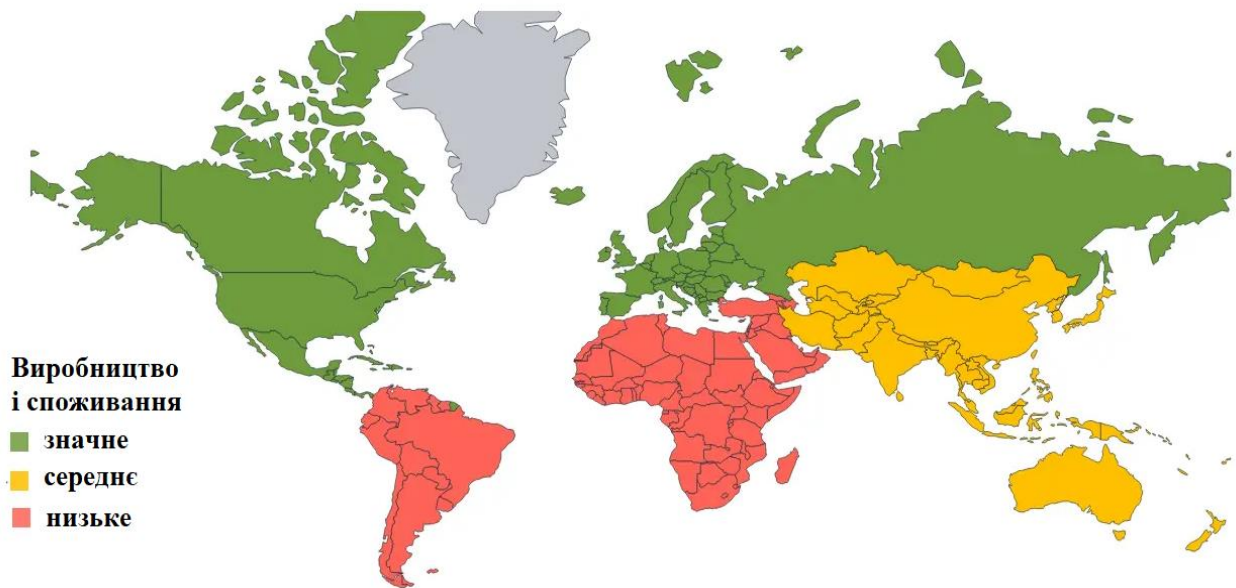


Рис. 1.12. Структура споживання і виробництва модифікованого бітуму у світі в 2020-2025 роках

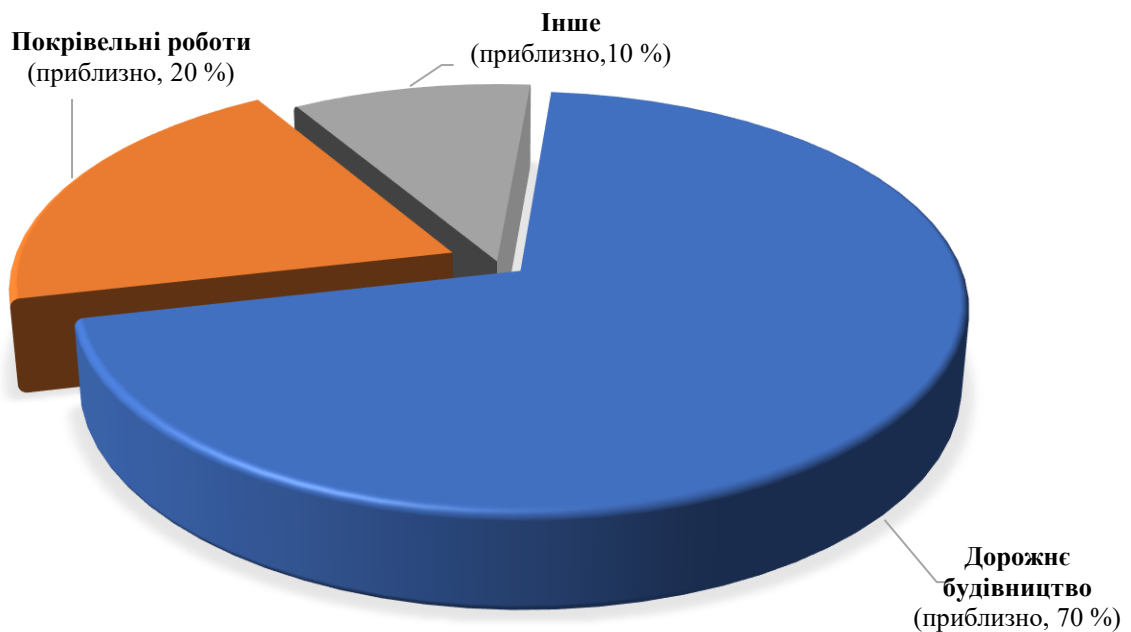


Рис. 1.13. Структура розподілу модифікованого бітуму за напрямками застосування

Якщо розглядати окремо Україну, то у сфері дорожнього бітуму наша країна вписується в загальносвітові тенденції. Тобто частка модифікованого в'язучого постійно зростає. Для цього є кілька причини:

- переважну кількість дорожнього бітуму Україна імпортує. Як правило, з Європейського Союзу (**IBEF, 2022; Tilasto, 2024; UNdata, 2024; Галкін, 2021**). Тому, якість в'язучого в нашій країні дорівнює якості бітуму в країнах Європи;

- з огляду на прагнення України приєднатись до Європейського Союзу, все більша кількість вітчизняних нормативних документів проходить адаптацію під європейські. Зокрема, це стосується стандартів, які контролюють якість дорожніх будівельних матеріалів;

- все частіше ремонт і будівництво автомобільних доріг в Україні здійснюється за сучасними світовими технологіями (**Державне, 2024**). А вони, зрозуміло, вимагають належної якості будівельних матеріалів.

Зрозуміло, війна в Україні суттєво скоротила об'єми робіт в дорожній галузі, що призвело до значного зменшення споживання дорожнього бітуму. Але це ніяк не вплинуло на тенденцію заміни звичайного в'язучого на модифікований, оскільки процес «побудувати/відремонтувати раз, але якісно і надійно» є незворотнім.

Щодо модифікаторів дорожніх бітумів, то їх основними типами є термопласти, еластопласти, термоеластопласти, адгезиви. Якщо розглядати найбільш використовувані представники цих груп, то на даний час – це: стирен-бутадієн (SBE); стирен-бутадієн-стирен (SBS); стирен-етилен-бутадієн-стирен (SEBS); етилен-бутил акрилат (EBA); етилен-вініл-ацетат (EVA); етилен-метил-акрилат (EMA); поліуретанова смола (PU); поліпропілен (PP); полістирен (PS); органічні аміни, аміді тощо. (**Bitumen, 2023; Hunter, 2015; Global, 2023; Global, 2023; Modified, 2023; Polymer, 2022; Porto, 2019**).

Оскільки загальне виробництво й споживання модифікаторів дорожнього бітуму постійно зростає, то, зрозуміло, що це стосується і окремо кожного з них. Наприклад, світовий ринок SBS у 2022 році оцінений у 2,2 млн. тонн. і, згідно прогнозів, досягне 3,3 млн. тонн/рік в 2030 році, зростаючи на, приблизно, 5,1 % щорічно. З цієї кількості 1,3 млн. тонн/рік використовуватиметься саме на модифікування дорожнього бітуму (**Styrene-Butadiene-Styrene, 2024**).

Таким чином, проведений аналіз ринку модифікаторів і модифікованих бітумів дозволяє зробити висновок, що забезпечення необхідної якості дорожнього бітуму, використовуючи модифікатори, є перспективним напрямком, який постійно розвивається і збільшується як у об'ємах виробництва, так і у грошовому еквіваленті. Проте, ця галузь, як і будь-яка інша, має свої особливості, переваги і недоліки, що, перш за все, пов'язано з дуже широким асортиментом модифікуючих речовин та ступенем їх впливу на характеристики в'язучого.

1.3. Модифікатори дорожніх бітумів

Модифікатором структури і властивостей дорожніх бітумів може бути будь-яка речовина, що виконує наступні вимоги (**Григоров, 2022**):

- доступність у кількості, що забезпечує промислові об'єми виробництва модифікованих бітумів;
- низька вартість;
- здатність до обробки (подрібнення, дозування тощо);
- здатність утворювати з в'язучим однорідну суміш;
- позитивно впливати на характеристики бітуму;
- не чинити негативного впливу на навколишнє середовище і організм людини.

Загалом, зараз у світі використовується дуже багато різнотипних додатків до дорожніх бітумів. При цьому, оскільки напрям модифікування дорожніх бітумів безперервно розвивається, то крім існуючих додатків постійно створюються нові. Щоб в кожному окремому випадку модифікування правильно вибрати додаток доцільно користуватись відповідними класифікаціями. Напевно найбільш інформативний і чіткий поділ всіх додатків ґрунтується на технології модифікування і впливі на характеристики бітуму. Тобто всі модифікатори

поділяють залежно від (Civil, 2012; Honarmand, 2019; Porto, 2019; Григоров, 2022):

- характеру поєднання/взаємодії/змішування з бітумом;
- впливу на якісні характеристики в'язучого.

Надалі розглянуто і надано характеристику цим двом групам.

1.3.1. Методи модифікування дорожніх бітумів. Залежно від характеру поєднання/взаємодії/змішування додатка з в'язучим розрізняють два основні способи модифікування дорожніх бітумів (Civil, 2012; Honarmand, 2019; Porto, 2019; Григоров, 2022):

- фізичний (структурний);
- хімічний.

До **фізичного чи структурного модифікування** відносяться різні технологічні дії цього процесу, які не передбачають жодних змін у хімічній будові колоїдних частинок бітуму чи молекул додатку. При цьому змінюється структура в'язучого внаслідок розподілення в його об'ємі модифікатора. До бітуму додають один або декілька різнотипних додатків, які покращують його якісні характеристики. Разом з модифікаторами в бітум також можуть вводити, наприклад, пластифікатори, активатори чи поверхнево-активні речовини. Вони (модифікатори та інші добавки) розчиняються чи просто розосереджується в об'ємі в'язучого, утворюючи з ним, відповідно, розчин або однорідну суміш (без візуально помітних частинок модифікатора). Слід зауважити, що залежно від типу і властивостей додатку, а також характеристик бітуму, на покращення яких він спрямований, необхідно строго дотримуватись рекомендацій виробника щодо умов змішування бітумом з модифікатором (дозування, тривалість, температура, інтенсивність перемішування тощо). Прикладом фізичних модифікаторів є: стирен-бутадієн (SBE); стирен-бутадієн-стирен (SBS); етилен-бутил акрилат (EBA); етилен-вініл-ацетат (EVA); поліпропілен (PP); полістирен (PS).

Хімічне модифікування дорожніх в'язучих передбачає утворення якісно нових сполук внаслідок хімічної взаємодії модифікатора з бітумом. В результаті, змінюється хімічний склад бітуму, що супроводжується покращенням його якісних характеристик. Хімічні перетворення у високомолекулярних сполуках (ВМС), перед усім, можливі між їх функційними групами і низькомолекулярними та/або реакційноздатними речовинами. В процесі модифікування бітуму, як ВМС можна розглядати в'язучий, а прикладом сучасних хімічних модифікаторів є сірка, органічні або неорганічні сульфіді, ангідриди карбонових кислот або ефіри кислот, фосфорна і поліфосфорна кислоти, силани та інші. З огляду на сказане окиснені бітуми є більш придатними для хімічного модифікування, оскільки завдяки особливостям виробництва містять відносно багато різного роду реакційноздатних функційних груп. При хімічному модифікуванні, як і фізичному, необхідно строго дотримуватись рекомендацій виробника щодо умов змішування бітумом з додатком (дозування, тривалість, температура, інтенсивність перемішування тощо).

Слід зауважити, що хімічні добавки як і хімічне модифікування, порівняно з фізичним, вивчене і використовується в значно менших масштабах.

1.3.2. Основні типи модифікаторів дорожніх бітумів. Характер впливу модифікатора на характеристики в'язучого лежить в основі поділу (класифікації) всіх додатків на окремі групи (типи). Практично кожне з дуже великої кількості наукових і науково-практичних джерел інформації у сфері модифікаторів дорожніх бітумів пропонує свою класифікацію з певними відмінностями від інших. Проте, на даний час, весь спектр промислово використовуваних додатків здебільшого поділяють на такі основні (найбільш об'ємні і вживані) групи (Civil, 2012; Hunter, 2015; Honarmand, 2019; Porto, 2019; Григоров, 2022):

- термопласти;
- еластопласти (еластифікатори);
- термоеластопласти;

- адгезиви.

Термопласти. Даний тип модифікаторів збільшує твердість в'язучого. Це виражається зростанням його температури розм'якшення і температури крихкості, зменшенням пенетрації і, як правило, дуктильності. Термопласти несуттєво впливають на адгезійну здатність бітуму, хоча можуть незначно покращувати чи погіршувати її. Для нівелювання негативного впливу цього типу додатків на пенетрацію, разом з термопластичним модифікатором, до в'язучого додають пластифікатори – речовини органічної природи, які, виходячи зі структурно-групового складу бітуму, найбільш споріднені з групою «оливи». Витрата промислових термопластичних додатків становить 2,0-8,0 % мас. (Солодкий і Сідун, 2021). Важливим аспектом і перевагою термопластичних модифікаторів є можливість їх виробництва з вторинної сировини – відходів пластику. Найбільш вживаними речовинами, які використовуються як термопластичні модифікатори є (Ahmedzade, 2015; Bazmara, 2018; Brasileiro, 2019; Hunter, 2015; Porto, 2019; Razali, 2018; Shahane, 2021; Vila-Cortavitarte, 2018; Wu and Montalvo, 2021): поліетилен (PE), поліпропілен (PP), полістирен (PS), полівінілхлорид (PVC), атактичний поліпропілен (APP); етилен бути акрилат (ЕВА); етилен метил акрилат (ЕМА); етилен вініл ацетат (ЕВА).

Еластопласти (еластифікатори). Цей тип модифікаторів спрямований на покращення здатності в'язучого максимально повертатися до вихідного стану (форми) після деформування внаслідок різного роду навантажень. Це виражається підвищенням значення показника еластичності бітуму. Залежно від типу еластифікатора незначно може збільшуватись температура розм'якшення в'язучого. При цьому зменшуються пенетрація і дуктильність. Вплив еластифікаторів на адгезійні характеристики бітуму аналогічний до термопластів. Витрата промислових еластопластичних додатків становить 2,0-8,0 % мас. (Солодкий і Сідун, 2021). Оскільки в даному випадку мова першочергово, йде про еластичність в'язучого, то всі еластопласти – це модифікатори на основі каучуків (натуральних/природних або синтетичних).

Слід зауважити, що натуральний каучук як сировина є в доволі обмеженій кількості, також він є цінним матеріалом для багатьох інших галузей промисловості. Тому використання модифікаторів дорожніх бітумів на основі природнього каучука не настільки поширене, як на основі синтетичних каучуків. Найбільш вживаними еластопластами є (**Ansari, 2021; Carpani, 2022; Han, 2016; Han, 2022; Hunter, 2015; Kamal, 2020; Porto, 2019; Presti, 2013; Saowapark, 2019**): природній каучук (NR, NRL, CLNR), стирен-бутадієн каучук (SBR), гумова крихта (переважно – це продукт переробки відпрацьованих автомобільних шин).

Термоеластоласти. Призначення даного типу модифікаторів – це одночасно збільшити твердість в'язучого і його здатність протидіяти навантаженням в складі дорожнього покриття. Як наслідок, спостерігається зростання температури розм'якшення бітуму і його еластичності. При цьому зменшується penetрація. Витрата промислових термопластичних еластомерних додатків становить 2,0-8,0 % мас. (**Солодкий і Сідун, 2021**). За походженням термоеластоласти – це, переважно, блок-кополімери алкенів та дієнів. Найбільш вживаними речовинами, які використовуються як термоеластопластичні модифікатори є (**Chen, 2021; De Carcer, 2014; Hunter, 2015; Kok, 2022; Porto, 2019; Singh, 2022; Yan, 2023**): стирен-бутадієн-стирен (SBS), стирен-ізопрен-стирен (SIS), стирен-етилен-бутадієн-стирен (SEBS), стирен-бутадієн-еластомер (SBE).

Адгезиви. Цей тип модифікаторів спрямований на покращення виключно адгезійних характеристик бітуму, тобто його здатності зчіплюватися (прилипати) з поверхнею мінеральних матеріалів. Часто адгезиви класифікують (називають) як активатори чи присадки. Витрата промислових адгезійних додатків становить 0,1-2,0 % мас. (**Солодкий і Сідун, 2021**). З огляду на таке незначне дозування вплив адгезивів на інші якісні характеристики в'язучого, зазвичай, незначний. За походженням адгезиви – це, переважно, органічні аміни, поліаміни, аміді, амідо-аміни (**AkzoNobel, 2013; Hunter, 2015; Oliviero, 2017; Porto, 2019**).

Часто буває так, що одного модифікатора (типу модифікаторів) недостатньо для одночасного забезпечення належної якості бітуму щодо кількох показників. В таких випадках обґрунтовано підбирають ряд різнотипних додатків, якими по чергово модифікують в'язучий і цим досягають бажаного результату.

Як підсумок, у табл. 1.2 наведено вплив основних типів модифікаторів на базові якісні характеристики дорожнього бітуму

Таблиця 1.2

Вплив основних типів модифікаторів на базові якісні характеристики дорожнього бітуму

№ з/п	Тип модифікатора	Числова зміна основних якісних характеристик бітуму
1	Термопласт	↓ Пенетрація
		↑ Температура розм'якшення
		↓ Дуктильність
		↑ Температура крихкості
		↓ Еластичність
		↔ ¹ Адгезія
2	Еластопласт	↓ Пенетрація
		↔ ¹ Температура розм'якшення
		↓ Дуктильність
		↔ ¹ Температура крихкості
		↑ Еластичність
		↔ ¹ Адгезія
3	Термоеластопласт	↓ Пенетрація
		↑ Температура розм'якшення
		↓ Дуктильність
		↔ ¹ Температура крихкості
		↑ Еластичність
		↔ ¹ Адгезія

Продовження табл. 1.2

4	Адгезив	↔ ¹ Пенетрація
		↔ ¹ Температура розм'якшення
		↔ ¹ Дуктильність
		↔ ¹ Температура крихкості
		↔ ¹ Еластичність
		↑ Адгезія

¹Значення показника мало залежить від додавання модифікатора (↔).

Крім розглянутих основних типів модифікаторів дорожніх бітумів існує ще багато інших груп додатків. Проте вони мають вузький спектр впливу на якість бітуму і використовуються значно рідше, порівняно з наведеними вище. Це, наприклад, антиоксиданти, енергозберігаючі добавки, хімічні модифікатори тощо. Їх найбільш поширені представники – це: феноли, фосфорна кислота, сірка, малеїновий ангідрид, сечовина, металоорганічні сполуки (Hunter, 2015; Porto, 2019).

1.3.3. Розширення спектру модифікаторів дорожніх бітумів.
Використовувані зараз в промислових масштабах модифікатори дорожніх бітумів, як і будь-які товарні продукти, мають ряд переваг і недоліків. Найбільш суттєвими недоліками є (Kraton, 2024; Dynasol Calprene, 2024; Karbozolin, 2024):

- дефіцит (обмеженість) сировини для виробництва додатків;
- висока вартість.

Крім того, використовувані зараз промислові модифікатори часто є важко поєднувані з нафтовим бітумом. Наприклад, один з найпоширеніших модифікаторів – стирен-бутадієн-стирен (SBS) важко розчинний у бітумі. Тому тривалість модифікування ним в’язучого становить кілька годин. Ці недоліки є причиною того, що на даний час постійно ведуться наукові і науково-практичні роботи, метою яких є:

- пошук доступних і в необмеженій кількості типів сировини для виробництва модифікаторів дорожніх бітумів;
- розроблення нових недорогих і дієвих модифікаторів дорожніх бітумів.

Наприклад, досить цікавими є результати експериментальних досліджень, щодо модифікування дорожніх бітумів некондиційними продуктами газопереробної, газохімічної та гумової промисловості (**Narzullaevich, 2019**). Ці добавки забезпечили збільшення температури розм'якшення в'язучого і, закономірно, зменшили його пенетрацію й дуктильність. При цьому достатньо суттєво покращилась еластичність. Тому досліджувані модифікатори можна класифікувати як термоеластоласти.

Метою робіт (**Abbasalizadeh Boura and Hesami, 2020; Abo-Shanab, 2021; Arabani and Esmaaeli, 2020; Çolak, 2023; Fareed, 2020; Li, 2019; Xue, 2014; Zahoor, 2021**) було покращити якість дорожніх бітумів використовуючи як модифікатори відпрацьовані рослинні матеріали. Наприклад, в роботі (**Çolak, 2023**) описано модифікування в'язучих відпрацьованими рослинною олією і сільськогосподарською золою. Їх додавали до бітуму марки 70/100 за пенетрацією. Тривалість модифікування становила 10, 20 і 30 хвилин, температура – 170, 180 і 190 °C. Отримані зразки аналізували за пенетрацією, температурою розм'якшення, температурою спалаху, здатністю до старіння (метод RTFOT), стабільністю і текучістю (метод Маршалла). Отримані результати показали, що стабільність і температура розм'якшення зменшились зі збільшенням вмісту олії в модифікованому бітумі. При цьому зросла пенетрація. Збільшення дозування золи підвищило стабільність в'язучого і його температуру розм'якшення, пенетрація зменшилась.

Ще одним нетрадиційним і перспективним додатком до дорожніх бітумів може бути лігнін, який є складовою частиною рослин; це другий за кількістю рослинний полімер на Землі після целюлози. На лігнін припадає 30 % природного невикопного органічного вуглецю, і це природна сировина з найвищим вмістом ароматичних речовин. Впливу лігніну на якість дорожніх

бітумів і асфальтобетонного покриття присвячено дуже багато робіт (**Gao, 2020; Luo, 2019; Norgbey, 2020; Peng, 2020; Pérez, 2019; Wu, 2021; Xu, 2017; Yu, 2021**). Наприклад, в роботі (**Yu, 2021**) в'язучий модифікували порошком лігніну натрію в різних кількостях. Після цього проводили низку випробувань отриманих модифікованих продуктів на в'язкість, колійність, втому, розтріскування тощо. Отримані результати показали, що додавання лігніну допомагає зменшити чутливість бітуму до зміни температури, збільшити його твердість, зменшити пластичність, знизити розтріскування при низьких температурах і збільшити в'язкість. Крім того, результати реологічних випробувань показали, що додавання цього типу модифікатора значно покращило стійкість до колієутворення дорожнього покриття.

Автори досліджень (**Luo, 2019**) як модифікатори використовувалися лігнін і скловолокно. Серія тестів і їх аналіз показали, що методика подвійного змішування позитивно впливає на покращення загальних характеристик асфальтобетонної суміші. Лігнінове волокно покращує стійкість асфальтобетону до розтріскування при низьких температурах, тоді як скловолокно відіграє велику роль у покращенні термопластичних властивостей асфальтової суміші. У результаті проведених досліджень було зроблено висновок, що оптимальне дозування лігнінового волокна становить 0,2-0,4 % мас. на асфальтобетонну суміш, а скловолокна – 0,2-0,6 % мас.

В роботі (**Zieliński, 2017**) наведено результати спільного модифікування дорожнього бітуму стирен-бутадієн-стиреном та імідазоліном. Зокрема, було визначено два оптимальні склади модифікованих продуктів: вміст бітуму 88,0 % мас., SBS – 9,0 % мас., імідазолін – 3,0 % мас.; бітум – 88,0 % мас., SBS – 10,0 % мас., імідазолін – 2,0 % мас. Для обох сумішей температура розм'якшення збільшилась, а дуктильність зменшилась. Зразки дорожнього покриття на основі використання такої комбінації модифікаторів характеризувались підвищеною гнучкістю та стійкістю до розтріскування. Зменшення вмісту SBS та збільшення кількості імідазоліну дозволить зменшити витрати на виробництво бітумної суміші (імідазолін, приблизно, в два рази дешевший ніж SBS). Імідазолін

збільшує пенетрацію в'язучого тобто відбувається розрідження бітуму. Також автори звертають увагу на взаємну сумісність цих двох додатків, що є значною перевагою в процесі модифікування.

Незважаючи на те, що хімічне модифікування дорожніх бітумів менш поширене, ніж фізичне, воно теж достатньо інтенсивно вивчається і досліджується, що підтверджується науковими публікаціями (**Gunka, 2021; Gunka, 2022; Gunka, 2023; Moschopedis and Speight, 1976**), в яких як модифікатори пропонується використовувати різні низькомолекулярні органічні сполуки. Для прикладу, описані в роботі (**Moschopedis and Speight, 1976**) дослідження стосуються хімічних перетворень асфальтенів бітуму, зокрема їх сульфуванню, галогенуванню та ін. Кінцевим результатом є введення різноманітних функційних груп у структуру асфальтенів, які, в кінцевому результаті, змінюють характеристики в'язучого.

Автори досліджень (**Лаврова, 2020**) пропонують використовувати фосфоліпіди (залишок фосфатидного концентрату – побічний продукт процесу виробництва біодизеля) з метою підвищення адгезійної здатності дорожніх бітумів. Проведені лабораторні роботи показали, що у дорожніх бітумів при додаванні фосфоліпідів показники температури спалаху, температури розм'якшення та адгезії значно підвищуються, що робить цю добавку перспективною для поліпшення якості бітумів як зв'язуючого матеріалу для дорожніх покриттів.

Цікавою виглядає можливість використання як додатків до дорожніх бітумів нафтополімерних смол (індивідуальних і з різними функційними групами), отриманих на основі побічних продуктів піролізу нафтової сировини, наприклад, фракції C₉ (**Bratychak, 2010; Grynysyn, 2008; Grynysyn, 2010; Strap, 2013; Гринишин, 2007; Криницький, 2006**). Результати досліджень показали, що при введенні в склад бітуму цього типу додатків температура розм'якшення отриманих бітум-полімерних продуктів збільшується, в середньому, на 3-6 °C. Дуктильність при цьому практично не змінюється. Твердість отриманого продукту, що характеризується показником «пенетрація»,

підвищується зі збільшенням вмісту в ньому модифікатора. Адгезійна здатність бітуму покращується, проте даний ефект досягається при доволі високому вмісті модифікатора в бітумі.

Оскільки побічні продукти переробки іншого типу корисних копалин, зокрема вугілля, за своїм хімічним складом і якісно-кількісними характеристиками споріднені з продуктами нафтопереробки, то їх теж можна розглядати як сировину для виробництва модифікаторів дорожніх бітумів або, як готові добавки. Наприклад, роботи (**Erdenetsogt, 2023; Xue, 2017; Xue, 2019**) присвячені використанню кам'яновугільної смоли, отриманої внаслідок коксування вугілля. Зокрема експериментальні дослідження, описані в (**Erdenetsogt, 2023**) передбачають її поділ на фракції п.к – 180 °С (бензинова фракція), 180-360 °С (дизельна фракція) і фр. >360 °С (залишок/ПЕК). Далі, отриманий кам'яновугільний ПЕК додавали в дорожній бітум у кількості 1-5 % мас., після чого аналізували зміну фізико-хімічних властивостей в'язучого. Результати показали, що додавання 3 % мас. ПЕКу в бітум підвищили його пластичність на 12,4 % і температуру розм'якшення на 1,6 °С.

Автори досліджень (**Mamvura, 2020**) окрім кам'яновугільної смоли і відпрацьованої гуми (автомобільних шин) як модифікатор бітуму використовували відпрацьовану моторну оливу. Було встановлено, що дорожній бітум, який містив, крім інших модифікаторів, 20 % мас. моторної оливи продемонстрував кращу стійкість до деформації внаслідок дії навантажень, але меншу стійкість до втомного розтріскування.

Серед всіх нецільових рідких продуктів коксування вугілля слід звернути особливу увагу на, так звані, кумарон-інденвмісні фракції (КІФ). В доволі багатьох джерелах інформації (**Carmody and Kelly, 1940; Gooch, 2007; Granda, 2014; Ionova et al., 2009; Mildenberg, 2008; Neiser and Gottweis, 1969; Wakeman and Weil, 1942; Литвиненко і Носалевич, 1962**) наведено достатньо даних щодо їх характеристик і властивостей, з яких можна зробити висновок, що КІФ можна розглядати як сировину, яка володіє набором важливих характеристик, зокрема:

- доступність у доволі великих кількостях;

- відносно низька вартість;
- доволі високий вміст цінних, з позиції синтезу (ко)олігомерних продуктів, компонентів (кумарон, інден, стирен, карбазол тощо);
- здатність вступати в хімічні перетворення за різними механізмами і в різних умовах, з одержанням при цьому різних за характеристиками продуктів.

Щодо останнього, то найбільш поширеними і отримуваними з цього типу сировини продуктами є кумарон-інденові смоли (KIC). Це достатньо вивчені (ко)олігомери, які в 50-80 роках минулого століття були особливо популярні і використовувалися в багатьох галузях промисловості і народного господарства, зокрема для виробництва лаків, фарб, клеїв, мастик, гумових виробів тощо (**Ellis and Rabinovitz, 1916; Mildenberg, 2008; Neiser and Gottweis, 1969; Stickne, 1948**). Проте на даний час KIC замінили більш доступні і якісні (ко)олігомерні продукти, що призвело до суттєвого зменшення об'ємів виробництва кумарон-інденових смол. Інформації щодо застосування кумарон-інденових смол як додатків до дорожніх бітумів немає. Це доволі дивно, оскільки одними з найбільш цінних характеристик KIC є їх твердість і термічна стійкість. Так, кумарон-інденові смоли, зазвичай, починають переходити з твердого в пластичний стан за температур $>90-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**Carmody and Kelly, 1940; Mildenberg, 2008; Neiser and Gottweis, 1969; Stickne, 1948; Zettlemoyer and Pieski, 1953**). Це дозволяє висунути припущення, що для дорожнього бітуму KIC можуть бути термопластичними додатками, які забезпечуватимуть збільшення температури розм'якшення в'язучого. Імовірно, впливаючи на якість кумарон-інденових смол (змінюючи умов синтезу, підбором каталізатора, введенням в структуру різних функційних груп тощо), окрім твердості, також можна забезпечити позитивний вплив KIC і на інші характеристики дорожнього бітуму, наприклад, адгезію, еластичність тощо.

З огляду на вищесказане вивчення одержання кумарон-інденових смол саме як модифікаторів в'язучих виглядає цікавим науковим напрямком, який заслуговує на детальну увагу.

Розглядаючи вугілля як потенційне джерело сировини для виробництва додатків до дорожніх бітумів доцільно зосередити увагу не тільки на нецільових продуктах коксування кам'яного вугілля окремих марок, а й на низькоякісному некондиційному вугіллі всіх типів і марок загалом. Першочергово, мова йде про сірчисте і високосірчисте вугілля, вміст сірки в якому перевищує 2,5-3,0 % мас.. Як відомо, в Україні його є достатньо (**Амоша, 2013; Білецький, 2011; Довгий, 2001; Зур'ян і Ляшок, 2019; Костик, 2021; Саранчук, 2003**). Так, кількість вугілля у Донецькому басейні (найбільшому в Україні) з вмістом сірки $>2,5$ % мас. становить близько 70 %. Практично все вугілля Львівсько-Волинського басейну можна класифікувати як сірчисте і високосірчисте, оскільки вміст сірки у ньому знаходиться в межах 2,5-8,0 % мас. Буре вугілля в Україні, яке переважно зосереджене в Дніпровському буровугільному басейні, містить 3,0-7,0 % мас. сірки.

Низька якість покладів вітчизняного вугілля стала причиною постійного пошуку нових методів її покращення або безпечних напрямів використання такого вугілля у вихідному (високосірчистому) стані. Наприклад, роботи (**Prysiashnyi et al., 2014; Pysh'yev et al., 2012; Pysh'yev et al., 2012; Pysh'yev et al., 2013; Pysh'yev et al., 2014; Пиш'ев і Присяжний, 2011; Пиш'ев та ін. 2011; Пиш'ев і Братичак, 2015**) показали, що одним з перспективних методів вилучення сірки з вугілля є його оксидатійне знесірчення (ОЗ). Його суть полягає в селективному перетворенні сірки (першочергово, піритної) паро-повітряною сумішшю при температурі 425-450 °С. Цільовим продуктом даної технології є низькосірчисте вугілля. При цьому також утворюються гази знесірчення і смола розкладу. Остання – це суміш продуктів розкладу органічної маси вугілля. За консистенцією і зовнішнім виглядом – це коричнева чи темно-коричнева, в'язка, слаботекуча чи нерухома речовина. Виходячи з цих візуальних ознак, а також ґрунтуючись на органічному походженні смоли можна припустити, що вона може використовуватись як пластифікатор або модифікатор дорожніх бітумів.

Пластифікуючі добавки до дорожніх в'язучих покликані нівелювати негативний побічний ефект термопластичних модифікаторів, зокрема, надавати

бітуму необхідну консистенцію, завдяки якій вони витримують деформаційні навантаження і температурні перепади. Смола низькотемпературної газифікації (смола розкладу органічної маси вугілля), імовірно змогла би забезпечити таку функцію. При цьому, за рахунок доступності сировинної бази (низькоякісного вугілля), вона буде дешевшим пластифікатором ніж промислові аналоги (переважно різного роду нафтові фракції та напівпродукти: мазути, гудрони, екстракти селективного очищення тощо).

Підсумовуючи проведений аналіз джерел інформації щодо розширення спектру модифікаторів дорожніх бітумів можна стверджувати, що на даний час альтернативними, відносно дешевими і доступними джерелами сировини для створення додатків до дорожніх бітумів є:

- відпади життєдіяльності людей, наприклад, пластикова тара, відпрацьована рослинна олія, зношені автомобільні шини тощо;
- некондиційні продукти різних галузей промисловості, наприклад, сільського господарства, переробки вуглеводневих корисних копалин. деревообробки тощо;
- низькоякісні корисні копалини, наприклад, сірчисте і високосірчисте вугілля.

1.4. Висновки до розділу, постановка мети і завдань

Проведений аналіз джерел інформації показав, що у світі, а особливо в Україні, переважна більшість автомобільних доріг збудована і будується на основі асфальтобетонного покриття. Бітум, який є в'язучим компонентом в асфальтобетоні, зараз і в найближчому майбутньому буде достатньо затребуваним будівельним матеріалом. При цьому, з огляду на постійне збільшення кількості транспортних засобів і розбудову мереж автомобільних доріг його споживання залишатиметься на стабільно високому рівні.

Для виробництва нафтового бітуму, зокрема дорожнього, використовують декілька фізичних і фізико-хімічних методів: ректифікацію, окиснення, осадження і компаундування. Окиснення – це основний метод виробництва бітуму в Україні; ректифікація і осадження – у світі.

З огляду на специфіку застосування і експлуатації дорожньому бітуму притаманний доволі широкий спектр різного роду властивостей і показників. Вони повноцінно характеризують його якість з різних сторін, проте часто значно відрізняються своєю суттю.

Дорожні в'язучі класифікують, маркують і упорядковують за низкою ознак використовуючи ряд нормативних документів. Вони чітко поділяють широкий спектр дорожніх бітумів за методом виробництва, типом модифікаторів (або їх відсутністю), якісними характеристиками тощо. З часом вимоги цих стандартів до якості бітуму стають все жорсткіші.

Бітуму, який би одночасно задовольняв всі вимоги, встановлені нормативними документами для його використання в будівництві і/чи ремонті автомобільних доріг, імовірно, не існує і отримати його неможливо.

На даний час, для будівництва і ремонту автомобільних доріг, переважно, використовують модифіковані дорожні бітуми. Вони, залежно від типу додатка (модифікатора), порівняно зі звичайними в'язучими, володіють покращеними адгезійними, еластичними, термопластичними й іншими характеристиками.

Основними методами поєднання бітуму з модифікаторами є фізичне або хімічне модифікування. Весь спектр промислово використовуваних додатків здебільшого поділяють на такі основні (найбільш об'ємні і вживані) групи за напрямом дії: термопласти, еластопласти (еластифікатори), термоеластопласти, адгезиви.

Всі вони, як і будь-які товарні продукти, мають ряд переваг і недоліків. Найбільш суттєвими недоліками є дефіцит (обмеженість) сировини для виробництва додатків і їх висока вартість. У зв'язку з цим постійно ведуться наукові і науково-практичні роботи, метою яких є пошук доступних і в

необмеженій кількості типів сировини для виробництва модифікаторів дорожніх бітумів, а також розроблення нових недорогих і дієвих додатків.

На даний час для розширення спектру модифікаторів дорожніх бітумів альтернативними, відносно дешевими і доступними джерелами сировини є: відпади життєдіяльності людей; некондиційні продукти різних галузей промисловості; низькоякісні корисні копалини. Серед цього переліку особливої уваги заслуговують нецільові (побічні) рідкі продукти коксування вугілля і низькоякісне сірчисте й високосірчисте вугілля. У наукових і науково-практичних джерелах інформації дані щодо можливого використання цих типів сировини для створення додатків до дорожніх бітумів або зовсім відсутні, або наведені в кількості, яка недостатня для їх вичерпної оцінки.

Таким чином, метою досліджень є розроблення наукових та технологічних основ процесів одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля, зокрема, з кумарон-інденвмісної сировини і смоли низькотемпературної газифікації високосірчистих твердих копалин.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні основні завдання:

- вивчити основні наукові закономірності синтезу (вибір умов, тип каталізатора, вплив чинників тощо) кумарон-інденових модифікаторів дорожніх бітумів з кумарон-інденвмісних фракцій, вилучених із нецільових рідких продуктів коксування вугілля;
- дослідити характеристики отриманих модифікаторів з позиції їх впливу на якість дорожнього бітуму; отримати різнотипні за напрямом дії добавки;
- вивчити основні наукові закономірності низькотемпературної газифікації низькоякісного високосірчистого вугілля в напрямку одержання максимальної кількості смоли розкладу органічної маси вугілля як пластифікуючого додатка до дорожніх бітумів;

- дослідити характеристики отриманого пластифікуючого додатка з позиції його впливу на якість дорожнього бітуму, зокрема, в поєднанні з кумарон-інденовими модифікаторами;
- здійснити математичну оцінку процесів одержання кумарон-інденових модифікаторів, на основі яких знайти оптимальні умови;
- в оптимальних умовах синтезувати кумарон-інденові добавки; промодифікувати ними бітуми; отримати зразки асфальтобетону з використанням модифікованого бітуму, проаналізувати їх характеристики;
- скласти матеріальні баланси процесів виробництва модифікуючих і пластифікуючого додатків і модифікування ними бітумів; запропонувати відповідні технологічні схеми і здійснити оцінку економічної доцільності пропонованих технологій;
- провести випробування процесів виробництва модифікуючих і пластифікуючого додатків і модифікування ними бітумів; створити нормативно-технічну документацію для їх дослідно-промислового впровадження.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ, АНАЛІЗІВ, РОЗРАХУНКІВ

В даному розділі подано характеристики використовуваних в дослідженнях речовин і матеріалів, 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 і матеріалів

2.1.1. Характеристики сировини для одержання модифікуючих додатків. Для одержання кумарон-інденових модифікаторів (КІМ) на ПАТ «Ясинівський коксохімічний завод» (м. Макіївка, Україна), ПАТ «ЮЖКОКС» (м. Кам'янське, Україна) та ПрАТ «Запоріжжкокс» (м. Запоріжжя, Україна) в різний час, з 2013 по 2019 рік, було відібрано кілька зразків різнотипних нецільових продуктів коксування вугілля, зокрема:

- дві широкі кумарон-інденові фракції («важкий бензол») (ШКІФ1 і ШКІФ2);
- легку фракцію кам'яновугільної смоли (ЛФКВС).

Їх фракційний склад наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Фракційний склад сировини для одержання кумарон-інденових модифікаторів

Кількість відігнаної фракції, % об.	Температура, °С		
	ШКІФ1	ШКІФ2	ЛФКВС
0 (початок перегонки)	125	123	90
10	137	131	94
20	141	135	98
30	143	140	102

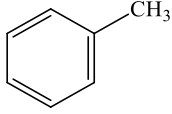
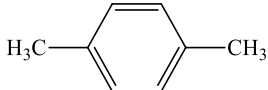
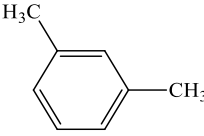
Продовження табл. 2.1

40	145	143	108
50	149	145	119
60	153	146	126
70	158	150	143
80	170	161	156
90	180	176	175
95	195	179	201
98-99 (кінець перегонки)	215	201	205

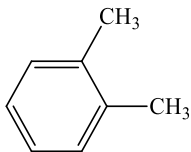
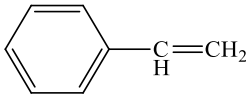
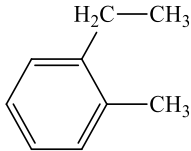
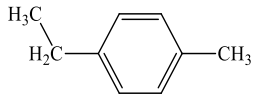
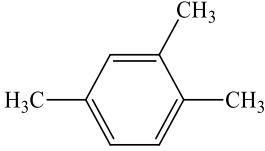
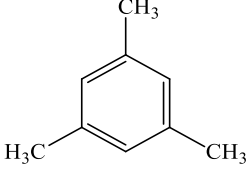
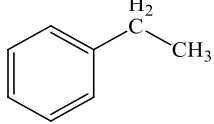
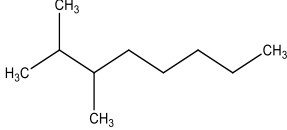
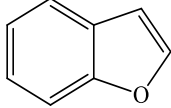
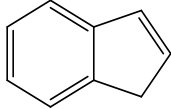
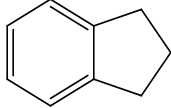
Використовуючи хроматографічний аналіз було встановлено якісно-кількісний склад сировини (табл. 2.2).

Таблиця 2.2

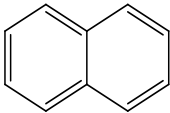
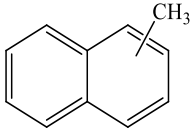
Якісно-кількісний склад сировини для одержання кумарон-інденових модифікаторів

№ з/п	Компонент	Структурна формула	Вміст, % мас.		
			ШКІФ1	ШКІФ2	ЛФКВС
1	Бензен		3,02	2,13	35,06
2	Толуен		9,11	15,28	23,78
3	П-ксилен		25,32	39,27	17,55
4	М-ксилен				

Продовження табл. 2.2

5	О-ксилен		4,88	7,60	2,34
6	Стирен		17,85	3,61	1,26
7	1-метил-2-етилбензен		1,31	1,56	—
	1-метил-4-етилбензен			—	—
8	1,2,4-триметилбензен (псевдокумол)		3,20	2,04	1,18
9	1,3,5-триметилбензен (мезитилен)		—	2,44	—
10	Етилбензен		—	—	1,84
11	2,3-диметилоктан		3,49	—	—
12	Кумарон		1,31	2,05	1,29
13	Інден		16,39	19,65	3,94
14	2,3-дигідроінден (гідрінден)		1,08	—	4,37

Продовження табл. 2.2

15	Нафталін		1,15	2,51	1,79
16	Метилнафталіни		—	—	3,56
17	Інші вуглеводні ¹ та неідентифіковані речовини	—	11,89	1,86	2,04
18	Всього	—	100,00	100,00	100,00
19	Кількість смолоутворюючих² компонентів, % мас.	—	35,55	25,31	6,49
20	Вміст стирену в смолоутворюючих² компонентах, % мас.	—	50,21	14,26	19,41
21	Вміст кумарону в смолоутворюючих² компонентах, % мас.	—	3,69	8,10	19,88
22	Вміст індену в смолоутворюючих² компонентах, % мас.	—	46,10	77,64	60,71

¹ Компоненти, вміст яких у всіх зразках не перевищував 1,0 % мас.

² Стирен, кумарон, інден.

Аналізуючи кількісно-якісний склад зразків сировини (табл. 2.2) видно, що її основними компонентами є толуол, ксилоли та інден. Крім них ЛФКВС більш ніж на третину складається з бензену, а у ШКІФ1 присутня значна кількість стирену.

Про різнотипність вибраної сировини свідчить різний вміст в її зразках смолоутворюючих компонентів: у ШКІФ1 – 35,55 % мас.; у ШКІФ2 – 25,31 % мас.; у ЛФКВС – 6,49 % мас.

Для збільшення концентрації ненасичених речовин в сировині, а також для її урізноманітнення щодо основних смолоутворюючих компонентів, з вихідних ШКІФ1, ШКІФ2 і ЛФКВС методом атмосферної перегонки були виділені кілька вузьких кумарон-інденових фракцій (ВКІФ). Їх характеристики наведено в табл. 2.3 і 2.4.

Таблиця 2.3

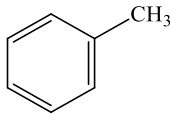
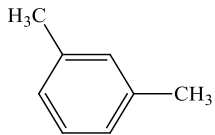
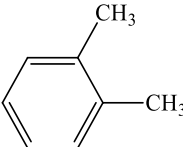
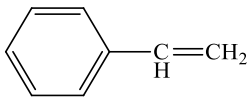
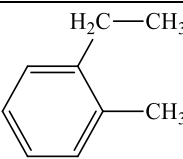
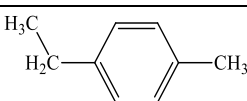
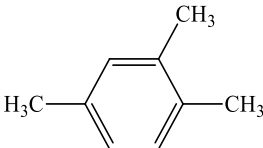
Фракційний склад вузьких кумарон-інденових фракцій

Кількість відігнаної фракції, % об.	Температура, °C			
	ВКІФ1 ¹ (фр. 140-190 °C)	ВКІФ2 ² (фр. 170-210 °C)	ВКІФ3 ³ (фр. 140-190 °C)	ВКІФ4 ⁴ (фр.130-190 °C)
0 (початок)	139	169	137	117
10	140	172	142	137
20	140	174	144	144
30	141	176	145	148
40	142	177	145	153
50	146	180	148	158
60	150	184	150	163
70	155	187	159	168
80	160	195	173	173
90	168	198	177	179
95	180	205	179	187
98-99 (кінець)	205	215	201	190

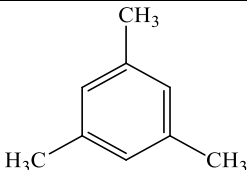
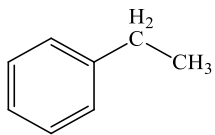
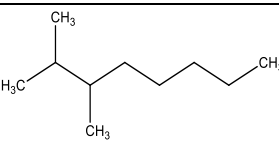
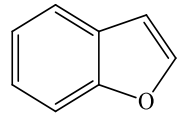
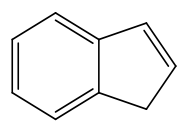
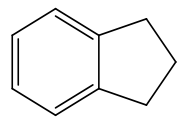
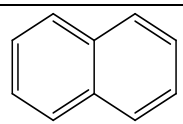
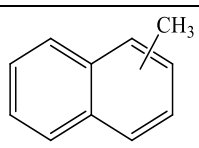
¹ ВКІФ1 відігнана з ШКІФ1.² ВКІФ2 відігнана з ШКІФ1.³ ВКІФ3 відігнана з ШКІФ2.⁴ ВКІФ4 відігнана з ЛФКВС.

Таблиця 2.4

Якісно-кількісний склад вузьких кумарон-інденових фракцій

№ з/п	Компонент	Структурна формула	Вміст, % мас.			
			ВКІФ1 ¹ (фр. 140-190 °C)	ВКІФ2 ² (фр. 170-210 °C)	ВКІФ3 ³ (фр. 140-190 °C)	ВКІФ4 ⁴ (фр. 130-190 °C)
1	Толуен		4,44	–	7,34	10,34
2	П-ксилен		27,61	9,18	39,40	25,73
3	М-ксилен					
4	О-ксилен		5,15	3,34	8,26	4,24
5	Стирен		18,13	9,05	3,86	2,51
6	1-метил-2-етилбензен		1,46	1,08	2,11	4,94
7	1-метил-4-етилбензен				–	
8	1,2,4-триметилбензен (псевдокумол)		4,31	3,48	2,69	3,41

Продовження табл. 2.4

9	1,3,5-триметилбензен (мезитилен)		0,33	0,20	—	—
10	Етилбензен		1,98	—	—	2,38
11	2,3-диметилоктан		3,81	6,92	—	—
12	Кумарон		1,65	4,01	2,69	3,55
13	Інден		22,15	44,79	27,24	11,05
14	2,3-дигідроінден (гідрінден)		1,14	3,97	—	12,85
15	Нафталін		2,08	5,21	3,54	4,00
16	Метилнафталіни		—	—	—	10,58
17	Інші вуглеводні ⁵ та неідентифіковані речовини	—	5,76	8,77	2,87	4,42
18	Всього	—	100,00	100,00	100,00	100,00
19	Кількість смолоутворюючих⁶ компонентів, % мас.	—	41,93	57,85	33,79	17,11

Продовження табл. 2.4

20	Вміст стирену в смолоутворюючих⁶ компонентах, % мас.	–	43,24	15,65	11,42	14,67
21	Вміст кумарону в смолоутворюючих⁶ компонентах, % мас.	–	3,94	6,93	7,96	20,75
22	Вміст індену в смолоутворюючих⁶ компонентах, % мас.	–	52,82	77,42	80,62	64,58

¹ ВКІФ1 відігнана з ШКІФ1.² ВКІФ2 відігнана з ШКІФ1.³ ВКІФ3 відігнана з ШКІФ2.⁴ ВКІФ4 відігнана з ЛФКВС.⁵ Компоненти, вміст яких у всіх зразках не перевищував 1,0 % мас.⁶ Стирен, кумарон, інден.

Порівнюючи дані табл. 2.2 і 2.4 видно, що вміст основних реакційноздатних компонентів (стирену, кумарону й індену) у вузьких фракціях значно вищий ніж у широких. Також дещо підвищився вміст індену в сировині, який згідно (**Ionova et al., 2009; Mildenberg et al., 2008; Neiser and Gottweis, 1969**) є визначальними компонентом при одержанні кумарон-інденових смол.

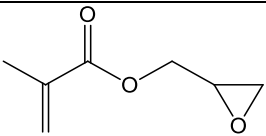
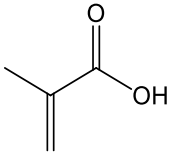
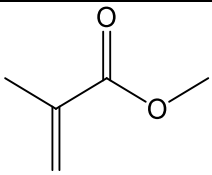
Для одержання кумарон-інденових модифікаторів з додатковими функційними групами (кисневмісними і азотовмісними), крім кумарон-іденових фракцій, використовували ряд речовин, характеристики яких наведено в табл. 2.5.

Таблиця 2.5

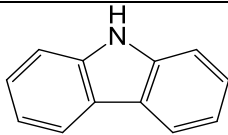
Характеристики носіїв функційних груп

Показник	Розмірність	Значення
Гліцидилметакрилат¹ (2,3-епоксипропіл метакрилат, ГМА)		
CAS номер	–	106-91-2

Продовження табл. 2.5

Молекулярна формула	—	$C_7H_{10}O_3$
Структурна формула	—	
Агрегатний стан	—	Рідина
Колір	—	Прозора
Молярна маса	г/моль	142,15
Густина (при 20 °С)	кг/м ³	1075
Температура кипіння	°С	189
Розчинність у воді (при 20 °С)	г/л	5,0-10,0
Метакрилова кислота ² (2-метилпро-2-єнова кислота, МАК)		
CAS номер	—	79-41-4
Молекулярна формула	—	$C_4H_6O_2$
Структурна формула	—	
Агрегатний стан	—	Рідина
Колір	—	Прозора
Молярна маса	г/моль	86,09
Густина (при 25 °С)	кг/м ³	1015
Температура кипіння	°С	163
Розчинність у воді (при 20 °С)	г/л	97
Метилметакрилат ³ (метил-2-метилпроп-2-єноат, ММА)		
CAS номер	—	80-62-6
Молекулярна формула	—	$C_5H_8O_2$
Структурна формула	—	
Агрегатний стан	—	Рідина

Продовження табл. 2.5

Колір	—	Прозора
Молярна маса	г/моль	100,12
Густина (при 25 °С)	кг/м ³	936
Температура кипіння	°С	100
Розчинність у воді (при 20 °С)	г/л	15
Карбазол ⁴ (9-азо-флуорен)		
CAS номер	—	86-74-8
Молекулярна формула	—	C ₁₂ H ₉ N
Структурна формула	—	
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

¹ Для введення в структуру КІМ епоксидної функційної групи.

² Для введення в структуру КІМ карбоксильної функційної групи.

³ Для введення в структуру КІМ метакрилатних фрагментів (естерних зв'язків).

⁴ Для введення в структуру КІМ азотовмісної функційної групи.

2.1.2. Характеристики сировини для одержання пластифікуючого додатку. Для одержання пластифікуючого додатку до дорожнього бітуму як сировину використовували буре вугілля (марка Б), відібране на Морозівському

родовищі Дніпровського бурого-вугільного басейну (Україна). Його подрібнювали і розсіювали на фракції. Для досліджень використовували фракцію 0,1-0,25 мм. Характеристики використовуваного бурого вугілля наведені в табл. 2.6.

Таблиця 2.6

Характеристики фр. 0,1-0,25 мм бурого вугілля

Показник	Розмірність	Значення
Вміст води (W^a)	% мас.	12,77
Зольність (A^d)	% мас.	9,61
Вихід летких речовин (V^{daf})	% мас.	64,15
Вміст сірки:		
- загальної (S_t^d)		4,12
- піритної (S_p^d)	% мас.	2,02
- органічної (S_o^d)		1,98
- сульфатної ($S_{SO_4}^d$)		0,12

З наведених в табл. 2.6 характеристик видно, що досліджуване буре вугілля відноситься до високосірчастого, оскільки вміст загальної сірки в ньому перевищує 4,0 % мас..

2.1.3. Характеристики досліджуваних бітумів. Для модифікування на ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук, Україна) і на Львівській асфальтно-бітумній базі (м. Львів, Україна) в різний час, з 2013 по 2020 рік, було відібрано кілька зразків окисненого нафтового дорожнього бітуму, зокрема:

- бітум нафтовий дорожній в'язкий марки БНД 60/90;
- бітум нафтовий дорожній в'язкий марки БНД 70/100;

Слід зауважити, що, як було сказано в п.п. 1.1.5, за час проведення експериментальних досліджень, результати яких увійшли в дисертаційну роботу, кілька разів змінювались вимоги нормативних документів щодо якості дорожніх нафтових бітумів і маркування останніх. Тому, по мірі виконання

експериментальних досліджень і аналізу їх результатів користувались виключно діючими на той момент стандартами.

Характеристики досліджуваних бітумів наведено в табл. 2.7.

Таблиця 2.7

Характеристики досліджуваних бітумів

Показник	Розмірність	Значення для зразка				Норма для марки	
		БНД1 (марка БНД 60/90)	БНД2 (марка БНД 60/90)	БНД3 (марка БНД 70/100)	БНД4 (марка БНД 70/100)	БНД 60/90 (ДСТУ 4044:2001)	БНД 70/100 (ДСТУ 4044:2019)
Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С	0,1 мм	62	70	76	71	Від 61 до 90 включно	Від 71 до 100 включно
Температура розм'якшення	°С	47	46	48	46	Від 47 до 53 включно	Від 45 до 51 включно
Температура крихкості по методу Фрааса	°С	–15	–18	–14	–10	≤ –12	≤ –13
Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С	см	75	63	69	91	≥ 55	≥ 60
Зчеплюваність із поверхнею скла	%	46	33	44	39	Не нормується	≥ 18
Зчеплюваність із поверхнею щебеню ¹	бали	3,0	3,0	2,5	2,5	Не нормується	Не нормується
Інтервал пластичності ¹	°С	62	64	62	56	Не нормується	Не нормується
Зміна маси (після прогрівання, метод TFOT)	%	0,2	0,05	0,08	0,03	≤ 0,8	≤ 0,9
Залишкова пенетрація (після прогрівання, метод TFOT)	%	50	93	80,2	77,5	≥ 60	≥ 59
Зміна температури розм'якшення (після прогрівання, метод TFOT)	°С	4,0	2,0	4,1	6,2	≤ 6	≤ 6
Індекс пенетрації	–	–1,0	–1,5	–0,70	–0,65	–2,0...+1,0	–2,0...+1,0

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

2.1.4. Характеристики допоміжних речовин і матеріалів, використаних в експериментальних дослідженнях. Як каталізатор в процесі синтезу кумарон-інденових модифікаторів (звичайних і з азотовмісною функційною групою) використовували наступні речовини:

- тетрахлорид титану (TiCl_4) – безбарвна (іноді з жовтуватим або зеленувато-жовтим відтінком) прозора рідина, густиною $1,70 \text{ г/см}^3$;
- безводний алюміній хлорид (AlCl_3) – білий кристалічний порошок, густиною $2,47 \text{ г/см}^3$;
- концентровану сульфатну кислоту (H_2SO_4) марки «х.ч.», безбарвну маслянисту рідину, густиною $1,83 \text{ г/см}^3$.

Як ініціатор в процесі синтезу кумарон-інденових модифікаторів з кисневмісними функційними групами використовували наступні речовини:

- похідна епоксидної смоли ЕД-24; використовували у вигляді 50-% розчину в толуені; молекулярна маса – 420, активний кисень $[\text{O}]_{\text{акт.}}$ – 2,5 %, вміст епоксидних груп – 8,4 %; використовували для синтезу КІМ з епоксидними групами;
- 2,2`-Азобіс (2-метилпропіонітрил) (ДАК); використовували у вигляді 0,2 М розчину в толуені; виробник – фірма «Sigma-Aldrich»; відносна густина розчину – 0,858, показник заломлення – 1,495; використовували для синтезу КІМ з карбоксильними групами та метакрилатними фрагментами.

Крім каталізаторів й ініціаторів, в процесі синтезу кумарон-інденових модифікаторів використовували ряд допоміжних речовин, зокрема:

- петролейний етер типу ч.д.а; фракція 40-70 °С, відносна густина – 0,650, ароматичні та ненасичені вуглеводні, вода та механічні домішки відсутні;
- стирен; перед використанням стирен сушили твердим лугом і очищали дистиляцією за температури 50 °С та залишкового тиску 300-400 Па; відносна густина – 0,906;
- 72 %-а сульфатна кислота типу ч.д.а.

Для порівняння результатів лабораторних досліджень з промисловими показниками використовували зразок кумарон-інденової смоли, отриманої на заводі фірми «Shanghai ZZ New Material Tech. Co., Ltd» (Китай). Її температура розм'якшення ($t_{\text{розм.}}$) становила 91 °С.

Зчеплюваність вихідних бітумів (ДСТУ 4044:2001; ДСТУ 4044:2019) і модифікованих (ДСТУ Б В.2.7-135:2007; ДСТУ Б В.2.7-135:2014; ДСТУ 9116:2021; СОУ 45.2-00018112-067:2011) зі щебенем, а також приготування асфальтобетонних сумішей здійснювали, використовуючи 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). Склад кам'яного матеріалу наведений в табл. 2.8.

Таблиця 2.8

Елементний склад кам'яного матеріалу

Атомний номер	Елемент / окисд	Серія	Інтенсивність	Концентрація елемента / окисда, %
13	Al / Al ₂ O ₃	K	302097	6,16 / 11,64
14	Si / SiO₂	K	3167423	27,01 / 57,79
19	K / K ₂ O	K	62447	14,47 / 17,44
20	Ca / CaO	K	20510	3,91 / 5,48
22	Ti / TiO ₂	K	6153	0,44 / 0,73
25	Mn / MnO	K	4516	0,08 / 0,10
26	Fe / Fe ₂ O ₃	K	428114	4,66 / 6,66
30	Zn / ZnO	K	6161	0,02 / 0,02
31	Ga / Ga ₂ O ₃	K	4395	0,01 / 0,01
38	Sr / SrO	K	129299	0,07 / 0,08
40	Zr / ZrO ₂	K	52632	0,02 / 0,03
82	Pb / PbO	L	10160	0,02 / 0,02

З даних, наведених в табл. 2.8 видно, що щебінь відноситься до кам'яного матеріалу кислого типу (вміст силіцію становить 27,01 %). Тому бітум проявлятиме низьку зчеплюваність з ним. Тобто для визначення адгезії між бітумним і кам'яним матеріалом був вибраний «найгірший» варіант щебеню, що дозволило найбільш реально оцінювати адгезійні властивості вихідного та модифікованого бітуму. Вибраний щебінь задовольняє вимоги відповідних нормативних документів (ДСТУ Б В.2.7-75-98; ДСТУ 8787:2018).

Зчеплюваність вихідних (ДСТУ 4044:2001; ДСТУ 4044:2019) і модифікованих (ДСТУ Б В.2.7-135:2007; ДСТУ Б В.2.7-135:2014; ДСТУ 9116:2021; СОУ 45.2-00018112-067:2011) бітумів зі склом визначали на скляних пластинах прямокутної форми з листового скла, які задовольняють вимоги відповідних нормативних документів (ДСТУ 9169:2021; ДСТУ Б В.2.7-122:2009).

Як пластифікатор в процесі модифікування бітуму використовували ряд речовин з високим вмістом олив ароматично-нафтової основи, а саме:

- гудрон (отриманий із західноукраїнських нафт і орховицької нафти);
- екстракт селективного очищення (дистиляційний і залишковий);
- оливу трансмісійну товарну SAE 140.

Їх характеристики наведені в табл. 2.9-2.10.

Таблиця 2.9

Характеристики гудронів

Показник	Розмірність	Значення для гудрону, отриманого з	
		суміші західноукраїнських нафт	орховицької нафти
Температура розм'якшення	°C	43	38
Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °C	0,1 мм	98	112

Продовження табл. 2.9

Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С	см	15	>100
---	----	----	------

Таблиця 2.10

Характеристики екстрактів селективного очищення оливних фракцій

Показник	Розмірність	Значення для екстракту	
		залишкового	дистиляційного
Густина при 20 °С	кг/м ³	987,30	985,70
Показник заломлення (n_D^{20})	—	1,5622	1,5644
В'язкість кінематична:	мм ² /с		
за температури 50 °С		128,40	115,40
за температури 80 °С		27,85	23,30
за температури 100 °С		11,80	10,30

Як промисловий модифікатор для отримання модифікованих бітумів використовували Kraton D 1152 – лінійний блок-кополімер на основі стирену і бутадієну; температура розм'якшення – 200 °С.

2.2. Методики проведення експериментів

Структура експериментальних досліджень була доволі складною. В ході їх проведення спочатку отримувались кілька продуктів, які можна класифікувати як товарні (кумарон-інденовий модифікатор, кумарон-інденові модифікатори з додатковими функційними групами, пластифікатор). Далі вони в різних комбінаціях поєднувались з дорожнім бітумом із одержанням вже модифікованого дорожнього бітуму. Саме останній слід вважати кінцевим/головним/цільовим продуктом. Проте, як зазначено вище, його

неможливо отримати без участі всіх першочергово отриманих продуктів. Для кращого розуміння послідовність виконання експериментальних досліджень наведена на рис. 2.1, а нижче описано методики кожної стадії.

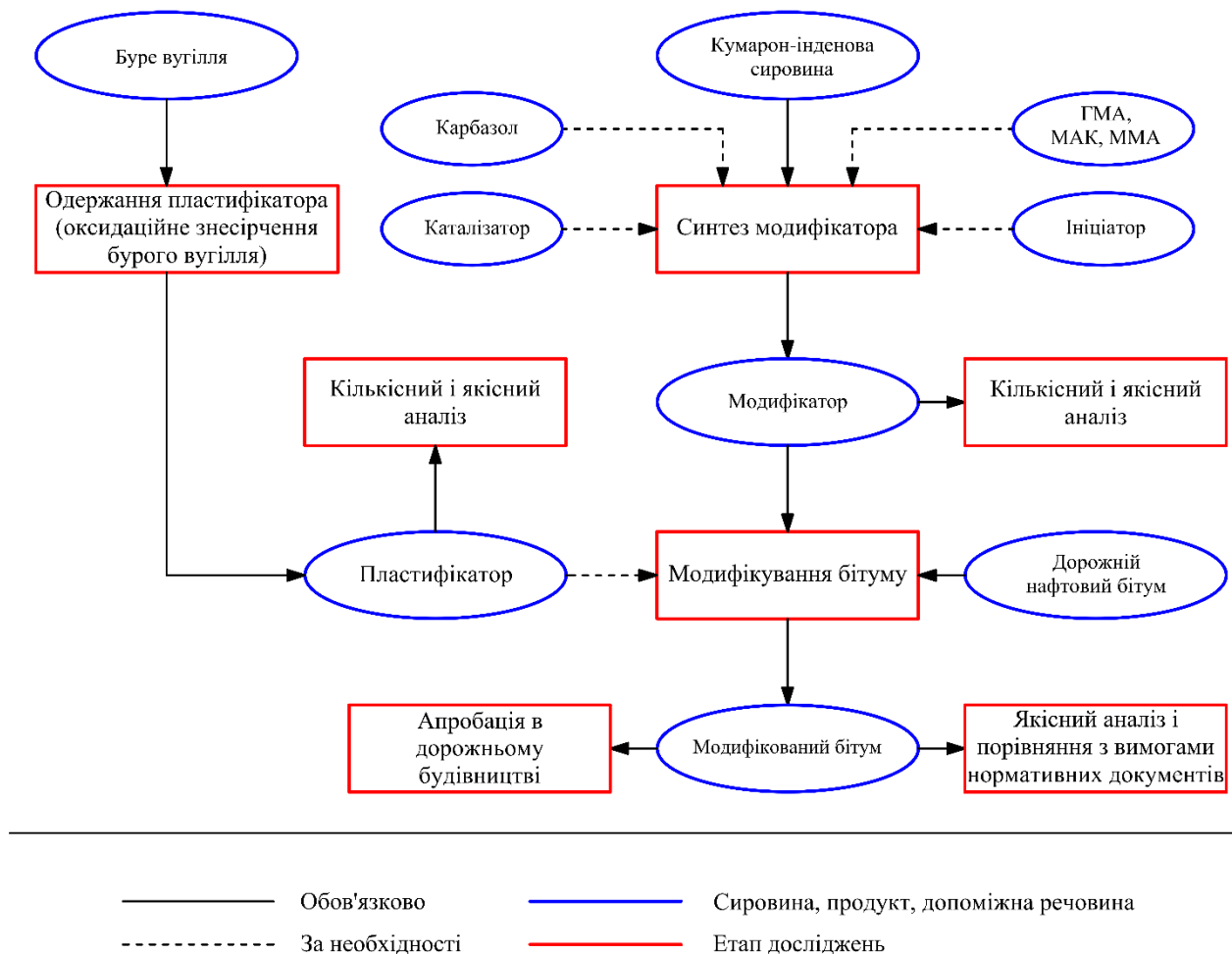


Рис. 2.1. Блок-схема експериментальних досліджень

2.2.1. Синтез модифікуючих додатків. Синтез кумарон-інденового модифікатора і кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою здійснювали методом йонної (ко)олігомеризації кумарон-інденової сировини.

Синтез кумарон-інденового модифікатора з додатковими кисневмісними функційними групами (епоксидною, карбоксильною і метакрилатними фрагментами) здійснювали методом радикальної (ко)олігомеризації кумарон-інденової сировини.

Нижче наведено алгоритм дій для двох методик синтезу.

Йонна (ко)олігомеризація кумарон-інденової сировини:

- осушення кумарон-інденової сировини і видалення з неї піридинових основ (змішування з 72 %-ою сульфатною кислотою);
- завантаження компонентів сировини (ШКІФ чи ВКІФ або ШКІФ + карбазол чи ВКІФ + карбазол) в реактор;
- вмикання перемішування з фіксацією сталої кількості обертів мішалки;
- нагрівання реакційного середовища (з врахуванням екзоефекту процесу), додавання каталізатора, початок синтезу;
- закінчення синтезу, промивання отриманого продукту водою до нейтральної реакції з одночасним охолодженням до кімнатної температури;
- відділення непрореагованої сировини від модифікатора методом вакуумної дистиляції;
- складання матеріального балансу процесу.

Радикальна (ко)олігомеризація кумарон-інденової сировини:

- завантаження компонентів сировини (ШКІФ + ГМА/МАК/ММА + ініціатор чи ВКІФ + ГМА/МАК/ММА + ініціатор) в реактор;
- вмикання перемішування з фіксацією сталої кількості обертів мішалки;
- продування реактора інертним газом і його герметизація;
- нагрівання реакційного середовища, початок синтезу;
- закінчення синтезу, охолодження отриманого продукту до кімнатної температури, осадження петролейним етером;
- відділення непрореагованої сировини від модифікатора методом вакуумного сушіння;
- складання матеріального балансу процесу.

На рис. 2.2 схематично наведено лабораторну установку синтезу кумарон-інденових модифікаторів.

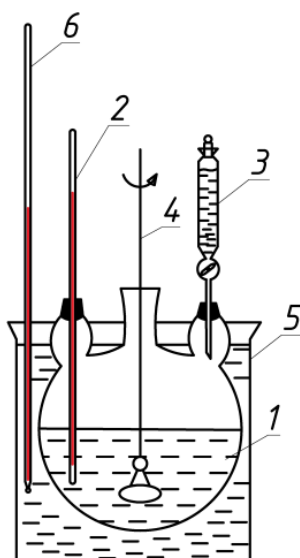


Рис. 2.2. Лабораторна установка синтезу
кумарон-інденових модифікаторів

1 – реактор; 2, 6 – термометр/термопара; 3 – ділильна лійка/дозатор;
4 – перемішувальний пристрій; 5 – термостат.

2.2.2. Одержання пластифікуючого додатку. Пластифікуючий додаток (пластифікатор) до дорожніх бітумів одержували термооксидативним розкладом бурого вугілля в присутності води і кисню (метод низькотемпературної газифікації). Суть цього методу полягає в обробці вугілля сумішшю повітря і води за підвищеної температури. Продуктами низькотемпературної газифікації є вугілля зі зменшеним вмістом сірки, газ знесірчення і смола розкладу органічної маси вугілля. Остання і є пластифікатором дорожніх бітумів, вона є цільовим продуктом процесу.

Алгоритм дій низькотемпературної газифікації наступний:

- монтаж реактора в печі, під'єднання до реактора нагрівача паро-повітряної суміші (ППС), вловлювача смоли розкладу вугілля і накопичувача газів знесірчення (газометра), монтаж решти елементів установки;
- нагрівання реактора і підігрівача ППС;
- встановлення необхідної витрати повітря і води (налаштування роботи блоку підготовки і подачі паро-повітряної суміші);

- припинення подачі ППС, завантаження вугілля в реактор, вмикання подачі ППС, фіксація початку процесу;
- закінчення процесу, розбирання установки, охолодження реактора;
- кількісна оцінка продуктів процесу (знесірченого вугілля, смоли розкладу, газів знесірчення), складання матеріального балансу процесу.

На рис. 2.3 схематично наведено лабораторну установку низькотемпературної газифікації бурого вугілля.

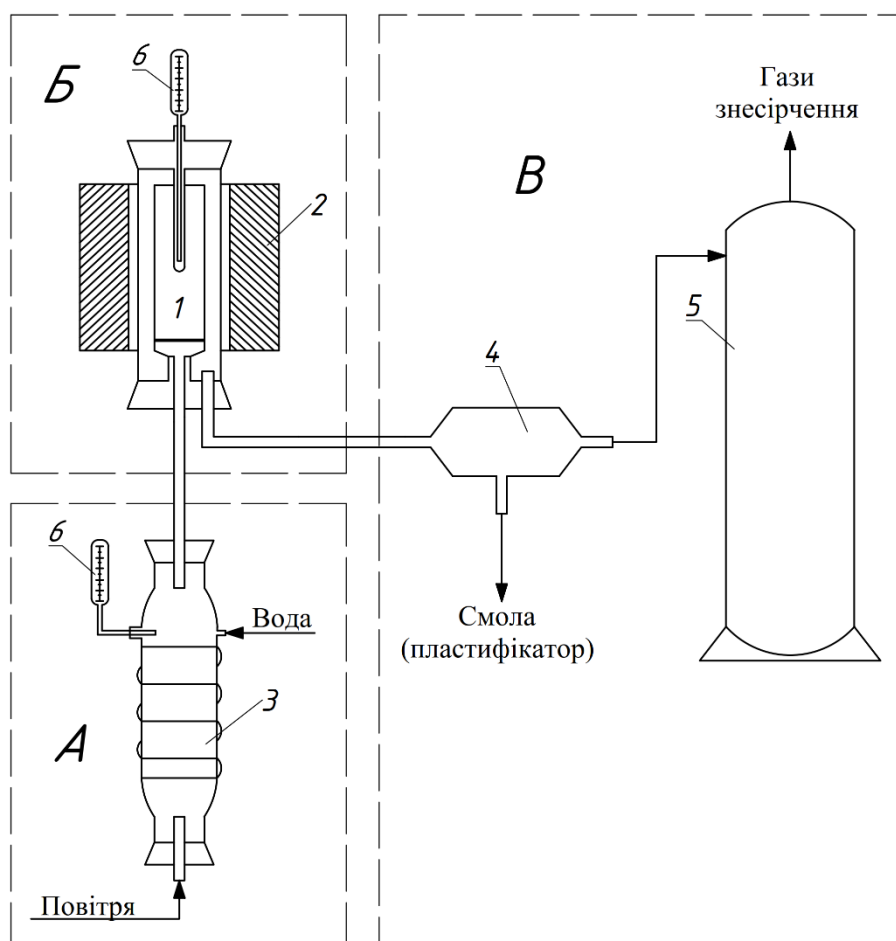


Рис. 2.3. Лабораторна установка низькотемпературної газифікації вугілля

А – блок підготовки паро-повітряної суміші; Б – реакторний блок; В – блок уловлення і збору летких продуктів процесу

1 – реактор; 2 – піч; 3 – нагрівач; 4 – вловлювач смоли; 5 – вловлювач газів;

6 – термометр/термопара.

Після низькотемпературної газифікації від отриманої смоли відфільтровували частинки вугілля, які могли захопитись леткими і

газоподібними продуктами процесу і винестись з реакційної зони (киплячого шару). Фільтрацію проводили впродовж однієї години при температурі 60 °С. Як фільтр використовували знезолений фільтрувальний папір «червона стрічка».

2.2.3. Одержання модифікованих дорожніх бітумів. Модифіковані дорожні бітуми отримували за наступним алгоритмом дій:

- завантаження вихідного бітуму в ємність змішування;
- нагрівання бітуму до температури модифікування;
- вмикання перемішування з фіксацією сталої кількості обертів мішалки;
- додавання до нагрітого бітуму кумарон-інденового модифікатора (КІМ), фіксація початку модифікування;
- закінчення модифікування, вимикання нагрівання і перемішування;
- якісний аналіз модифікованого бітуму.

Далі, після якісного аналізу модифікованого в'язучого робили висновок про його відповідність вимогам нормативних документів в галузі бітумних дорожніх будівельних матеріалів.

На рис. 2.4. схематично наведено лабораторну установку одержання модифікованих бітумів.

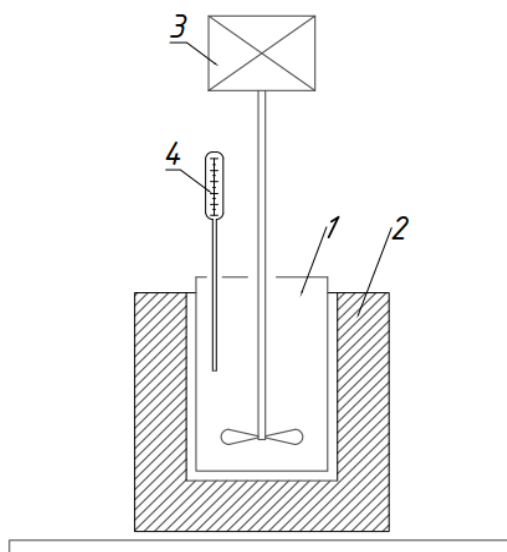


Рис. 2.4. Лабораторна установка модифікування бітуму

1 – ємність змішування; 2 – нагрівач/термостат; 3 – перемішувальний пристрій;

4 – термометр/термопара.

2.3. Методики проведення аналізів і випробувань

2.3.1. Визначення фізико-технологічних показників. Оскільки за своєю природою кумарон-інденова сировина схожа до світлих нафтопродуктів (бензин, дизельне паливо), то її фракційний склад визначали згідно методики, поданої у (ГОСТ 2177-99) на апараті АРН-2.

Якісні характеристики зразків вихідних та модифікованих бітумів визначали згідно методик, наведених у відповідних нормативних документах (табл. 2.11). Щодо останніх, то слід зауважити, що за час проведення експериментальних досліджень, результати яких увійшли в дисертаційну роботу вони кілька разів змінювались, тому в табл. 2.11 наведено всі нормативні документи. Частина з них діючі зараз, частина – ні. При визначенні того чи іншого показника користувались виключно діючим на той момент документом.

Таблиця 2.11

Аналіз вихідних та модифікованих бітумів

№ з/п	Показник	Нормативний документ
1	Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С	(ГОСТ 11501-78; ДСТУ EN 1426:2018)
2	Температура розм'якшеності	(ГОСТ 11506-73; ДСТУ EN 1427:2018)
3	Температура крижкості по методу Фрааса	(ГОСТ 11507-78; ДСТУ EN 12593:2018)
4	Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С і 0 °С	(ГОСТ 11505-75; ДСТУ 8825:2019)
5	Еластичність за 25 °С	(ДСТУ Б В.2.7-135:2007 (п.п 9.5); ДСТУ EN 13398:2018)
6	Зчеплюваність із поверхнею скла	(ДСТУ Б В.2.7-81-98; ДСТУ 9169:2021)

Продовження табл. 2.11

7	Зчеплюваність із поверхнею щебеню	(ДСТУ Б В.2.7-89-99; ДСТУ 8787:2018)
8	Зміна маси (після прогрівання)	(ГОСТ 18180-72; ДСТУ EN 12607-1:2015; ДСТУ EN 12607-2:2019)
9	Залишкова penetрація (після прогрівання)	(ДСТУ Б В.2.7-135:2007; ДСТУ EN 12607-1:2015; ДСТУ EN 12607-2:2019)
10	Зміна температури розм'якшеності (після прогрівання)	(ДСТУ Б В.2.7-135:2007; ДСТУ EN 12607-1:2015; ДСТУ EN 12607-2:2019)
11	Розшарування при зберіганні	(ДСТУ Б В.2.7-135:2007 (п.п 9.8); ДСТУ EN 13399:2018)
12	Температура спалаху у відкритому тиглі	(ГОСТ 4333-87; ДСТУ ГОСТ 4333:2018)

Температуру розм'якшення КІМ визначали за тією ж методикою, що й для бітуму (ГОСТ 11506-73; ДСТУ EN 1427:2018) з урахуванням особливостей, пов'язаних з підвищеною $t_{\text{розм.}}$ (понад 80 °С) частини зразків модифікатора.

Для тих чи інших досліджуваних речовин за стандартними методиками (Siggia, 1979; Slowikowska, 1997; Братичак і Гунька, 2020) визначали молекулярну масу (кріоскопічним методом), бромне число, вміст карбоксильних груп, епоксидних груп, активного кисню.

Для моделювання впливу на бітуми (звичайні і модифіковані) умов експлуатації дорожніх покриттів у зимовий період використовували методику визначення низькотемпературних властивостей дорожніх бітумів, яку розробили

Пиш'єв С.В, Гриценко Ю.Б. (2015). Алгоритмом дій даної методики наступний:

- визначення адгезії до скла вихідного зразка бітуму (звичайного чи модифікованого) згідно **(ДСТУ Б В.2.7-81-98; ДСТУ 9169:2021);**

- заморожування-розморожування зразка бітуму (один цикл); заморожування проводили при $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, розморожування - при $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$, тривалість однієї стадії 12 годин;

- визначення адгезії до скла зразка бітуму після одного циклу заморожування-розморожування згідно **(ДСТУ Б В.2.7-81-98; ДСТУ 9169:2021);**

- заморожування-розморожування зразка бітуму (чотири цикли); заморожування проводили при $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, розморожування - при $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$, тривалість однієї стадії 12 годин;

- визначення адгезії до скла зразка бітуму після чотирьох циклів заморожування-розморожування згідно **(ДСТУ Б В.2.7-81-98; ДСТУ 9169:2021);**

- заморожування-розморожування зразка бітуму (чотири цикли) + чотириденне витримування замороженого бітуму при $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$; заморожування проводили при $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, розморожування - при $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$, тривалість однієї стадії 12 годин;

- визначення адгезії до скла зразка бітуму після чотирьох циклів заморожування-розморожування і чотириденного витримування замороженого бітуму при $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ згідно **(ДСТУ Б В.2.7-81-98; ДСТУ 9169:2021).**

Далі, за отриманими даними, розраховували значення низькотемпературної адгезії за формулою (2.1):

$$A_{-15} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{A_1 + A_2 + A_3}{3} + A_4 \right) \quad (2.1)$$

де A_{-15} – низькотемпературна адгезія, %; A_1 – адгезія без заморожування-розморожування, %; A_2 – адгезія після одного циклу заморожування-розморожування, %; A_3 – адгезія після чотирьох циклів заморожування-

розморожування, %; A_4 – адгезія після чотирьох циклів заморожування-розморожування і чотириденного витримування замороженого бітуму при $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, %.

Аналіз екстрактів селективного очищення і смоли низькотемпературної газифікації вугілля (пластифікаторів процесу модифікування) здійснювали згідно методик, наведених у відповідних нормативних документах, зокрема:

- густина при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ – **ДСТУ ГОСТ 31072:20064**;
- в'язкість кінематична – **ДСТУ ГОСТ 33-2003**.

Аналіз бурого вугілля (сировини для отримання пластифікуючого додатку) здійснювали згідно методик, наведених у відповідних нормативних документах, зокрема:

- вміст вологи – **ДСТУ 8995:2020**;
- вміст золи – **ГОСТ 11022-95**;
- вихід летких речовин – **ГОСТ 6382-2001, ДСТУ ISO 5071-1:2016**;
- вміст сірки – **ГОСТ 30404-2000, ДСТУ 3528-97**.

Вміст загальної сірки у смолі низькотемпературної газифікації вугілля (пластифікаторі процесу модифікування) визначали згідно **ГОСТ 1437-75**.

2.3.2. Спектральні дослідження. Інфрачервоні (ІЧ) спектри зразків вихідного і модифікованого бітуму, а також кумарон-інденових модифікаторів 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 якісно-кількісного аналізу кумарон-інденової сировини 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-носіє – гелій. Програмування температури – від 40 до 180 °C (прилад відкалібрований для аналізу бензинів). Похибка – 0,01% об. Хроматограми аналізувалися з допомогою програмного забезпечення «Хроматек-аналітик 1.5» і «Хроматек-gasoline».

2.3.4. Диференційно-термічний аналіз. Диференційно-термічний аналіз (ДТА) досліджуваних речовин проводили на дериватографі Q – 1500 D системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в динамічному режимі зі швидкістю нагріву 10 °C/хв, у середовищі повітря. Маса зразка становила 50 мг, чутливість за шкалою термогравіметричного аналізу (ТГ) складала 50 мг, за шкалою ДТА – 250 мкВ. Еталонною речовиною був алюміній оксид.

2.3.5. Структурно-груповий аналіз. Структурно-груповий аналіз вихідного і модифікованого бітуму здійснювали екстракційно-адсорбційним методом Маркуссона (Marccuson, 1918; Gunka, 2023). Тип структури бітуму визначали згідно (Сідун, 2017).

2.3.6. Приготування асфальтобетонних сумішей, одержання та випробування асфальтобетонів. Приготування асфальтобетонних сумішей (АБС), одержання та випробування відповідних асфальтобетонів (АБ) (визначення середньої густини, водонасичення, границі міцності при стиску

тощо) проводили згідно (ДСТУ Б В.2.7-119:2011; ДСТУ Б В.2.7-127:2015; ДСТУ Б В.2.7-319:2016).

2.4. Методики проведення розрахунків

2.4.1. Розрахунок кількісних показників. Для кількісної оцінки синтезу кумарон-інденового модифікатора (звичайного чи з функційними групами) за формулами 2.2-2.11 розраховували його вихід відносно всієї сировинної суміші і окремих її компонентів.

- Для кумарон-інденового модифікатора:

$$X_{\text{КИМс}} = \frac{m_{\text{КИМ}}}{m_{\text{фракц.}}} \cdot 100 \quad (2.2)$$

де $X_{\text{КИМс}}$ – вихід кумарон-інденового модифікатора **на сировину**, % мас.; $m_{\text{КИМ}}$ – маса кумарон-інденового модифікатора, г; $m_{\text{фракц.}}$ – маса кумарон-інденової фракції (сировини) після обробки сульфатною кислотою, г.

$$X_{\text{КИМк}} = \frac{m_{\text{КИМ}}}{m_{\text{стирен}} + m_{\text{кумарон}} + m_{\text{інден}}} \cdot 100 \quad (2.3)$$

де $X_{\text{КИМк}}$ – вихід кумарон-інденового модифікатора **на основні смолоутворюючі компоненти (стирен, кумарон, інден)**, % мас.; $m_{\text{КИМ}}$ – маса кумарон-інденового модифікатора, г; $m_{\text{стирен}}$, $m_{\text{кумарон}}$, $m_{\text{інден}}$ – маса стирену, кумарону й індену в кумарон-інденовій фракції (сировині), відповідно, г.

- Для кумарон-інденового модифікатора з епоксидними групами:

$$X_{\text{КИМ-Ес}} = \frac{m_{\text{КИМ-Е}}}{m_{\text{фракц.}} + m_{\text{стирен}} + m_{\text{ГМА}}} \cdot 100 \quad (2.4)$$

де $X_{\text{КИМ-Ес}}$ – вихід кумарон-інденового модифікатора з епоксидними групами **на сировину**, % мас.; $m_{\text{КИМ-Е}}$ – маса кумарон-інденового модифікатора з епоксидними групами, г; $m_{\text{фракц.}}$ – маса кумарон-інденової фракції (сировини), г; $m_{\text{стирен}}$ – маса стирену, г; $m_{\text{ГМА}}$ – маса гліцидилметакрилату, г.

$$X_{\text{КИМ-Ек}} = \frac{m_{\text{КИМ-Е}}}{m_{\text{стирен}} + m_{\text{кумарон}} + m_{\text{інден}} + m_{\text{ГМА}}} \cdot 100 \quad (2.5)$$

де $X_{\text{КИМ-ЕК}}$ – вихід кумарон-інденового модифікатора з епоксидними групами **на основні смолоутворюючі компоненти (стирен, кумарон, інден, ГМА)**, % мас.; $m_{\text{КИМ-Е}}$ – маса кумарон-інденового модифікатора з епоксидними групами, г; $m_{\text{стирен}}$, $m_{\text{кумарон}}$, $m_{\text{інден}}$, $m_{\text{ГМА}}$ – маса стирену, кумарону, індену й гліцидилметакрилату в сировинній суміші, відповідно, г.

- Для кумарон-інденового модифікатора з карбоксильними групами:

$$X_{\text{КИМ-КС}} = \frac{m_{\text{КИМ-К}}}{m_{\text{фракц.}} + m_{\text{стирен}} + m_{\text{МАК}}} \cdot 100 \quad (2.6)$$

де $X_{\text{КИМ-КС}}$ – вихід кумарон-інденового модифікатора з карбоксильними групами **на сировину**, % мас.; $m_{\text{КИМ-К}}$ – маса кумарон-інденового модифікатора з карбоксильними групами, г; $m_{\text{фракц.}}$ – маса кумарон-інденової фракції (сировини), г; $m_{\text{стирен}}$ – маса стирену, г; $m_{\text{МАК}}$ – маса метакрилової кислоти, г.

$$X_{\text{КИМ-Кк}} = \frac{m_{\text{КИМ-К}}}{m_{\text{стирен}} + m_{\text{кумарон}} + m_{\text{інден}} + m_{\text{МАК}}} \cdot 100 \quad (2.7)$$

де $X_{\text{КИМ-Кк}}$ – вихід кумарон-інденового модифікатора з карбоксильними групами **на основні смолоутворюючі компоненти (стирен, кумарон, інден, МАК)**, % мас.; $m_{\text{КИМ-К}}$ – маса кумарон-інденового модифікатора з карбоксильними групами, г; $m_{\text{стирен}}$, $m_{\text{кумарон}}$, $m_{\text{інден}}$, $m_{\text{МАК}}$ – маса стирену, кумарону, індену й метакрилової кислоти в сировинній суміші, відповідно, г.

- Для кумарон-інденового модифікатора з метакрилатними фрагментами:

$$X_{\text{КИМ-МС}} = \frac{m_{\text{КИМ-М}}}{m_{\text{фракц.}} + m_{\text{стирен}} + m_{\text{ММА}}} \cdot 100 \quad (2.8)$$

де $X_{\text{КИМ-МС}}$ – вихід кумарон-інденового модифікатора з метакрилатними фрагментами **на сировину**, % мас.; $m_{\text{КИМ-М}}$ – маса кумарон-інденового модифікатора з метакрилатними фрагментами, г; $m_{\text{фракц.}}$ – маса кумарон-інденової фракції (сировини), г; $m_{\text{стирен}}$ – маса стирену; $m_{\text{ММА}}$ – маса метилметакрилату, г.

$$X_{\text{КИМ-МК}} = \frac{m_{\text{КИМ-М}}}{m_{\text{стирен}} + m_{\text{кумарон}} + m_{\text{інден}} + m_{\text{ММА}}} \cdot 100 \quad (2.9)$$

де $X_{\text{КИМ-Мк}}$ – вихід кумарон-інденового модифікатора з метакрилатними фрагментами **на основні смолоутворюючі компоненти (стирен, кумарон, інден, ММА)**, % мас.; $m_{\text{КИМ-М}}$ – маса кумарон-інденового модифікатора з метакрилатними фрагментами, г; $m_{\text{стирен}}$, $m_{\text{кумарон}}$, $m_{\text{інден}}$, $m_{\text{ММА}}$ – маса стирену, кумарону, індену й метилметакрилату в сировинній суміші, відповідно, г.

- Для кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною групою:

$$X_{\text{КИМ-Ас}} = \frac{m_{\text{КИМ-А}}}{m_{\text{фракц.}} + m_{\text{карб.}}} \cdot 100 \quad (2.10)$$

де $X_{\text{КИМ-Ас}}$ – вихід кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною групою **на сировину**, % мас.; $m_{\text{КИМ-А}}$ – маса кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною групою, г; $m_{\text{фракц.}}$ – маса кумарон-інденової фракції (сировини), г; $m_{\text{карб.}}$ – маса карбазолу, г.

$$X_{\text{КИМ-Ак}} = \frac{m_{\text{КИМ-А}}}{m_{\text{стирен}} + m_{\text{кумарон}} + m_{\text{інден}} + m_{\text{карб.}}} \cdot 100 \quad (2.11)$$

де $X_{\text{КИМ-Ак}}$ – вихід кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною групою **на основні смолоутворюючі компоненти (стирен, кумарон, інден, карбазол)**, % мас.; $m_{\text{КИМ-А}}$ – маса кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною групою, г; $m_{\text{стирен}}$, $m_{\text{кумарон}}$, $m_{\text{інден}}$, $m_{\text{карб.}}$ – маса стирену, кумарону, індену й карбазолу в сировинній суміші, відповідно, г.

Для кількісної оцінки отримання пластифікуючого додатку до дорожніх бітумів (процесу оксидатійного знесічення вугілля) за формулою 2.12 розраховували його вихід відносно сировини процесу (вугілля):

$$X_{\text{см}} = \frac{m_{\text{смоли}}}{m_{\text{вугілля}}} \cdot 100 \quad (2.12)$$

де $X_{\text{см}}$ – вихід смоли, % мас.; $m_{\text{смоли}}$ – маса смоли, г; $m_{\text{вугілля}}$ – маса вугілля, г.

2.4.2. Розрахунок фізико-технологічних показників. Інтервал пластичності бітумів (вихідних і модифікованих) розраховували за формулою:

$$\Delta t = t_{\text{розм.}} - t_{\text{кр.}}, \quad (2.13)$$

де Δt – інтервал пластичності, °C; $t_{\text{розм.}}$ – температура розм'якшення, °C; $t_{\text{кр.}}$ – температура крихкості, °C.

Індекс пенетрації визначали згідно п.п. 10.6 (ДСТУ EN 12607-2:2019) за формулою:

$$ІП = \frac{20 \cdot t_{\text{розм.}} + 500 \cdot \lg \Pi_{25} - 1952}{t_{\text{розм.}} - 50 \cdot \lg \Pi_{25} + 120}, \quad (2.14)$$

де $ІП$ – індекс пенетрації; $t_{\text{розм.}}$ – температура розм'якшення, °C; Π_{25} – пенетрація при 25 °C, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм).

Середню густину зразка асфальтобетону розраховували за формулою (ДСТУ Б В.2.7-319:2016):

$$\rho_m = \frac{m \cdot \rho_w}{m_2 - m_1} \quad (2.15)$$

де m – маса зразка на повітрі до зволоження, г; ρ_w – істинна густина води, 1 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 (ДСТУ Б В.2.7-319:2016):

$$W = \frac{m_3 - m}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (2.16)$$

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-статистичних моделей. Адекватність рівнянь регресії перевіряли підставляючи в них вибрані значення чинників експерименту ($X_1, X_2, \dots, X_n$). Далі знаходили очікувані значення функцій відклику ($Y_{ij}^{\text{рег}}$), згідно яких розраховували залишки:

$$\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{\text{рег}} - Y_{ij} \quad (2.17)$$

де Y_{ij} – спостережувані значення показників, отримані в експерименті; $Y_{ij}^{\text{рег}}$ – 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:

- гістограмами і пробіт-графіками, побудованими на основі залишків;
- середніми відносними похибками апроксимації (ε_i);
- коефіцієнтом детермінації (R_i^2);
- критеріями Фішера (F_i) і статистики (F_{τ_i}).

Показник середньої відносної похибки апроксимації розраховували за формулою:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left| \frac{Y_{ij} - Y_{ij}^{\text{рег}}}{Y_{ij}} \right|, \quad (2.18)$$

де n – обсяг вибірки (кількість експериментів); Y_{ij} – спостережувані значення показників, отримані в експерименті; $Y_{ij}^{\text{рег}}$ – значення функцій відклику, розраховані за рівняннями регресій; i – номер функції відклику; j – номер досліду.

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

$$F = \frac{S_{\text{рег}_i}^2}{S_{\text{зал}_i}^2}, \quad (2.19)$$

де $S_{\text{рег}_i}^2$ – дисперсія експериментальних функцій відклику відносно їх середнього значення; $S_{\text{зал}_i}^2$ – залишкова дисперсія функцій відклику.

$$S_{\text{рег}_i}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2, \quad (2.20)$$

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

$$S_{\text{зал}_i}^2 = \frac{1}{n-m_i} \sum_{j=1}^n (Y_{ij}^{\text{peз}} - Y_{ij})^2, \quad (2.21)$$

де m_i – число коефіцієнтів у рівнянні регресії.

Використовуючи таку схему розрахунку критерій Фішера має бути більшим табличного при рівні значимості α 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.

Значимість залежності функцій відклику від чинників процесу характеризує коефіцієнт детермінації (R^2). Він знаходиться в межах від 0 до 1 і визначається за методиками, описаними в **(Draper and Smith, 1998)**.

Доведено, що F_{r_i} можна виразити через коефіцієнт детермінації **(Єріна, 2001)**. Критерій статистики, який є мірою адекватності регресійної моделі, є також мірою статистичної значимості R_i^2 . Тому для перевірки значущості коефіцієнта детермінації використовували F_{r_i} . Для цього формулювалися нульова ($R_i^2 = 0$) та альтернативна ($R_i^2 \neq 0$) гіпотези. Для перевірки нульової гіпотези обчислювали критерії статистики, які пов'язані з коефіцієнтами детермінації співвідношенням:

$$F_{r_i} = \frac{n-k_i-1}{k_i} \cdot \frac{R_i^2}{1-R_i^2}, \quad (2.22)$$

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 α 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. програми, подані в додатку А, Г) знаходили оптимальні умови процесу синтезу модифікаторів.

2.4.4. Розрахунок кінетичних параметрів процесу одержання модифікуючих додатків. Ефективну енергію активації розраховували за методикою описаною у (Bratychak et al., 2014; Ginell and Simha, 1943; Kagiya and Izu, 1968). Зокрема, за міру швидкості реакції приймалася безрозмірна величина, що дорівнювала частці неперетворених компонентів вихідної сировини і яку розраховували за формулою:

$$C = 1 - \frac{Y_2}{100}, \quad (2.23)$$

де Y_2 – вихід модифікатора, % мас.

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

$$k_{\text{еф}} = \frac{1/C - 1/C_0}{\tau - \tau_0} \quad (2.24)$$

де C_0 – початкове значення частки неперетворених компонентів у вихідній сировині при початковій тривалості реакцій (τ_0).

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

$$k_0 = e^{\frac{\ln k_i \cdot T_i - T_{i+1} \cdot \ln k_{i+1}}{T_i - T_{i+1}}} \quad (2.25)$$

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:

$$E_{\text{еф}} = - R \cdot \text{tg} \alpha, \quad (2.26)$$

де α – 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 (2.23), можна запропонувати загальний вигляд залежності виходу модифікатора від температури та тривалості процесу:

$$Y_2 = 100 - \frac{100}{1/C_0 + k_0 \cdot (\tau - \tau_0) \cdot e^{\frac{-E}{RT}}} \quad (2.27)$$

2.4.5. Розрахунок покращення адгезійних характеристик. Для оцінки адгезійного ефекту при модифікуванні дорожнього бітуму кумарон-інденовими добавками розраховували покращення адгезійних характеристик модифікованого бітуму відносно вихідного:

$$A_+ = \frac{A_{\text{мод.}} - A_{\text{вих.}}}{A_{\text{вих.}}} \cdot 100 \quad (2.28)$$

де A_+ – покращення адгезійних характеристик, %; $A_{\text{мод.}}$ – значення показника адгезії **модифікованого** бітуму до скла (щебеню), % (бали); $A_{\text{вих.}}$ – значення показника адгезії **вихідного** бітуму до скла (щебеню), % (бали).

2.4.6. Розрахунок інтенсивності перемішування середовища при модифікуванні дорожнього бітуму. Для характеристики інтенсивності перемішування середовища при модифікуванні бітуму розраховували модифікований критерій Рейнольдса (Doran, 2013; Ханик та ін., 2006):

$$\text{Re}_m = \frac{\rho_e \cdot n \cdot d_x}{\nu_e}, \quad (2.29)$$

де n – кількість обертів мішалки, об/с. ($n=10-15$ об/с); ρ_e – густина води при 20 °С, кг/м³ ($\rho_e = 1000$ кг/м³); d_x – модифікований характеристичний параметр, який характеризує конструкцію ємності модифікування бітуму і мішалки, м²; ν_e – в'язкість води при 20 °С, Па·с ($\nu_e = 1,002 \cdot 10^{-3}$).

$$d_x = \left(\frac{(D_\epsilon)^2}{d_m} \right)^2, \quad (2.30)$$

де D_{ϵ} – діаметр ємності у якій здійснювали модифікування, м ($D_{\epsilon} = 0,08-0,10$ м); d_m – діаметр мішалки, м ($d_m = 0,05$ м).

Режим перемішування є ламінарним при $Re < 10$ і повністю турбулентною при $Re > 10000$ (Cullen, 2009; Ханік та ін., 2006). Згідно вище наведених формул, отримані значення модифікованого критерію Рейнольдса становили 108300-117050. Це свідчить, що модифікування дорожнього бітуму здійснювали в турбулентному режимі.

РОЗДІЛ 3. ОДЕРЖАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ КУМАРОН-ІНДЕНОВОГО МОДИФІКАТОРА

Проведений в першому розділі аналіз джерел інформації щодо пошуку нових дієвих і відносно дешевих модифікаторів дорожніх нафтових бітумів показав, що в цьому напрямку нецільові продукти переробки вугілля можна розглядати як сировину, яка володіє набором важливих характеристик, зокрема:

- доступність у доволі великих кількостях;
- відносно низька вартість;
- доволі високий вміст цінних, з позиції синтезу (ко)олігомерних продуктів, компонентів (кумарон, інден, стирен, карбазол тощо);
- здатність вступати в хімічні перетворення за різними механізмами і в різних умовах з одержанням різних за експлуатаційними характеристиками речовин.

Останній аспект є особливо важливим і цінним, оскільки дорожній бітум характеризується багатьма експлуатаційними показниками, які дуже відрізняються за своєю суттю і, відповідно, на них мають вплив різні за природою модифікатори. Тому одержання різнотипних додатків з однієї і тієї ж сировини (нецільових продуктів переробки вугілля) збільшує її важливість в області створення нових модифікаторів.

Даний розділ присвячений вивченню процесу одержання кумарон-інденової смоли (KIC)/кумарон-інденового модифікатора (KIM) та встановленню характеру її впливу на характеристики дорожнього бітуму.

3.1. Вибір умов одержання

Кумарон-інденові смоли є відносно низькомолекулярними продуктами, середня молекулярна маса яких, зазвичай, становить 800-1000 (**Gooch, 2007; Ionova et al., 2009; Mildenberg et al., 2008; Neiser and Gottweis, 1969**). Тому,

доцільно оперувати термінами «олігомери» і «олігомеризація», а не «полімери» і «полімеризація». Проте, оскільки в кумарон-інденовій сировині присутні різні мономері (кумарон, інден, стирен), які, імовірно, спільно формують молекули смоли, то більш правильно використовувати терміни «коолігомери» і «коолігомеризація». З іншого боку, у вище наведених джерелах літератури вказується на те, що інден, відносно стирену і кумарону, володіє найбільшою швидкістю олігомеризації. А оскільки його в кумарон-інденовій сировині, як правило, є найбільше (порівняно з стиреном і кумароном), то разом з молекулами коолігомерів можуть утворюватися молекули олігомерів індену. Тому, надалі в роботі використовували терміни «(ко)олігомери» і «(ко)лігомеризація» розуміючи, що в процесі хімічних перетворень кумарон-інденової сировини утворюються як олігомери, так і коолігомери.

Ненасичені компоненти кумарон-інденової сировини здатні (ко)олігомеризуватись за радикальним або іонним механізми (**Gooch, 2007; Ionova et al., 2009; Mildenberg et al., 2008; Neiser and Gottweis, 1969, Naka, 2014**). В першому випадку – це термічна й ініційована (ко)олігомеризація; в другому – кислотний каталіз.

На даний час досліджено, вивчено і описано в літературі (**Gooch, 2007; Ionova et al., 2009; Mildenberg et al., 2008; Neiser and Gottweis, 1969**) доволі багато методик синтезу KIC, проте в промисловості найчастіше використовують останній спосіб одержання кумарон-інденових смол. При цьому як каталізатори використовуються кислоти Льюїса, Бренстеда і їх суміші.

З огляду на це, при одержанні кумарон-інденового модифікатора було вирішено орієнтуватись саме на кислотний каталіз. Згідно сучасних уявлень про механізм карбкатіонних реакцій продукти (ко)олігомеризації інден-кумаронової сировини повинні зберігати хоча б один подвійний зв'язок. Це підтверджується здатністю таких (ко)олігомерів приєднувати йод або бром. Вони можуть складатися з однотипних (олігомери) або різних ланок (коолігомери).

Наприклад, на рис. 3.1-3.3 наведено імовірну структуру молекул в продукті (ко)олігомеризації інден-кумаронової сировини.

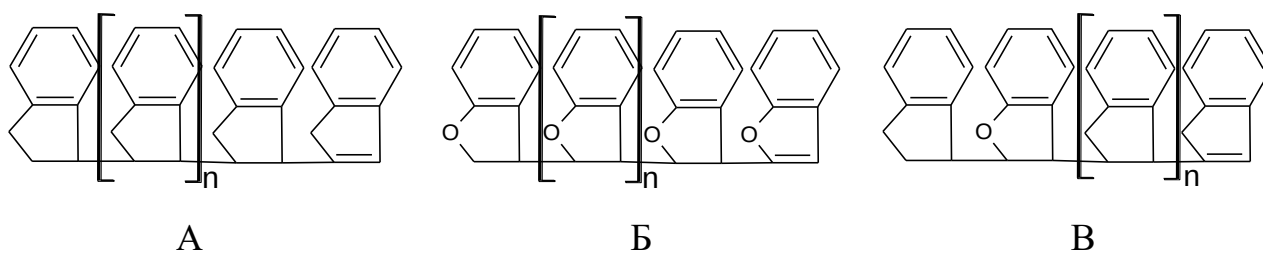


Рис. 3.1. Імовірна структура лінійних молекул в продукті (ко)олігомеризації кумарон-інденової сировини

A – олігоінден, Б – олігокумарон, В – коолігомер індену і кумарону

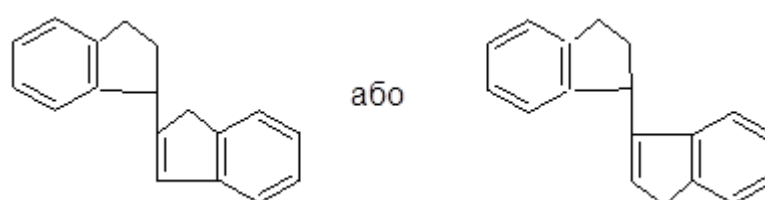


Рис. 3.2. Диінден

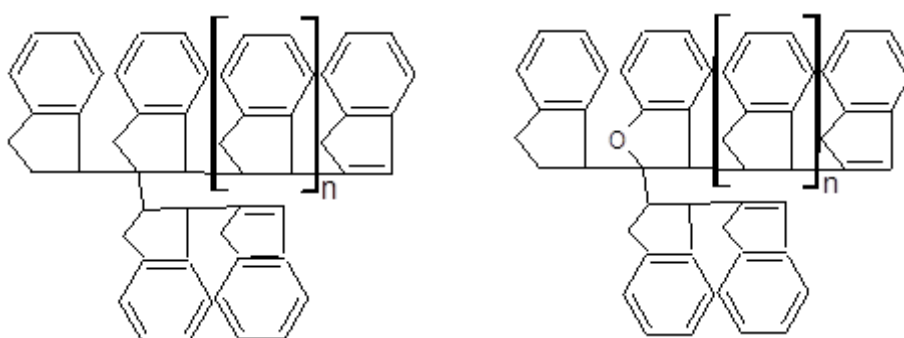


Рис. 3.3. Імовірна структура розгалужених молекул в продукті (ко)олігомеризації кумарон-інденової сировини

З вищенаведеного зрозуміло, що структура утворених продуктів залежить від набору і кількості реакційноздатних компонентів сировини, а також від особливостей перебігу хімічних перетворень. Перше регулюється фракційним складом сировини (її температурними межами википання). Друге залежить, першочергово, від типу каталізатора. З огляду на це, дослідження, описані в даному підрозділі, присвячені вивченню:

- впливу фракційного складу сировини на процес синтезу;

- вибору типу каталізатора.

3.1.1. Вплив фракційного складу сировини на процес синтезу. Для оцінки впливу температурних меж википання сировини на процес синтезу кумарон-інденового модифікатора (KIM) використовували широку кумарон-інденову фракцію (ШКІФ1) і виділені з неї вузькі кумарон-інденові фракції (ВКІФ1, ВКІФ2). Їх характеристики подано в п.п. 2.1.1.

Синтез кумарон-інденового модифікатора здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1. Умови і чинники процесу синтезу вибрані на основі аналізу джерел інформації (**Gooch, 2007; Ionova et al., 2009; Mildenberg et al., 2008; Neiser and Gottweis, 1969**). Вони наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Умови і чинники процесу синтезу кумарон-інденового модифікатора

Умова/чинник	Тип/значення
Сировина	ШКІФ1 ВКІФ1 ВКІФ2
Каталізатор	Комплекс AlCl ₃ /EA/КС
Витрата каталізатора, % мас. на сировину	3,0
Температура, °C	80
Тривалість ¹ , хв.	180

¹ Після закінчення синтезу, від отриманого продукту під вакуумом відганяли непрореаговану сировину: верхня температурна межа відгонки – 120 °C; надлишковий тиск – 25 мм.рт.ст..

Ефективність проведеного синтезу (тут і далі для інших умов і чинників) оцінювали за виходом KIM і його основною термопластичною характеристикою (температурою розм'якшення). Також вибір оптимального фракційного складу для синтезу KIM, а далі інших умов і чинників, здійснювали на основі аналізу впливу даного модифікатора на характеристики дорожнього бітуму.

В табл. 3.2 наведено результати впливу температурних меж википання інден-кумаронової сировини на кількість і характеристики отриманого модифікатора.

Таблиця 3.2

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

Показник	Значення
КІМ1 (отриманий з ШКІФ1 (фр. 125-210 °C))	
Вихід смоли, % мас. на сировину ¹	33,5
Вихід смоли, % мас. на ШКІФ1 ²	33,5
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	62
КІМ2 (отриманий з ВКІФ1 (фр. 140-190 °C))	
Вихід смоли, % мас. на сировину ¹	38,0
Вихід смоли, % мас. на ВКІФ1 ²	28,6
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	86
КІМ3 (отриманий з ВКІФ2 (фр. 170-210 °C))	
Вихід смоли, % мас. на сировину ¹	52,7
Вихід смоли, % мас. на ВКІФ1 ²	10,5
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	101
КІМ4³	
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	91

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

²Вихід смоли визначався на широку кумарон-інденову фракцію.

³КІМ4 – промислова кумарон-інденова смола виробництва фірми «Shanghai ZZ New Material Tech. Co., Ltd» (Китай).

З табл. 3.2 видно, що звуження температурних меж википання сировини дозволяє збільшити вихід інден-кумаронового модифікатора (з розрахунку на сировину) і його температуру розм'якшення. При цьому найбільша кількість КІМ отримана з вузької висококиплячої фракції 170-210 °C. Проте, оскільки її вміст в початковій сировині (ШКІФ1) менше 20 % мас. (п.п. 2.1.1), то в

перерахунку на ШКІФ1 вихід модифікатора (KIM3) становить лише 10,5 % мас. (зменшення становить, приблизно, 42 % мас.). При застосуванні ВКІФ2 (фр. 140-190 °С) зменшення виходу смоли (KIM2) на широку фракцію не таке суттєве (близько 10 % мас.)

Крім того, доволі висока кількість реакційноздатних компонентів у ВКІФ2 призводить до значного екзотермічного ефекту під час синтезу, що негативно впливає на можливість керування процесом.

Для порівняння результатів лабораторних досліджень з промисловими показниками використовували зразок кумарон-інденової смоли, отриманої на заводі фірми «Shanghai ZZ New Material Tech. Co., Ltd» (Китай). Як видно температура розм'якшення KIM4 є співрозмірна з $t_{\text{розм.}}$ KIM2 і KIM3.

Таким чином для одержання кумарон-інденового модифікатора, з позиції його кількості, доцільно використовувати сировину з вузькими температурними межами википання, а саме 140-190 °С. Проте визначальним фактором є вплив цього додатку на якісні характеристики дорожнього бітуму. Тому в табл. 3.3 і 3.4 наведено результати додавання зразків KIM1, KIM2 і KIM3 до бітуму.

Таблиця 3.3

Вплив фракційного складу сировини на термопластичні властивості KIM

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст KIM у модифікованому бітумі ¹ , % мас.					
	0,0 ²	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
KIM1 (отриманий з ШКІФ1 (фр. 125-210 °С))						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47	47	47	48	48	49
Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	61	62	60	56	51
Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	73	76	70	66	60
KIM2 (отриманий з ВКІФ1 (фр. 140-190 °С))						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47	47	47	49	50	52
Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	59	54	51	49	43

Продовження табл. 3.3

Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	75	74	72	69	64	53
КІМЗ (отриманий з ВКІФ2 (фр. 170-210 °С))						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47	47	48	49	50	52
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	62	57	51	46	39	34
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	75	73	73	68	60	48

¹Умови модифікування: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 111750.

²Чистий немодифікований бітум (БНД1, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Таблиця 3.4

Вплив фракційного складу сировини на адгезійні властивості КІМ

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст КІМ у модифікованому бітумі ¹ , % мас.					
	0,0 ²	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
КІМ1 (отриманий з ШКІФ1 (фр. 125-210 °С))						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	49	61	77	97	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	4,0	5,0	5,0
КІМ2 (отриманий з ВКІФ1 (фр. 140-190 °С))						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	48	58	72	93	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
КІМЗ (отриманий з ВКІФ2 (фр. 170-210 °С))						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	49	54	68	87	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	3,5	4,5	5,0

¹Умови модифікування: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 111750.

²Чистий немодифікований бітум (БНД1, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Аналіз даних табл. 3.3 дозволяє стверджувати, що кумарон-інденовий модифікатор у всіх трьох випадках (KIM1, KIM2, KIM3) підвищує температуру розм'якшення дорожнього бітуму. При цьому KIM, отриманий з сировини широкого фракційного складу (KIM1), характеризується нижчою $t_{\text{розм.}}$, відповідно, слабше покращує температуру розм'якшення бітуму; KIM, отриманий з вузьких фракцій (KIM2, KIM3) – більш твердий, тому $t_{\text{розм.}}$ бітуму зростає швидше.

Пенетрація і дуктильність модифікованих зразків бітуму, порівняно з вихідним, у всіх випадках погіршуються.

Отриманий модифікатор має позитивний вплив на адгезійні властивості бітуму (табл. 3.4). Так, зчеплюваність в'язучого з поверхнею скла і щебеню покращується при використанні всіх синтезованих зразків додатку (KIM1, KIM2, KIM3). При цьому можна вважати, що зміна температури розм'якшення модифікатора практично не впливає на його адгезійні властивості. Слід зауважити, що за необхідності досягнути максимальних значень зчеплюваності негативним моментом є надто високий вміст KIM у бітумі (7,0-10,0 % мас.).

Підсумовуючи вищеописані дослідження надалі для синтезу кумарон-інденового модифікатора використовували вузьку фракцію 140-190 °C (ВКІФ1), яка виявилась оптимальною з позиції співвідношення кількості отриманого KIM до його характеристик (впливу на якість бітуму). Вміст смолоутворюючих компонентів (стирену, кумарону й індену) в ній становить 41,93 % мас на сировину, серед яких переважає інден (52,82 % мас.) (табл. 2.4).

На рис. 3.4 показана можливість отримання товарного модифікованого бітуму використовуючи KIM, синтезований з ВКІФ1. Враховуючи, що кумарон-інденовий модифікатор з найбільшою імовірністю відноситься до термопластичних (ко)олігомерних продуктів, то якість модифікованих бітумів порівнювали з вимогами (ДСТУ Б В.2.7-135:2007), марка БМП 60/90-52 (бітум, модифікований полімерами; значення пенетрації від 60 до 90 $\text{м} \cdot 10^{-4}$; температура розм'якшення ≥ 52 °C).

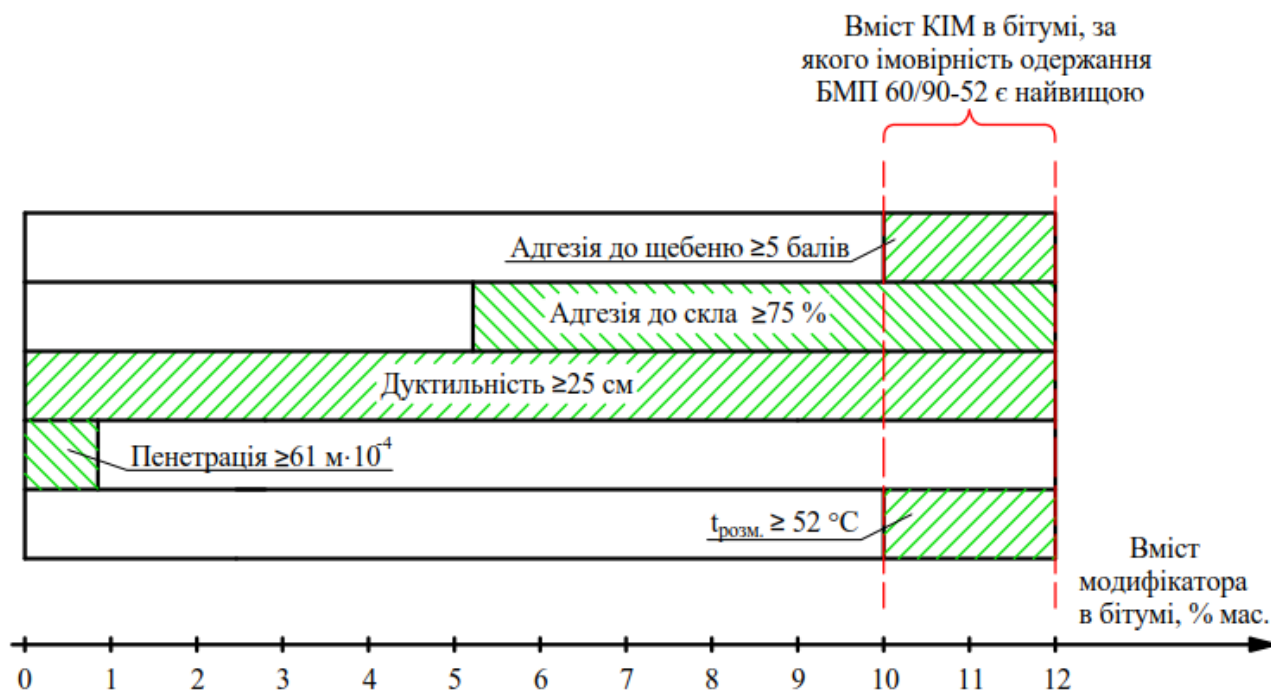


Рис. 3.4. Можливість отримання товарного модифікованого бітуму використовуючи КІМ, синтезований з ВКІФ1

(заштриховані області вказують на досягнення необхідного значення показника згідно вимог нормативного документа)

Як видно з рис. 3.4, використовуючи фр. 140-190 °С, і за умов, наведених в табл. 3.1, отримати модифікований бітум, який би відповідав всім головним вимогам до якості щодо марки БМП 60/90-52 неможливо. Так, температура розм'якшення і адгезія (як до скла, так і до щебеню) зростають, а пенетрація погіршується. Проте така закономірність частково є логічною, оскільки, наприклад, суть показника $t_{\text{розм.}}$ суперечить показнику пенетрації (при зростанні одного, інший зменшується і навпаки).

Негативним аспектом є те, що необхідні температура розм'якшення і адгезія досягаються при надто великому вмісті КІМ у бітумі (понад 5-10 % мас.). Така витрата модифікатора значно вища за витрату промислових додатків (залежно від типу – 0,5-5 % мас.).

Очевидно, що на даному етапі досліджень КІМ не може класифікуватись як «повноцінний модифікатор дорожніх бітумів». З огляду на це подальше вивчення впливу умов і чинників на процес синтезу кумарон-інденового

модифікатора доцільно вести в напрямку зменшення його кількості у модифікованому бітумі зі збереженням позитивного впливу на $t_{\text{розм.}}$ і адгезію. При цьому бажано сповільнити різке падіння penetрації.

3.1.2. Вибір каталізатора. Для вибору оптимального каталізатора процесу синтезу кумарон-інденового модифікатора використовували ряд найбільш поширених речовин для (ко)олігомеризаційних перетворень сировини даного типу (**Gooch, 2007; Ionova et al., 2009; Mildenberg et al., 2008; Neiser and Gottweis, 1969**), зокрема: H_2SO_4 , TiCl_4 , AlCl_3 і комплекс на його основі ($\text{AlCl}_3/\text{EA}/\text{KC}$).

Синтез кумарон-інденового модифікатора здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1. Сировиною процесу була ВКІФ1 (фр. 140-190 °C). Інші умови і чинники процесу наведені в табл. 3.5. Слід звернути увагу на те, що згідно вищенаведених джерел інформації температура синтезу при використанні сірчаної кислоти значно менша ніж у випадку застосування AlCl_3 і TiCl_4 . Тому, для реальної оцінки ефективності того чи іншого типу каталізатора $t_{\text{синтезу}}$ КІМ з H_2SO_4 становила 20 °C, а $t_{\text{синтезу}}$ КІМ з AlCl_3 , комплексу на його основі і TiCl_4 – 80 °C.

Таблиця 3.5

Умови і чинники процесу синтезу кумарон-інденового модифікатора

Умова/чинник	Тип/значення
Сировина	ВКІФ1
Каталізатор	H_2SO_4 AlCl_3 TiCl_4 Комплекс $\text{AlCl}_3/\text{EA}/\text{KC}$
Витрата каталізатора, % мас. на сировину	3,0
Температура, °C	20, 80
Тривалість ¹ , хв.	40

¹ Після закінчення синтезу, від отриманого продукту під вакуумом відганяли непрореаговану сировину: верхня температурна межа відгонки – 120 °C; надлишковий тиск – 25 мм.рт.ст..

В табл. 3.6 наведено результати впливу типу каталізатора на кількість і характеристики отриманого модифікатора. Як видно, найгірші результати отримані при використанні як каталізатора сульфатної кислоти (KIM5). В цьому випадку і температура розм'якшення, і кількість утвореної смоли значно менші, ніж при використанні $AlCl_3$, комплексу на його основі чи $TiCl_4$. Ці три каталізатори приблизно з однаковою ефективністю інтенсифікують процес (ко)олігомеризації КІФ1 ($t_{розм.}$ і вихід для KIM6, KIM7 і KIM8 співрозмірні). Вибираючи один з них для подальших досліджень було враховано те, що:

- використання комплексу $AlCl_3/EA/KC$ ускладнене через певну складність його приготування і швидку втрату активності внаслідок обводнення (характеризується високою гігроскопічністю);
- тетрахлорид титану забезпечив вищі значення $t_{розм.}$, порівняно з $AlCl_3$.

Як висновок: надалі доцільно використовувати $TiCl_4$.

Таблиця 3.6

Вплив типу каталізатора на вихід і температуру розм'якшення KIM

Показник	Значення
KIM5 (Cat. – H_2SO_4)	
Вихід смоли, % мас. на сировину ¹	18,2
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	46
KIM6 (Cat. – $AlCl_3$)	
Вихід смоли, % мас. на сировину ¹	31,5
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	97
KIM7 (Cat. – комплекс $AlCl_3/EA/KC$)	
Вихід смоли, % мас. на сировину ¹	30,3
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	120
KIM8 (Cat. – $TiCl_4$)	
Вихід смоли, % мас. на сировину ¹	29,2
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	130

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

В табл. 3.7 і 3.8 наведено результати додавання зразків KIM5, KIM6, KIM7 і KIM8 до бітуму.

Таблиця 3.7

Вплив типу каталізатора на термопластичні властивості KIM

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст KIM у модифікованому бітумі ¹ , % мас.					
	0,0 ²	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
KIM5 (Cat. – H ₂ SO ₄)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	47	47	47	47	47	47
Пенетрація за температури 25 °C, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	62	62	62	61	62	63
Дуктильність за температури 25 °C, м·10 ⁻² (см)	75	75	72	70	68	64
KIM6 (Cat. – AlCl ₃)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	47	48	49	51	53	54
Пенетрація за температури 25 °C, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	62	59	55	49	43	40
Дуктильність за температури 25 °C, м·10 ⁻² (см)	75	74	70	65	61	54
KIM7 (Cat. – комплекс AlCl ₃ /EA/KC)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	47	48	50	52	53	56
Пенетрація за температури 25 °C, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	62	60	56	45	39	32
Дуктильність за температури 25 °C, м·10 ⁻² (см)	75	74	71	53	45	37
KIM8 (Cat. – TiCl ₄)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	47	48	49	52	54	57
Пенетрація за температури 25 °C, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	62	60	54	47	38	30
Дуктильність за температури 25 °C, м·10 ⁻² (см)	75	73	70	50	39	29

¹Умови модифікування: температура – 180 °C; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 111750.

²Чистий немодифікований бітум (БНД1, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Результати, наведені в табл. 3.7, свідчать про те, що зі збільшенням $t_{розм.}$ KIM зростає його вплив на температуру розм'якшення бітуму. З огляду на це

оптимальним каталізатором для синтезу кумарон-інденового модифікатора можна вважати TiCl_4 . Проте при використанні тетрахлорид титану погіршення penetрації і дуктильності модифікованого бітуму має найстрімкіший характер (KIM8, порівняно з KIM5, KIM6 і KIM7).

Таблиця 3.8

Вплив типу каталізатора на адгезійні властивості KIM

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст KIM у модифікованому бітумі ¹ , % мас.					
	0,0 ²	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
KIM5 (Cat. – H_2SO_4)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	51	65	79	94	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	4,0	5,0	5,0
KIM6 (Cat. – AlCl_3)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	48	54	64	83	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	3,5	4,0	5,0
KIM7 (Cat. – комплекс $\text{AlCl}_3/\text{EA/KC}$)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	49	55	65	89	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	3,5	4,5	100
KIM8 (Cat. – TiCl_4)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	50	57	69	94	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	3,5	5,0	5,0

¹Умови модифікування: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 111750.

²Чистий немодифікований бітум (БНД1, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Всі отримані модифікатори показали позитивний вплив на адгезійні властивості дорожнього бітуму (табл. 3.8). Серед них можна виокремити КІМ5 (каталізатор – H_2SO_4) і КІМ8 (каталізатор – TiCl_4). Використовуючи ці зразки, порівняно з КІМ6 і КІМ7, дещо швидше можна досягнути максимального зчеплення з поверхнею скла і щебеню. Проте для забезпечення максимальної адгезії витрата модифікатора повинна становити 7,0 % мас і більше.

Таким чином з огляду на характеристики модифікатора оптимальним каталізатором для синтезу КІМ є TiCl_4 . Отриманий з його використанням додаток найбільш позитивно, порівняно з іншими зразками, впливає як на термопластичні, так і на адгезійні властивості бітуму.

На рис. 3.5 показана можливість отримання товарного модифікованого бітуму (марка БМП 60/90-52 згідно (ДСТУ Б В.2.7-135:2007)) використовуючи КІМ, синтезований за участі TiCl_4 .

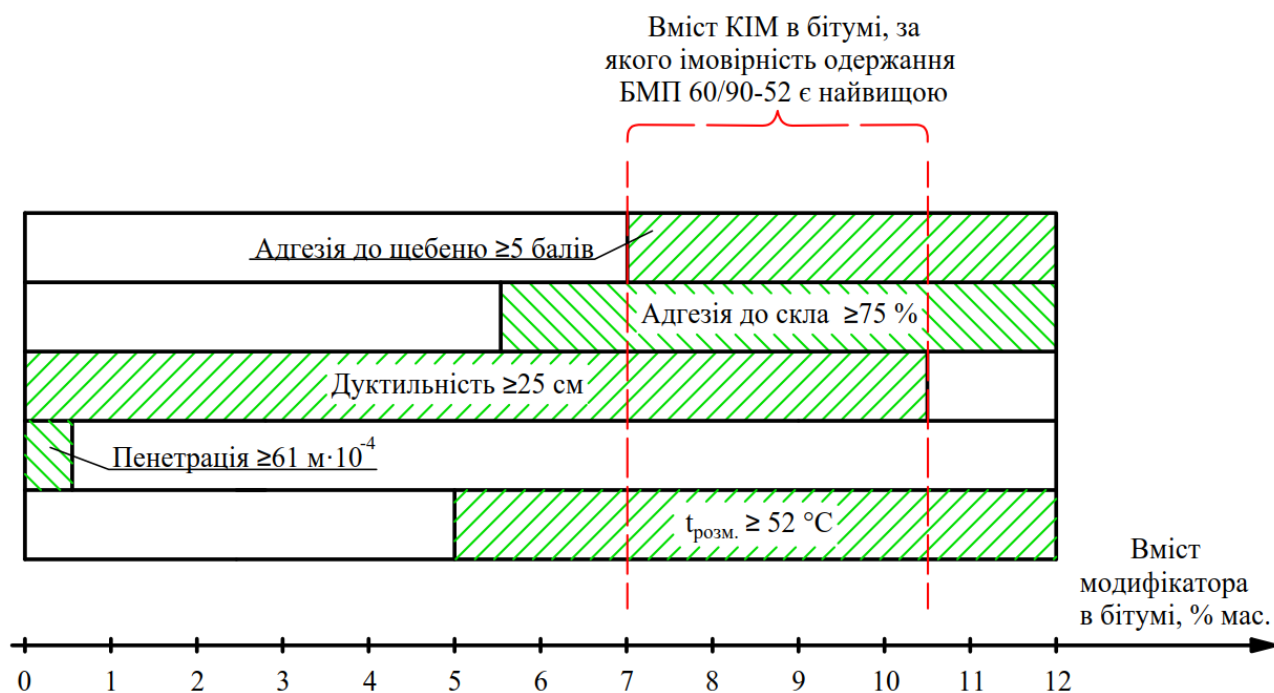


Рис. 3.5. Можливість отримання товарного модифікованого бітуму використовуючи КІМ, синтезований за участі TiCl_4

(заштриховані області вказують на досягнення необхідного значення показника згідно вимог нормативного документа)

Як видно з рис. 3.5 модифікуючий ефект від додавання КІМ до бітуму аналогічний до результатів модифікування, наведених на рис. 3.4. При цьому ступінь погіршення penetрації знаходиться на тому ж рівні, а витрата, за якої імовірність одержання модифікованого бітуму марки БМП 60/90-52 (ДСТУ Б В.2.7-135:2007) є найвищою – зменшилась. Це свідчить про правильність вибраного напрямку експериментальних досліджень. Далі вивчали вплив чинників на процес синтезу КІМ.

3.2. Вплив чинників на процес синтезу

Змінними чинниками, які впливають на процес каталітичної (ко)олігомеризації кумарон-інденової сировини, зокрема, визначають глибину (ступінь) її перетворення, кількість та характеристики цільового продукту, енергетичні й матеріальні витрати тощо, є:

- кількість каталізатора в реакційному середовищі;
- температура;
- тривалість.

Виходячи зі сказаного, у цьому підрозділі розглядається вплив зазначених чинників на процес синтезу кумарон-інденового модифікатора за незмінних умов, визначених у п.п 3.1 (табл. 3.9).

Таблиця 3.9

Незмінні умови синтезу кумарон-інденового модифікатора

Умова	Тип/значення
Сировина ¹	ВКІФ1
Каталізатор	TiCl ₄

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

3.2.1. Вплив кількості каталізатора. Вивчаючи вплив кількості каталізатора в реакційному середовищі на кількість і характеристики КІМ змінювали масове співвідношення сировина : каталізатор (ВКІФ1 : TiCl_4). Значення інших чинників були фіксовані (табл. 3.10). Синтез кумарон-інденового модифікатора здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1.

Таблиця 3.10

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу КІМ

Чинник	Значення
Температура, °C	20
Тривалість, хв.	40,0

На рис. 3.6-3.8 наведено результати вивчення впливу кількості TiCl_4 в реакційному середовищі на кількість і характеристики КІМ.

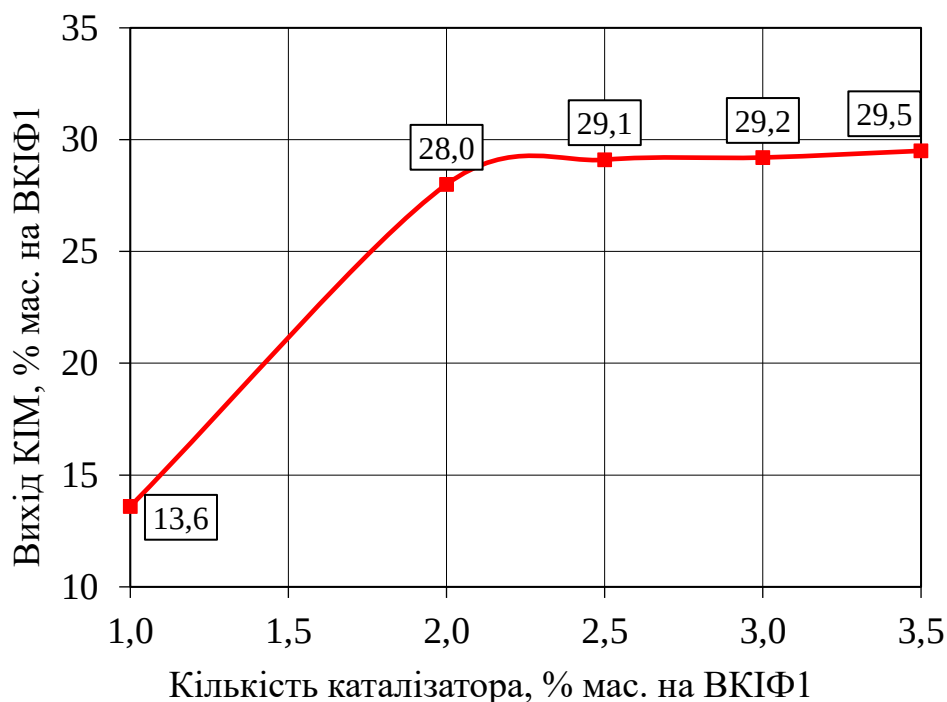


Рис. 3.6. Залежність виходу КІМ від кількості каталізатора

З рис. 3.6 видно, що при збільшенні кількості каталізатора в реакційній суміші до 3,0 % мас підвищується вихід КІМ. Надалі кількість утвореного (ко)олігомеру залишається практично однаковою.

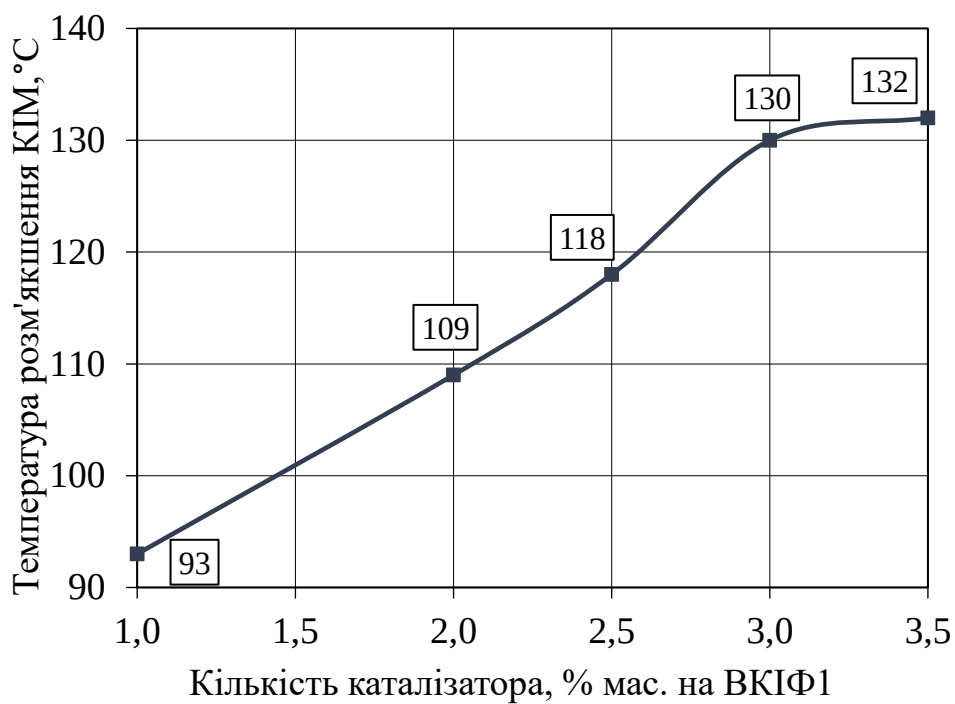


Рис. 3.7. Залежність температури розм'якшення КІМ від кількості каталізатора

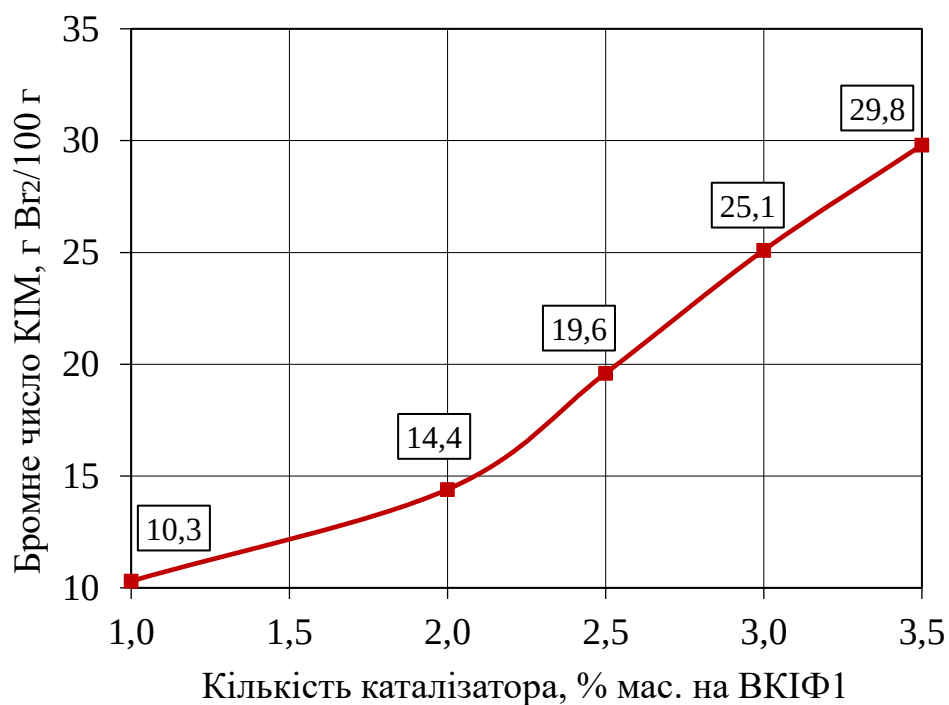


Рис. 3.8. Залежність бромного числа КІМ від кількості каталізатора

Збільшення кількості TiCl_4 сприяє зростанню бромного числа КІМ (рис. 3.8). Це свідчить про більшу кількість нерозкритих подвійних зв'язків в структурі молекули модифікатора (можливо, внаслідок розгалуження) або про залученню в структуру (ко)олігомеру додаткових реакційноздатних компонентів сировини. Це пояснює збільшення температури розм'якшення отриманого продукту (рис. 3.7). Підвищення твердості смоли при збільшенні кількості каталізатора в реакційній суміші також відбувається, імовірно, внаслідок кращої когезії її молекул для зразків КІМ, які у своїй структурі мають більшу кількість гетероатомів, зокрема, кисню.

Якщо виходити з позиції якості і кількості продукту, то на основі отриманих даних для подальших досліджень кількість каталізатора в реакційній суміші доцільно прийняти на рівні 3 % мас. на ВКІФ1. При такому значенні забезпечуються доволі високі температура розм'якшення і кількість КІМ. Подальше збільшення кількості TiCl_4 на ці показники практично не впливає.

В табл. 3.11 і 3.12 наведено результати модифікування дорожнього бітуму синтезованими зразками КІМ.

Таблиця 3.11

Вплив кількості каталізатора на термопластичні властивості КІМ

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст КІМ у модифікованому бітумі ¹ , % мас.					
	0,0 ²	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
КІМ9 (кількість каталізатора – 1,0 % мас. на ВКІФ1)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47	48	49	50	52	53
Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	60	57	54	51	44
Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	75	72	66	63	57
КІМ10 (кількість каталізатора – 2,0 % мас. на ВКІФ1)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47	48	49	52	53	54
Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	60	58	48	42	37
Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	74	71	62	57	47

Продовження табл. 3.11

KIM11 (кількість каталізатора – 2,5 % мас. на ВКІФ1)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	47	48	49	52	53	55
Пенетрація за температури 25 °C, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	60	58	46	42	35
Дуктильність за температури 25 °C, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	74	70	59	50	41
KIM8 (кількість каталізатора – 3,0 % мас. на ВКІФ1)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	47	48	49	52	54	57
Пенетрація за температури 25 °C, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	60	54	47	38	30
Дуктильність за температури 25 °C, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	73	70	50	39	29
KIM12 (кількість каталізатора – 3,5 % мас. на ВКІФ1)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	47	48	49	53	54	57
Пенетрація за температури 25 °C, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	60	52	48	35	29
Дуктильність за температури 25 °C, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	74	68	52	37	30

¹Умови модифікування: температура – 180 °C; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 111750.

²Чистий немодифікований бітум (БНД1, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Таблиця 3.12

Вплив кількості каталізатора на адгезійні властивості KIM

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст KIM у модифікованому бітумі ¹ , % мас.					
	0,0 ²	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
KIM9 (кількість каталізатора – 1,0 % мас. на ВКІФ1)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	47	50	66	80	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,0	3,5	4,0	5,0

Продовження табл. 3.12

KIM10 (кількість каталізатора – 2,0 % мас. на ВКІФ1)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	48	53	68	81	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,0	3,5	4,0	5,0
KIM11 (кількість каталізатора – 2,5 % мас. на ВКІФ1)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	48	52	67	84	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,0	3,5	4,0	100
KIM8 (кількість каталізатора – 3,0 % мас. на ВКІФ1)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	50	57	69	94	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	3,5	5,0	5,0
KIM12 (кількість каталізатора – 3,5 % мас. на ВКІФ1)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	49	61	68	96	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	3,5	5,0	5,0

¹Умови модифікування: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 111750.

²Чистий немодифікований бітум (БНД1, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Результати, наведені в табл. 3.11 і 3.12 показують, що кумарон-інденовий модифікатор, як і в попередніх випадках (п.п. 3.1.1 і 3.1.2), позитивно впливає на температуру розм'якшення й зчеплюваність з поверхнею мінерального матеріалу і негативно впливає на penetрацію й дуктильність. Дана тенденція зберігається для всіх синтезованих зразків (KIM8, KIM9, KIM10, KIM11, KIM12) і виходить на максимум для KIM8 і KIM12, які були синтезовані при вмісті

каталізатора в реакційному середовищі 3,0 і 3,5 % мас., відповідно. При цьому характеристики модифікованого бітуму, за участі КІМ12 практично не відрізняється від характеристик в'язучого, отриманого з використанням КІМ8. Подальші дослідження було вирішено проводити при витраті TiCl_4 на рівні 3,0 % мас., з огляду на попередні висновки щодо виходу і якості отриманого КІМ при цій кількості каталізатора, а також, виходячи з недоцільності його надмірного дозування.

Можливість отримання товарного модифікованого бітуму (марка БМП 60/90-52 згідно (ДСТУ Б В.2.7-135:2007)), використовуючи КІМ8 (синтезований за участі 3,0 % мас. TiCl_4), показана в п.п. 3.1.2 на рис. 3.5.

3.2.2. Вплив температури. Вивчаючи вплив температури синтезу на кількість і характеристики КІМ, змінювали її значення у кожному наступному досліді. Значення інших чинників були фіксовані (табл. 3.13). Синтез кумарон-інденового модифікатора здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1.

Таблиця 3.13

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу КІМ

Чинник	Значення
Кількість каталізатора, % мас. на сировину	3,0
Тривалість, хв.	40,0

На рис. 3.9-3.11 наведено результати вивчення впливу температури синтезу на кількість і характеристики КІМ.

З отриманих даних видно, що підвищення температури синтезу КІМ призводить до збільшення його кількості (рис. 3.9). При цьому $t_{\text{розм.}}$ модифікатора до температури синтезу 30 °С залишається приблизно однаковою, а далі стабільно зменшується (рис. 3.10). Такий характер цих двох залежностей пов'язаний, імовірно, зі зростанням швидкості хімічних перетворень реакційноздатних компонентів сировини при підвищенні температури синтезу.

Як наслідок, утворюється більше центрів (ко)олігомеризації, більше продуктів процесу, проте, з меншою температурою розм'якшення (рис. 3.10).

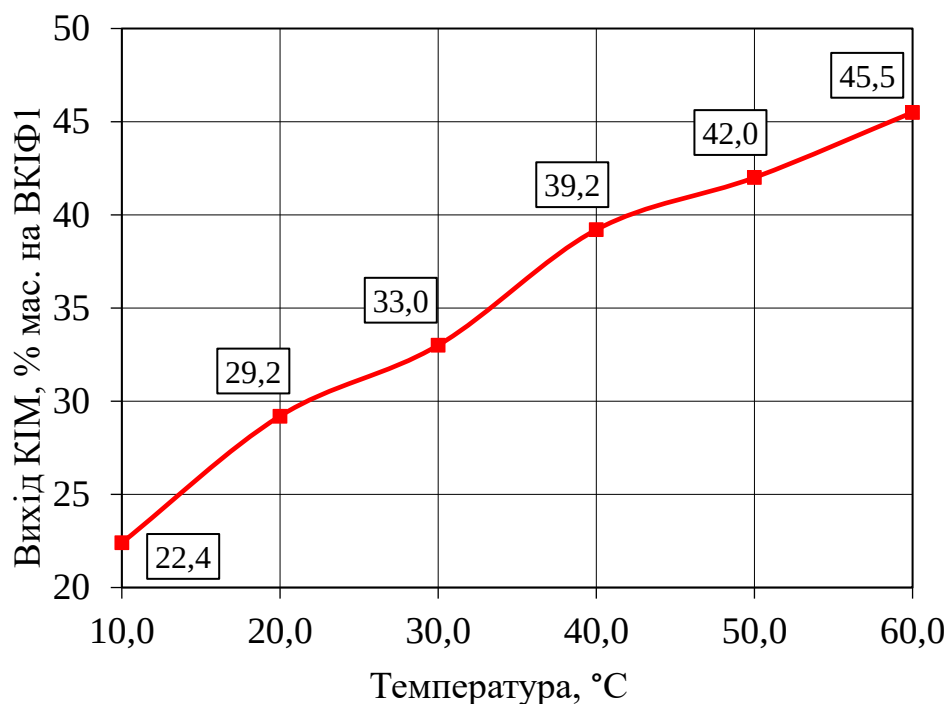


Рис. 3.9. Залежність виходу КІМ від температури синтезу

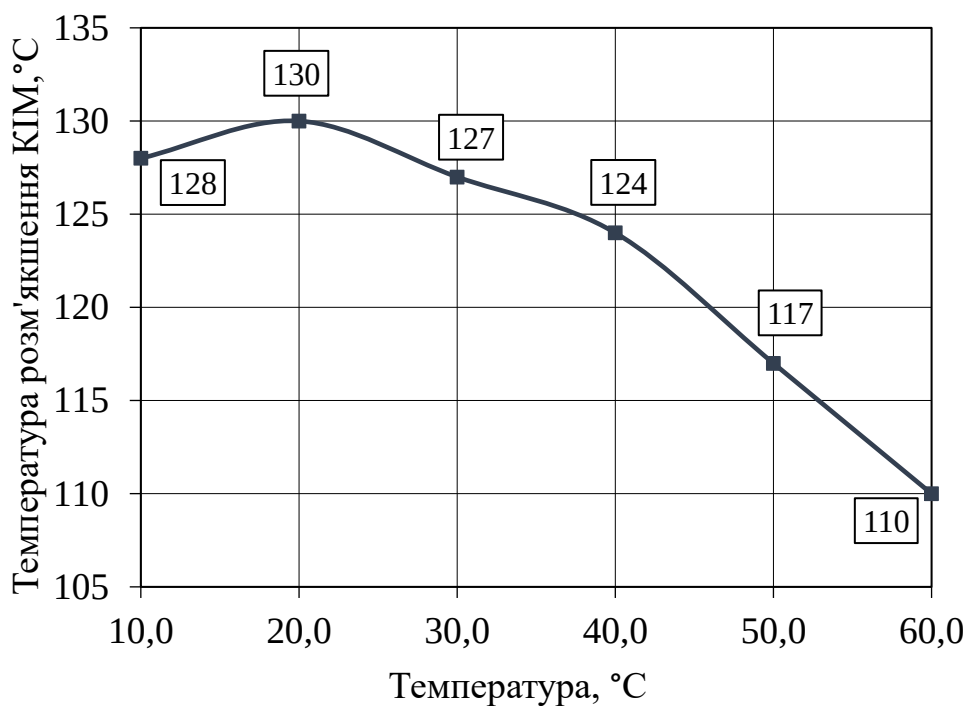


Рис. 3.10. Залежність температури розм'якшення КІМ від температури синтезу

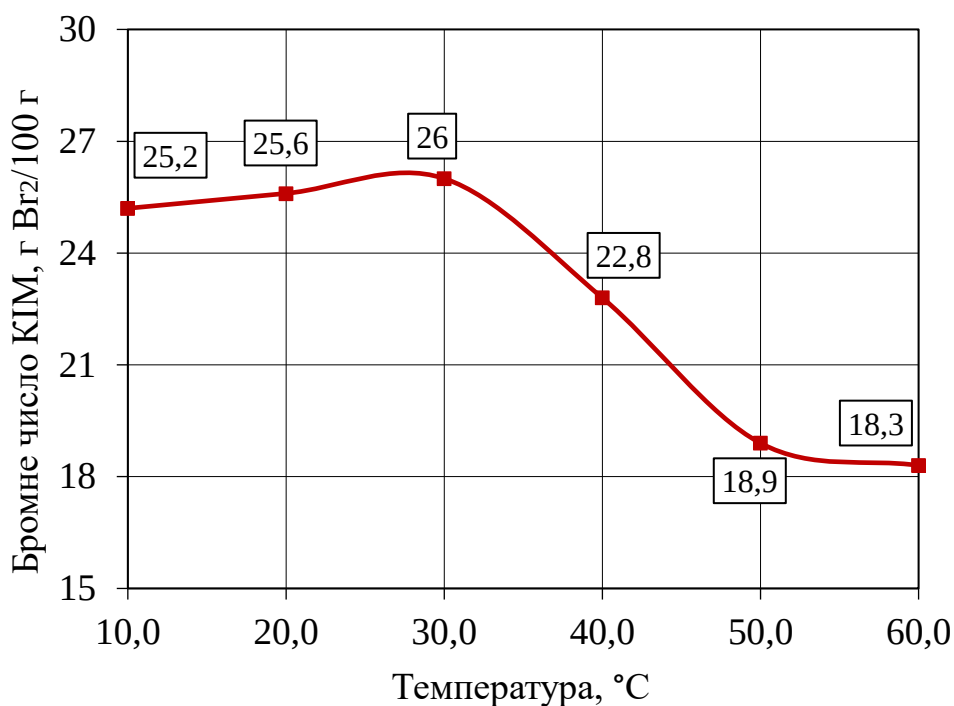


Рис. 3.11. Залежність бромного числа КІМ від температури синтезу

З рис. 3.11 видно, що бромні числа отриманих зразків кумарон-інденового модифікатора, як і температура розм'якшення, також мають тенденцію до зменшення. Це свідчить про утворення продукту ((ко)олігомеру), при $t \geq 30-40$ °C, з меншою кількістю нерозкритих подвійних зв'язків.

З огляду на необхідність отримання смоли з максимальною $t_{\text{розм.}}$ при якомога більшій її кількості, оптимальним температурним проміжком синтезу КІМ є 20-40 °C.

В табл. 3.14 і 3.15 наведено результати модифікування дорожнього бітуму синтезованими зразками КІМ.

З даних наведених в табл. 3.14 видно, що всі зразки кумарон-інденового модифікатора (КІМ8, КІМ13-КІМ17) мають однаковий вплив на термопластичні властивості дорожнього бітуму. Так, температура розм'якшення збільшується при збільшенні вмісту КІМ в бітумі, а дуктильність і пенетрація зменшуються. Інтенсивність цих залежностей для КІМ8, КІМ13, КІМ14 і КІМ15 приблизно однакова, з огляду на їх близькі якісні характеристики ($t_{\text{розм.}}$, молекулярну масу, бромне число). В цей час КІМ16 і КІМ17 дещо повільніше підвищують

температуру розм'якшення бітуму і понижують його дуктильність і пенетрацію. Це пов'язано з їх меншою $t_{розм}$ (порівняно з КІМ8, КІМ13, КІМ14 і КІМ15).

Таблиця 3.14

Вплив температури синтезу на термопластичні властивості КІМ

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст КІМ у модифікованому бітумі ¹ , % мас.					
	0,0 ²	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
КІМ13 (температура синтезу – 10 °С)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47	48	49	52	54	56
Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	60	56	46	39	31
Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	72	69	52	40	32
КІМ8 (температура синтезу – 20 °С)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47	48	49	52	54	57
Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	60	54	47	38	30
Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	73	70	50	39	29
КІМ14 (температура синтезу – 30 °С)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47	48	49	51	53	56
Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	60	57	46	40	30
Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	72	68	52	38	30
КІМ15 (температура синтезу – 40 °С)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47	48	49	51	52	56
Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	60	58	47	42	34
Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	73	70	54	38	36
КІМ16 (температура синтезу – 50 °С)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47	48	49	51	53	55
Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	60	57	49	44	36
Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	74	69	58	51	41

Продовження табл. 3.14

KIM17 (температура синтезу – 60 °С)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47	48	49	52	53	54
Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	60	58	50	46	39
Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	74	72	64	55	46

¹Умови модифікування: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 111750.

²Чистий немодифікований бітум (БНД1, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

З даних наведених в табл. 3.14 видно, що всі зразки кумарон-інденового модифікатора (KIM8, KIM13-KIM17) мають однаковий вплив на термопластичні властивості дорожнього бітуму. Так, температура розм'якшення збільшується при збільшенні вмісту KIM в бітумі, а дуктильність і пенетрація зменшуються. Інтенсивність цих залежностей для KIM8, KIM13, KIM14 і KIM15 приблизно однакова, з огляду на їх близькі якісні характеристики ($t_{\text{розм}}$, молекулярну масу, бромне число). В цей час KIM16 і KIM17 дещо повільніше підвищують температуру розм'якшення бітуму і понижують його дуктильність і пенетрацію. Це пов'язано з їх меншою $t_{\text{розм}}$ (порівняно з KIM8, KIM13, KIM14 і KIM15).

Таблиця 3.15

Вплив температури синтезу на адгезійні властивості KIM

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст KIM у модифікованому бітумі ¹ , % мас.					
	0,0 ²	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
KIM13 (температура синтезу – 10 °С)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	49	59	66	93	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	3,5	4,5	5,0
KIM8 (температура синтезу – 20 °С)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	50	57	69	94	100

Продовження табл. 3.15

Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	3,5	5,0	5,0
KIM14 (температура синтезу – 30 °C)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	49	56	67	95	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	3,5	5,0	5,0
KIM15 (температура синтезу – 40 °C)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	49	59	63	93	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	3,5	4,5	5,0
KIM16 (температура синтезу – 50 °C)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	48	54	66	90	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,0	3,5	4,0	100
KIM17 (температура синтезу – 60 °C)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	48	52	64	83	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,0	3,5	4,0	5,0

¹Умови модифікування: температура – 180 °C; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 111750.

²Чистий немодифікований бітум (БНД1, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Як і в попередніх випадках, кумарон-інденовий модифікатор позитивно впливає на адгезійні властивості бітуму. Зростає як зчеплюваність з поверхнею скла, так і з поверхнею щебеню (табл. 3.15). Позитивний ефект спостерігається для всіх зразків KIM, синтезованих при різних температурах. Проте, для

досягнення максимального показника адгезії зберігається негативна тенденція щодо надто великої кількості модифікатора в бітумі.

Таким чином, оскільки немає суттєвої різниці у впливі досліджуваних зразків КІМ на якісні характеристики бітуму для подальших досліджень була вибрана температура синтезу – 40 °С. Вона є оптимальною з позиції кількості отриманого модифікатора.

На рис. 3.12 показана можливість отримання товарного модифікованого бітуму (марка БМП 60/90-52 згідно (ДСТУ Б В.2.7-135:2007)), використовуючи КІМ, синтезований при 40 °С.

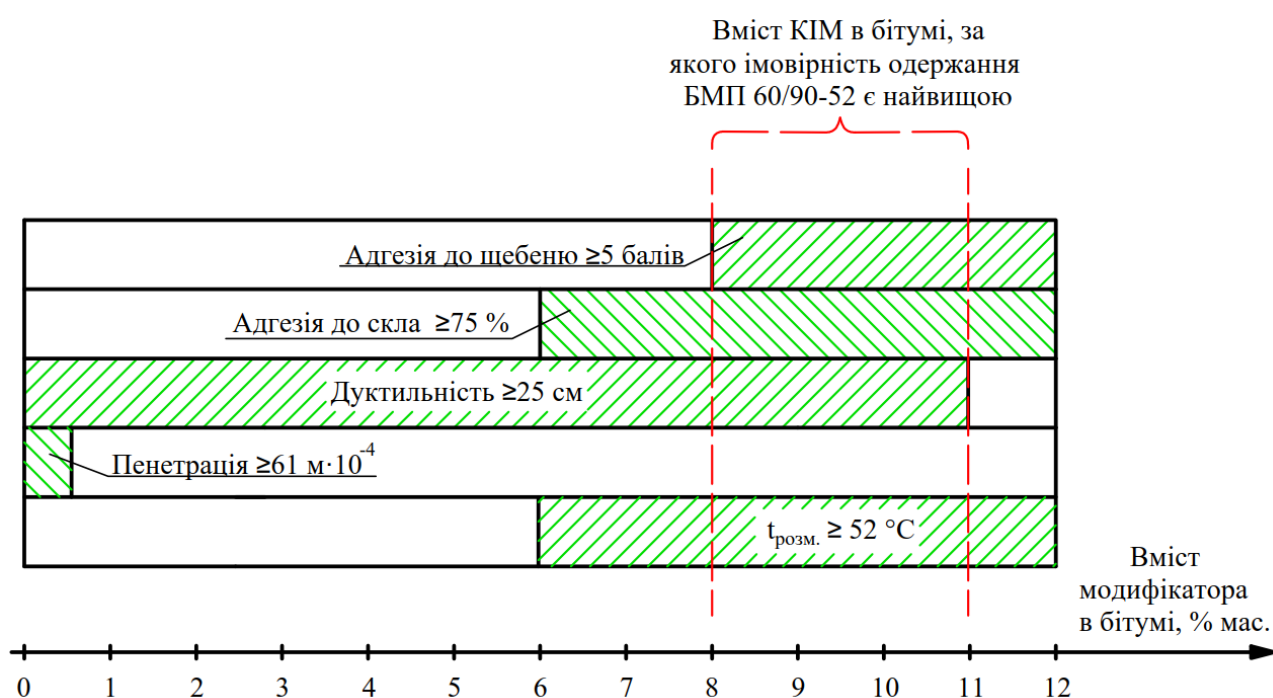


Рис. 3.12. Можливість отримання товарного модифікованого бітуму

використовуючи КІМ, синтезований при 40 °С

(заштриховані області вказують на досягнення необхідного значення показника згідно вимог нормативного документа)

З рис. 3.12 видно, що модифікуючий ефект від додавання до бітуму КІМ, з позиції одержання товарного модифікованого бітуму (марки БМП 60/90-52 (ДСТУ Б В.2.7-135:2007)) є аналогічний до попередньо аналізованих зразків (рис. 3.4, 3.5). Очевидно, що найбільш негативним моментом є швидке

зменшення пенетрації і надто велике дозування модифікатора для досягнення необхідного значення показника адгезії (особливо до поверхні щебеню).

3.2.3. Вплив тривалості. Вивчаючи вплив тривалості синтезу на кількість і характеристики КІМ, змінювали її значення у кожному наступному досліді. Значення інших чинників були фіксовані (табл. 3.16). Синтез кумарон-інденового модифікатора здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1.

Таблиця 3.16

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу КІМ

Чинник	Значення
Кількість каталізатора, % мас. на сировину	3,0
Температура, °С	40,0

На рис. 3.13-3.15 наведено результати вивчення впливу тривалості синтезу на кількість і характеристики КІМ.

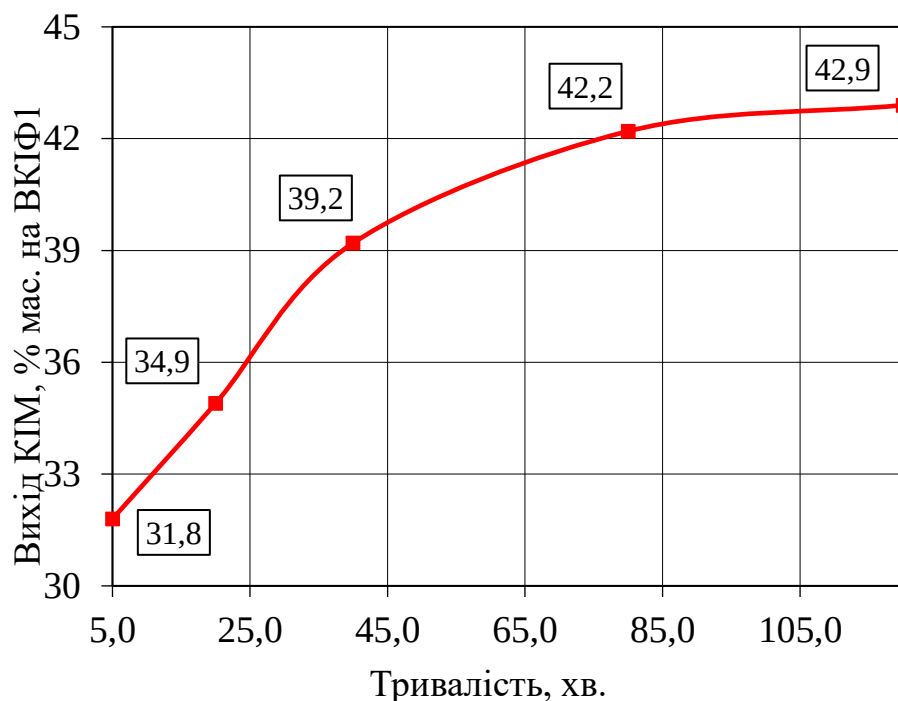


Рис. 3.13. Залежність виходу КІМ від тривалості синтезу

З рис. 3.13 видно, що вихід кумарон-інденового модифікатора збільшується при зростанні тривалості його синтезу. При цьому дана залежність має стрімкіший характер до тривалості 40 хв, а далі збільшення кількості КІМ дещо сповільнюється.

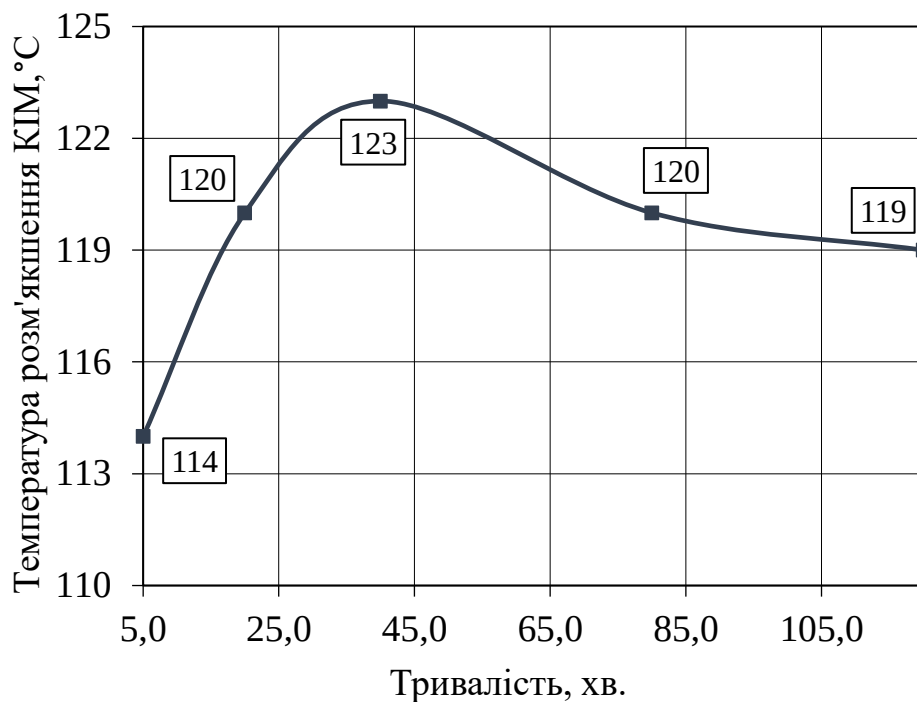


Рис. 3.14. Залежність температури розм'якшення КІМ від тривалості синтезу

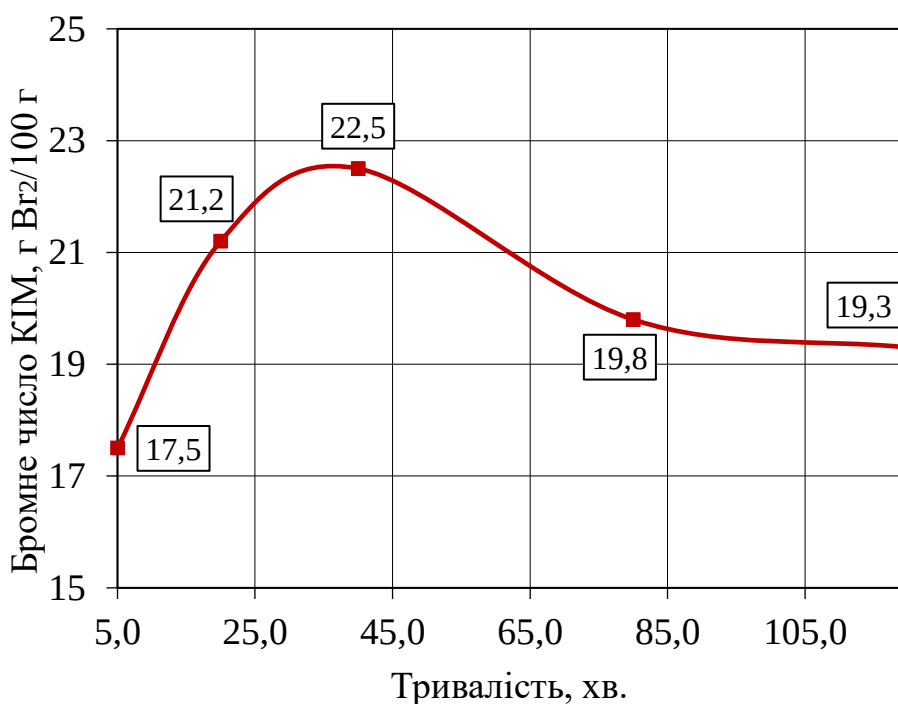


Рис. 3.15. Залежність бромного числа КІМ від тривалості синтезу

Температура розм'якшення КІМ проходить через незначний максимум, який припадає на 40 хв (рис. 3.14). Це, імовірно, пов'язано з тим, що після 40 хвилин синтезу в реакції (ко)олігомеризації починають вступати сполуки менш реакційноздатні, порівняно з кумароном, стиреном чи інденом. Це є причиною утворення додаткової кількості (ко)олігомерів (збільшується вихід продукту) з меншим значенням $t_{\text{розм.}}$. Бромні числа одержаних (ко)олігомерів (рис. 3.15) проходять через максимум у тому ж часовому інтервалі, тобто при зростанні тривалості понад 40 хв спостерігається збільшення розкриття подвійних зв'язків (зменшується розгалуженість смол).

Виходячи з проведеного аналізу отриманих результатів, за температури синтезу 40 °С оптимальною його тривалістю слід вважати значення в інтервалі 35-45 хв.

В табл. 3.17 і 3.18 наведено результати модифікування дорожнього бітуму синтезованими зразками КІМ.

Таблиця 3.17

Вплив тривалості синтезу на термопластичні властивості КІМ

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст КІМ у модифікованому бітумі ¹ , % мас.					
	0,0 ²	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
КІМ18 (тривалість синтезу – 5 хв)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47	48	49	51	52	55
Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	60	59	49	45	36
Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	74	69	56	51	43
КІМ19 (тривалість синтезу – 20 хв)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47	48	49	51	53	56
Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	60	57	47	44	33
Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	73	72	54	43	36

Продовження табл. 3.17

KIM15 (тривалість синтезу – 40 хв)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	47	48	49	51	52	56
Пенетрація за температури 25 °C, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	60	58	47	42	34
Дуктильність за температури 25 °C, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	73	70	54	38	36
KIM20 (тривалість синтезу – 80 хв)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	47	48	49	51	53	56
Пенетрація за температури 25 °C, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	60	58	49	43	33
Дуктильність за температури 25 °C, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	74	71	55	43	35
KIM21 (тривалість синтезу – 120 хв)						
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	47	48	49	51	52	56
Пенетрація за температури 25 °C, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	60	57	50	44	36
Дуктильність за температури 25 °C, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	75	74	71	57	45	38

¹Умови модифікування: температура – 180 °C; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 111750.

²Чистий немодифікований бітум (БНД1, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Таблиця 3.18

Вплив тривалості синтезу на адгезійні властивості KIM

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст KIM у модифікованому бітумі ¹ , % мас.					
	0,0 ²	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
KIM18 (тривалість синтезу – 5 хв)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	49	53	66	88	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,0	3,5	4,0	100
KIM19 (тривалість синтезу – 20 хв)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	50	55	64	90	100

Продовження табл. 3.18

Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	3,5	4,5	5,0
KIM15 (тривалість синтезу – 40 хв)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	49	59	63	93	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	3,5	4,5	5,0
KIM20 (тривалість синтезу – 80 хв)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	49	53	65	91	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	3,5	4,0	5,0
KIM21 (тривалість синтезу – 120 хв)						
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	46	50	54	64	90	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	3,0	3,0	3,5	3,5	4,0	5,0

¹Умови модифікування: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 111750.

²Чистий немодифікований бітум (БНД1, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Результати, наведені в табл. 3.17 і 3.18 показують, що кумарон-інденовий модифікатор, як і в попередніх випадках (п.п. 3.2.1 і 3.2.2), позитивно впливає на температуру розм'якшення й адгезію з поверхнею мінерального матеріалу і негативно впливає на penetрацію й дуктильність. Дана тенденція зберігається для всіх синтезованих зразків (KIM15, KIM18-KIM21). При цьому, значна інтенсифікація такого впливу при збільшенні тривалості синтезу до 120 хв не спостерігається. Тобто модифікатор, синтезований протягом 5-20 хв приблизно однаково впливає на характеристики дорожнього бітуму з KIM, синтезованим протягом 80-120 хв.

З огляду на це, а також, виходячи з кількісно-якісного аналізу впливу тривалості на процес синтезу (рис. 3.15-3.18), для подальших досліджень була прийнята тривалість процесу – 40 хв.

Можливість отримання товарного модифікованого бітуму (марка БМП 60/90-52 згідно (ДСТУ Б В.2.7-135:2007)), використовуючи КІМ15 (синтезованого протягом 40 хв) показана в п.п. 3.2.2 на рис. 3.12.

3.3. Експериментально-статистичне моделювання процесу одержання КІМ

В підрозділі 3.1 вибрано незмінні умови одержання кумарон-інденового модифікатора:

- сировина вузького фракційного складу (ВКІФ1) з температурними межами википання 140-190 °С і вмістом реакційноздатних компонентів близько 40 % мас.;
- каталізатор – TiCl_4 .

В підрозділі 3.2 досліджено і проаналізовано вплив змінних чинників на процес одержання КІМ. Змінюючи значення одного з чинників, при фіксованих інших були встановлені інтервали їх значень, в яких можна отримувати модифікатор з необхідними характеристиками, зокрема:

- кількість каталізатора в реакційному середовищі – 1,0-3,0 % мас. на сировину;
- температура – 20-60 °С;
- тривалість – 50-120 хв.

Проте вказані межі дозволяють встановити лише характер впливу цих чинників на процес синтезу КІМ і не показують точних (оптимальних) умов, при яких варто його здійснювати. Так, на основі якісно-кількісного аналізу отриманих зразків модифікатора і аналізу його впливу на експлуатаційні характеристики дорожнього бітуму були висунуті припущення щодо

оптимальних умов процесу (кількість TiCl_4 в реакційному середовищі – 3,0 % мас. на сировину; температура – 40 °C; тривалість – 40 хв.). Проте для підтвердження/спростування цих припущень була здійснено експериментально-статистичне моделювання (ЕСМ), яке описує залежності основних показників ефективності процесу (функцій відклику) від його чинників, і на базі якого можна прогнозувати оптимальні умови синтезу КІМ.

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

Кумарон-інденовий модифікатор з найбільшою імовірністю відноситься до термопластичних (ко)олігомерних продуктів. Тому за мету при здійсненні ЕСМ процесу його одержання ставили знаходження таких умов, за яких вдалося б досягнути допустимого значення основного показника ефективності процесу (основної функції відклику) – здатності КІМ покращувати температуру розм'якшення дорожнього нафтового бітуму. Оскільки результати модифікування бітуму отриманими зразками модифікатора показали, що по мірі збільшення його $t_{\text{розм.}}$ зростає температура розм'якшення в'язучого, то можна вважати, що змінні чинники процесу синтезу КІМ будуть впливати на $t_{\text{розм.}}$ 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 отримуваного модифікатора.

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

- Y_1 – температура розм'якшення КІМ, °C;
- Y_2 – вихід КІМ, % мас. на сировину;
- X_1 – кількість каталізатора в реакційному середовищі, % мас. на сировину;
- X_2 – температура процесу, °C;
- X_3 – тривалість процесу, хв.

Для функцій відклику розробляли різні типи залежностей від чинників процесу та, у кінцевому випадку, вибрали нелінійні моделі, оскільки вони проявили найкращу відповідність експериментальним даним. Для побудови рівнянь вибраних функцій відклику (рівняння 3.1 і 3.2) було використано пакет прикладних програм STATISTICA та експериментальні дані, наведені у табл. 3.19.

$$Y_1 = 69,56467 + 3,20788 \cdot X_1^2 - 0,00851 \cdot X_2^2 - 0,00042 \cdot X_3^2 - 0,34622 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,01167 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,00011 \cdot X_2 \cdot X_3 + 11,14530 \cdot X_1 + 1,02535 \cdot X_2 + 0,10877 \cdot X_3 \quad 3.1$$

$$Y_2 = -23,6817 - 8,0209 \cdot X_1^2 - 0,0050 \cdot X_2^2 - 0,00001 \cdot X_3^2 + 0,1164 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,0480 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,00001 \cdot X_2 \cdot X_3 + 35,8373 \cdot X_1 + 0,4396 \cdot X_2 - 0,0763 \cdot X_3 \quad 3.2$$

Використовуючи ці рівняння та підставляючи у них значення основних чинників керування процесом (X_1 , X_2 , X_3), для кожного експериментального дослідження знаходили прогнозовані значення функцій відклику ($Y_{ij}^{\text{рег}}$) та відносні похибки ЕСМ (ε_1 для Y_1 та ε_2 для Y_2), які також подано у табл. 3.19. Згідно методик, наведених у п.п. 2.4.3 проводили перевірку адекватності моделей використовуючи регресійні функції відклику.

Таблиця 3.19

Експериментальні дані, розрахункові значення функцій відклику та відносні похибки

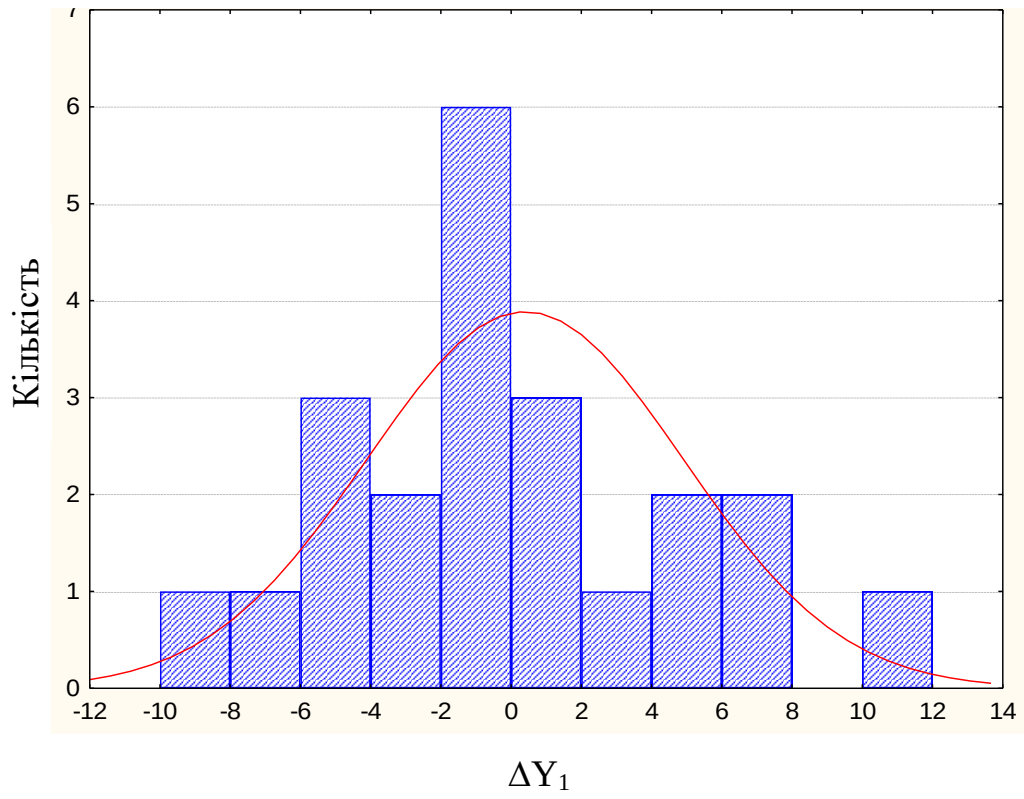
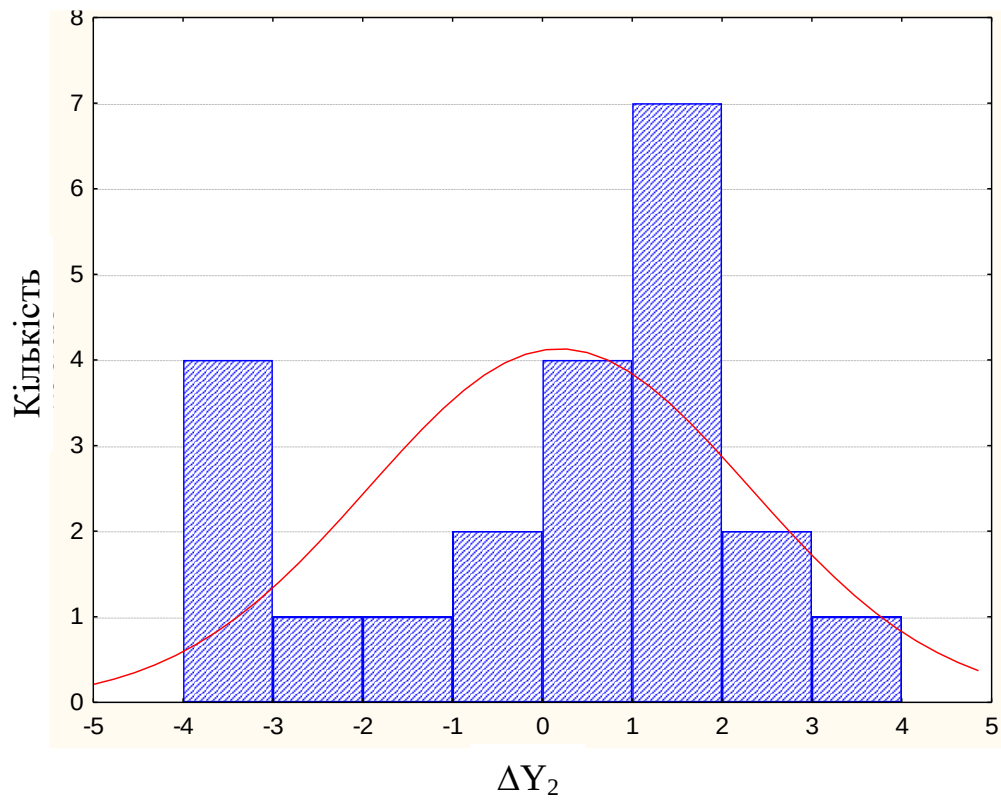
№ з/п	X_1 , % мас.	X_2 , °C	X_3 , хв.	Y_1 , °C	$Y_1^{\text{рег}}$, °C	Y_2 , % мас.	$Y_2^{\text{рег}}$, % мас.	Відносні похибки	
								ε_1	ε_2
1	1	20	40	93	94,41	13,6	12,45	0,0152	0,0846
2	3	20	40	130	133,25	29,2	28,045	0,013	0,0419
3	1	60	40	96	98,20	18,3	18,308	0,023	0,0034
4	3	60	40	110	104,39	45,5	43,511	0,051	0,0437

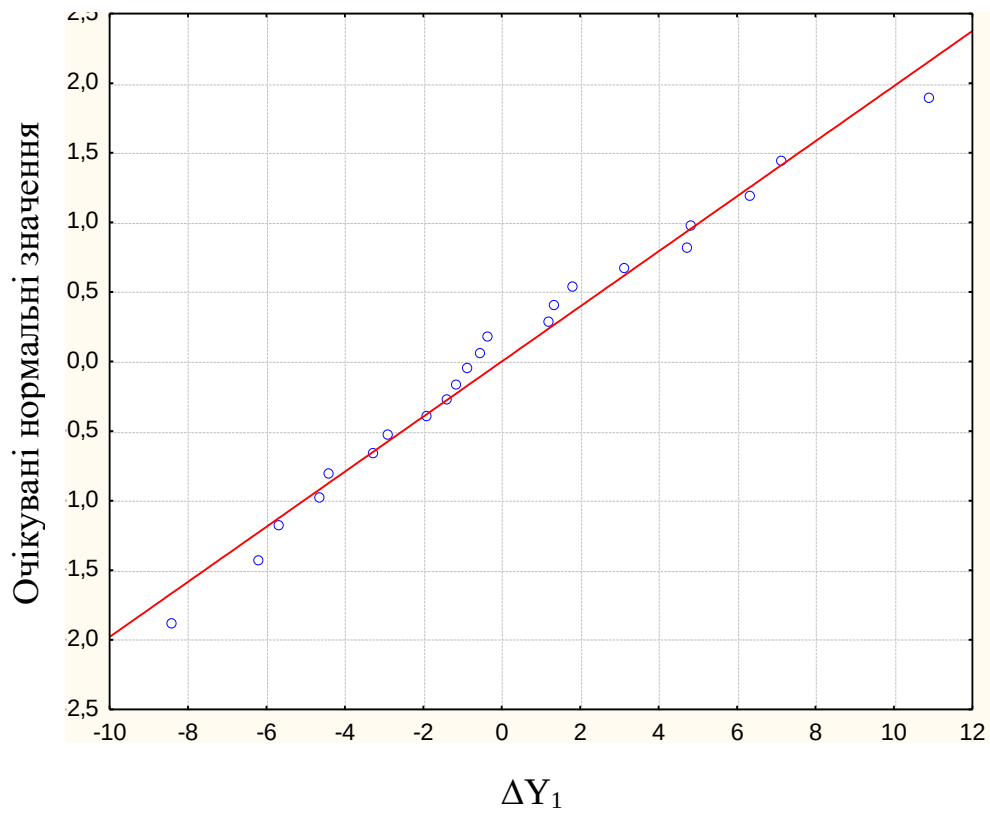
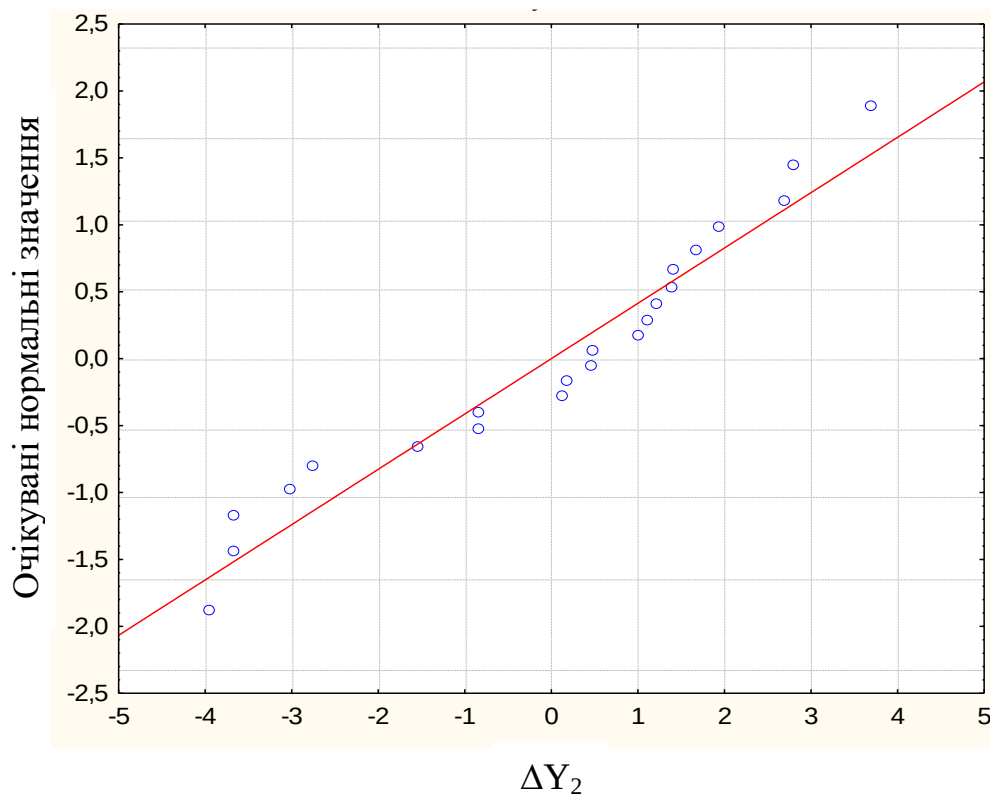
Продовження табл. 3.19

5	1	20	120	93	97,23	9,4	9,2912	0,0455	0,0126
6	3	20	120	144	138,97	32,0	32,868	0,0349	0,0246
7	1	60	120	97	101,57	12,6	15,279	0,0471	0,2107
8	3	60	120	114	110,66	45,3	48,464	0,0293	0,0689
9	2	40	120	120	113,87	39,3	36,456	0,0511	0,0724
10	2	40	60	110	111,00	32,1	35,82	0,0091	0,1152
11	1	40	80	115	102,58	17,2	15,872	0,108	0,0772
12	3	40	80	120	126,55	41,9	40,262	0,0545	0,0405
13	2	20	80	110	114,44	24,7	28,701	0,0404	0,162
14	2	60	80	100	102,18	43,1	39,428	0,0218	0,0865
15	3	20	5	126	128,94	26,2	25,813	0,0233	0,0159
16	3	20	20	138	130,92	29,4	26,779	0,0513	0,0907
17	3	20	80	136	136,83	29,7	30,504	0,0061	0,0267
18	3	40	5	114	118,40	31,85	35,51	0,0386	0,1149
19	3	40	20	120	120,43	34,97	36,488	0,0036	0,0434
20	3	40	40	123	122,83	39,2	37,77	0,0094	0,0365
21	3	40	120	119	128,82	43,11	42,657	0,0735	0,0105
Середні відносні похибки апроксимації (ε)								0,0347	0,0642

Перевірка адекватності рівнянь 3.1 і 3.2 дозволила встановити наступні закономірності.

Основна частка залишків $\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{\text{рег}} - Y_{ij}$, зображених на гістограмах і пробіт-графіках (рис. 3.16-3.19), зосереджена навколо нуля, що вказує на першу обов'язкову ознаку адекватності отриманих рівнянь.

Рис. 3.16. Гістограма залишків ΔY_1 Рис. 3.17. Гістограма залишків ΔY_2

Рис. 3.18. Пробіт-графік залишків ΔY_1 Рис. 3.19. Пробіт-графік залишків ΔY_2

Середні відносні похибки апроксимації становлять: $\varepsilon_1 = 0,0347$ (3,47 %), $\varepsilon_2 = 0,0642$ (6,42 %). Згідно з **(Цегелик, 2011)** при $\varepsilon = 0-10$ % - точність прогнозу є висока, при $\varepsilon = 10-20$ % - добра, а при $\varepsilon = 20-50$ % - задовільна. Виходячи з цього можна стверджувати, що побудовані моделі мають високу відповідність експериментальним даним.

Розрахункові значення критерію Фішера дорівнюють: $F_1 = 4,73$; $F_2 = 13,57$. Згідно з таблицею значень критерію Фішера **(Harter та Owen, 1973)** при рівні значимості $\alpha = 0,05$ вони становлять: $F_{1kr} = F_{2kr} = F(0,05; 21; 12) = 2,5$, тобто є меншими від розрахункових. Це також підтверджує адекватність моделі.

Значення коефіцієнтів детермінації дорівнюють: $R_1^2 = 0,9377$, $R_2^2 = 0,9787$. Тобто 93,77 % і 97,87 % зміни функцій відклику (Y_1 та Y_2 , відповідно) визначаються вибраними чинниками керування процесом ($X_1 - X_3$).

Розрахункові значення критерію статистики становлять: $F_{r_1} = 9,71$, $F_{r_2} = 30,33$. Згідно з таблицею значень критерію Фішера при рівні значимості $\alpha = 0,05$ критичні значення дорівнюють: $F_{rkr_1} = F_{2kr} = F(0,05; 9; 12) = 4,6$. Це вказує на статистичну значимість коефіцієнтів детермінації R_i^2 ($F_{rkr_i} < F_{r_i}$).

Отримані дані свідчать про адекватність ЕСМ процесу одержання КІС, статистичну значимість результатів та наявність сильного зв'язку між функціями відклику та вибраними чинниками керування процесом.

На основі рівнянь регресії (рівн. 3.1, 3.2) методом рівномірного пошуку значень функцій відклику (програма оптимізації наведене в дод. А) знаходили оптимальні умови процесу, які можуть забезпечити максимальний вихід модифікатора і його температуру розм'якшення ($t_{розм} \geq 130$ °C). Отримані значення були наступними:

- кількість каталізатора в реакційному середовищі – 3,3 % мас. на сировину;
- температура – 37 °C;
- тривалість – 40 хв.

3.4. Кінетична модель процесу одержання КІМ

Для встановлення основних кінетичних закономірностей протікання реакцій отримання кумарон-інденового модифікатора досліджували як впливає тривалість синтезу на вихід і характеристики (температуру розм'якшення) смоли при різних температурах процесу. Умови одержання зразків КІМ з вищевказаною метою наведено в табл. 3.20.

Таблиця 3.20

Умови синтезу кумарон-інденового модифікатора

Умова/чинник	Тип/значення
Сировина	ВКІФ1
Каталізатор	TiCl ₄
Кількість каталізатора, % мас. на сировину	3,0
Температура, °C	20, 40, 60
Тривалість ¹ , хв..	5, 20, 40, 80, 120

¹ Після закінчення синтезу, від отриманого продукту під вакуумом відганяли непрореаговану сировину: верхня температурна межа відгонки – 120 °C; надлишковий тиск – 25 мм.рт.ст..

Отримані результати наведено на рис. 3.20 і 3.21.

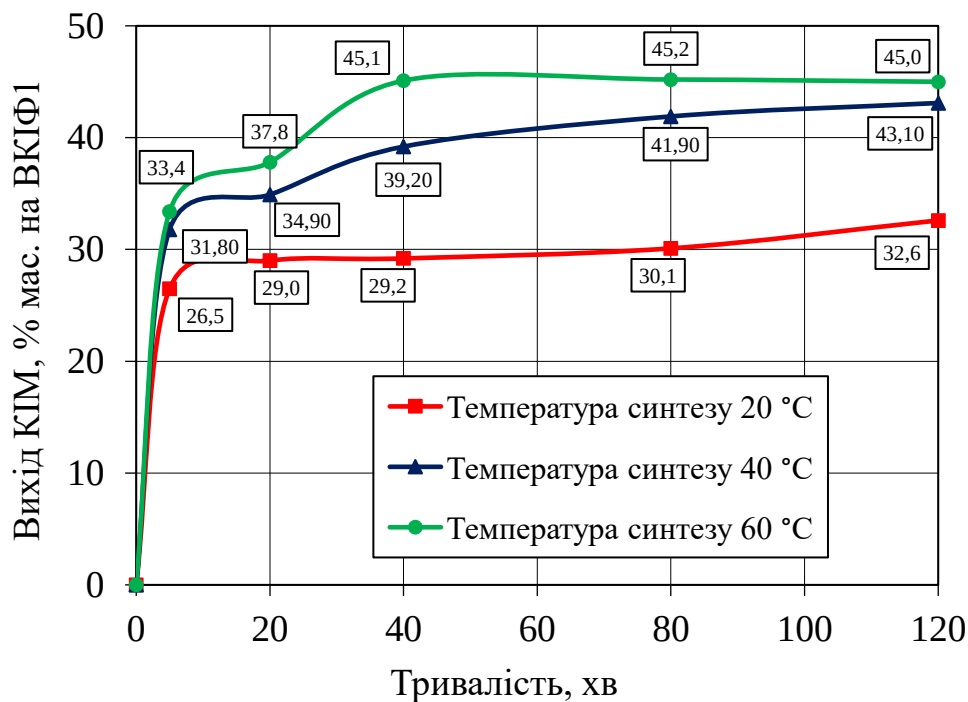


Рис. 3.20. Залежність виходу КІМ від тривалості синтезу при різних температурах процесу

Аналізуючи характер отриманих кривих (рис. 3.20 і 3.21) можна зробити висновок, що хімічні перетворення реакційноздатних смолоутворюючих компонентів сировини (першочергово стирену, індену і кумарону) у КІМ в часовому вимірі проходить трьома стадіями:

- початок (ко)олігомеризації (до 5 хв.); результат – утворення основної кількості смоли (рис. 3.20);
- продовження росту (ко)олігомерного ланцюга (5–40 хв.); результат – поступовий вихід температури розм'якшення смоли на максимум (рис. 3.21);
- обрив ланцюга, завершення процесу (понад 40 хв.); результат – кількість і $t_{\text{розм.}}$ КІКС залишаються практично незмінними (рис. 3.20 і 3.21).

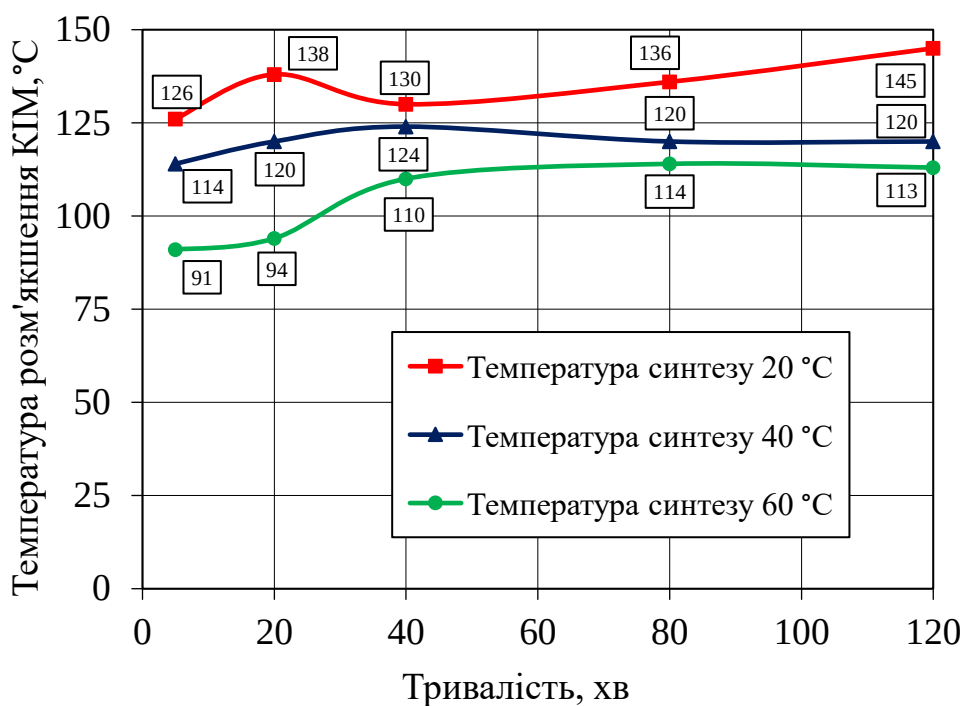


Рис. 3.21. Залежність температури розм'якшення КІМ від тривалості синтезу при різних температурах процесу

Вищенаведені висновки підтверджуються даними джерел літератури (**Ginell and Simha, 1943; Kagiya and Izu, 1968; Kagiya et al., 1967; Verebelyi and Iván, 2012**), які присвячені вивченню олігомеризації різного роду мономерів. Так, на першій стадії (в нашому випадку до 5 хв.) відбуваються основні реакції перетворення мономерів в (ко)олігомери і швидкість реакції різко зростає; на

другій – спостерігаємо стаціонарний стан, (ко)олігомеризація відбувається практично при постійній швидкості; третя стадія – затухання реакцій внаслідок зменшення кількості вихідних мономерів. Проте такі закономірності більш характерні для ініційованої олігомеризації однотипного мономеру, яка відбувається за радикально-ланцюговим механізмом. Цього неможна сказати про суміш різнотипних мономерів (в нашому випадку стирен, інден, кумарон) в сировині, швидкість перетворення і кількість яких різні.

Щодо першого, то швидкість олігомеризації індену, яка відбувається за карб-катіонним механізмом, приблизно у 1,5-2 рази є більшою від стирену, що, своєю чергою, значно перевищує швидкість олігомеризації кумарону (**Ionova et al., 2009; Kanaoka et al., 2002; Neiser and Gottweis, 1969**).

Щодо другого, то оскільки частка індену від смолоутворюючих компонентів сировини становить 52,82 % мас. (п.п. 2.1.1), то можна припустити, що в перші 5 хв. відбувається олігомеризація переважно одного мономеру – індену.

Окрім того, при збільшенні ступеня (ко)олігомеризації (зростанні $t_{\text{розм. смоли}}$) збільшується її бромне число: для КІМ з $t_{\text{розм.}}$ 110, 120, 130 бромні числа становлять 18,3; 19,8; 25,1 відповідно. Тобто при збільшенні тривалості реакції в утворенні смоли приймає або більша кількість сполук з двома подвійними зв'язками, або відбувається розгалуження ланцюга, як це показано на рис. 3.3. Тому в нашому випадку стадійність (рис. 3.23, 3.24), очевидно, пояснюється різними швидкостями (ко)олігомеризації мономерів, які складають основу сировини.

Виходячи з того, що кількість КІМ і його характеристики (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 (ко)олігомеризації індивідуальних речовин та сумішей описуються рівняннями першого, другого та дробового порядків (**Ginell and Simha, 1943; Kagiya and Izu, 1968; Kagiya et al., 1967; Verebelyi and Iván, 2012**). За

показник, який характеризує швидкість реакції (ступінь перетворення сировини), приймають конверсію, відношення початкової і текучої концентрації (ко)олігомеру, епоксидне число, логарифм величини, оберненої до текучої концентрації вихідного мономеру. Нами за міру швидкості реакції приймалася безрозмірна величина, що дорівнювала частці неперетворених сполук вихідної сировини і яку розраховували за формулою, наведеною у п.п. 2.4.4.

Для встановлення порядку реакцій (ко)олігомеризації смолутворюючих компонентів ВКІФ1 на основі даних, наведених на рис. 3.20 і 3.21, побудовано кінетичні залежності, відповідно, для першого (рис. 3.22) і другого порядків (рис. 3.23).

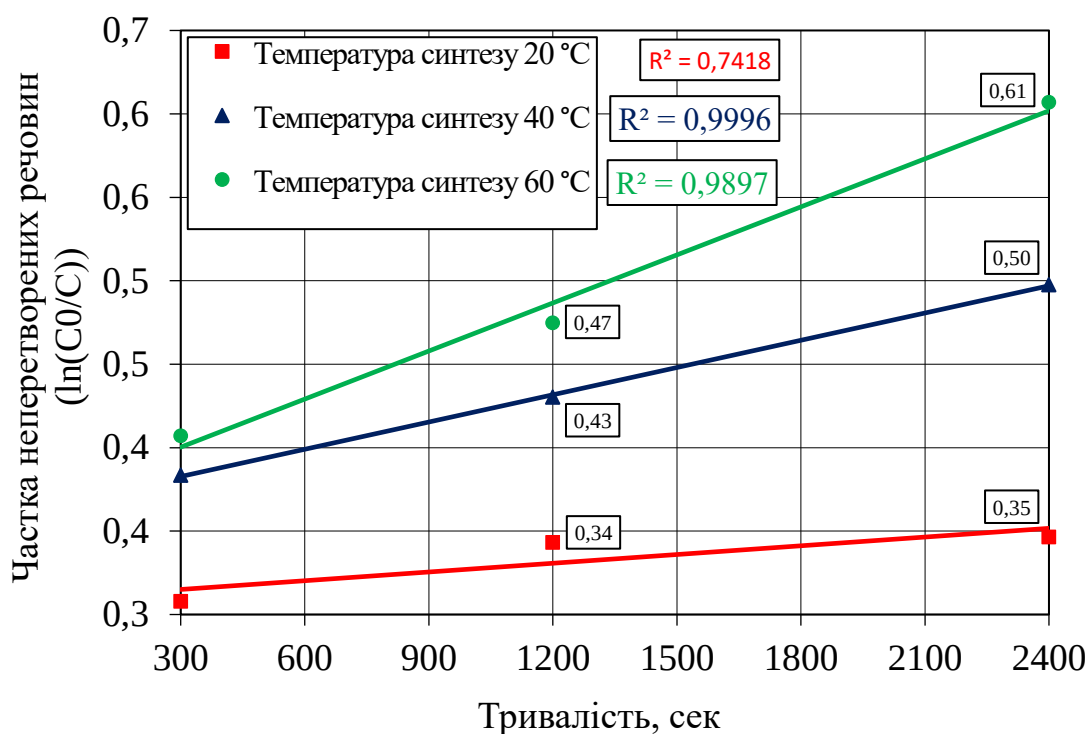


Рис. 3.22. Залежність частки неперетворених речовин (C) від тривалості процесу (τ) у координатах $\ln(C_0/C) - f(\tau)$ для реакцій першого порядку

Як видно з одержаних даних, кінетичні залежності на рис. 3.23 мають більш прямолінійний характер (середній коефіцієнт детермінації прямих для реакцій другого порядку становить 0,9086, а середній коефіцієнт детермінації прямих для реакцій першого порядку – 0,8904), тому можна стверджувати, що більшість

реакцій досліджуваного процесу (ко)олігомеризації відбуваються за другим порядком.

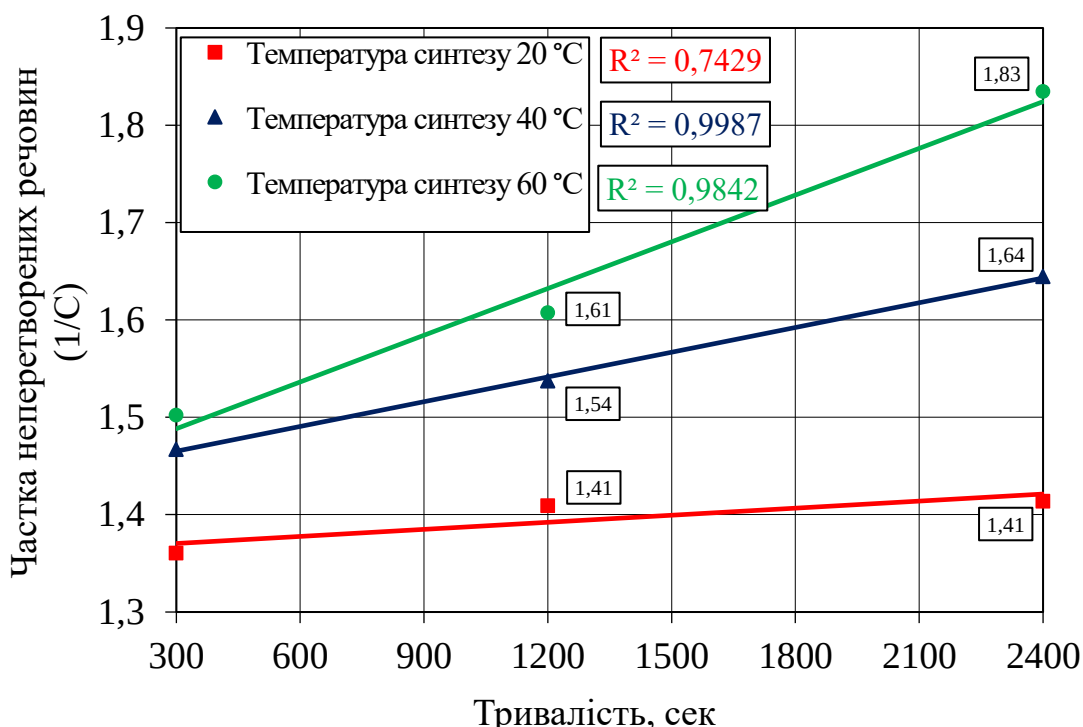


Рис. 3.23. Залежність частки неперетворених речовин (C) від тривалості процесу (τ) у координатах $1/C - f(\tau)$ для реакцій другого порядку

Далі за рівнянням 2.24, використовуючи дані рис. 3.23, в часовому інтервалі 300–2400 секунд розраховували ефективну константу швидкості реакцій ($k_{\text{еф.}}$). Результати розрахунків подано в табл. 3.21.

Таблиця 3.21

Розрахунок ефективної константи швидкості реакцій

Температурний інтервал, °C	0–20	20–40	40–60
$k_{\text{еф.}}, \text{с}^{-1}$	$2,54 \cdot 10^{-5}$	$8,45 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$

Після того, використовуючи розраховану $k_{\text{еф.}}$ (табл. 3.21), графічно визначали ефективну енергію активації ($E_{\text{еф.}}$, рис. 3.24).

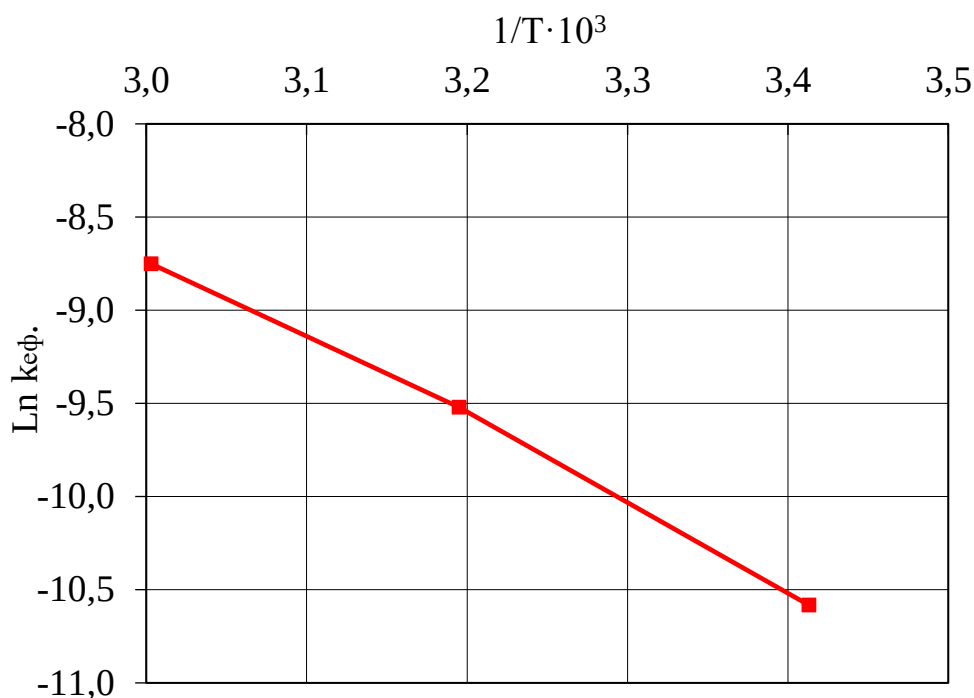


Рис. 3.24. Залежність ефективної константи швидкості від температури у координатах $\ln k_{\text{eff}}$ – $1/T$

Як видно з рис. 3.24, залежність ефективної константи швидкості від температури у координатах $\ln k_{\text{eff}}$ – $1/T$ має прямолінійний характер, що підтверджує виконання рівняння Арреніуса. В такому випадку енергію активації визначаємо із тангенсу кута нахилу прямої за формулою 2.26:

$$E_{\text{eff.}} = -8,314 \cdot (-2974,46) \approx 24700 \text{ Дж/моль.}$$

Встановлене таким чином значення ефективної енергії активації процесу (ко)олігомеризації ВКІФ1 за присутності 3 % мас. TiCl_4 в інтервалі температур 20-60 °С та часовому проміжку 5-40 хв. цілком корелюється із значеннями енергій активацій катіонної (ко)лігомеризації, які, як правило, не перевищують 85 кДж/моль (Ionova et al., 2009; Kanaoka et al., 2002; Neiser and Gottweis, 1969).

Таким чином, для реакцій (ко)лігомеризації смолутворюючих компонентів ВКІФ1 (температурний інтервал 20–60 °С, часовий проміжок 5-40 хв, кількість каталізатора TiCl_4 – 3 % мас. на сировину) при відомих значеннях $E_{\text{eff.}}$, $k_{0\text{eff.}}$, C_0 і τ_0 рівняння (2.27) залежність виходу КІМ від температури та тривалості процесу набуде вигляду:

$$Y_2^{20-60} = 100 - \frac{100}{1,44 + 1,15 \cdot (\tau - 300) \cdot e^{\frac{-2974}{T}}} \quad (3.3)$$

3.5. Кумарон-інденовий модифікатор, отриманий в оптимальних умовах

Для підтвердження правильності даних, отриманих експериментальним чином в знайдених оптимальних умовах процесу (п.п. 3.3) було синтезовано зразок кумарон-інденового модифікатора. Кількісно-якісні характеристики цієї смоли (вихід і температура розм'якшення) були визначені в лабораторних умовах, а також розраховані за допомогою експериментально-статистичної (рівняння (3.1) і (3.2)) та кінетичної (рівняння 3.3) моделей. У табл. 3.22 наведено порівняння розрахункових і експериментальних значень.

Таблиця 3.22

Прогнозовані і експериментальні значення характеристик КІМ

Показник	Значення		
	Експери- ментальне	Прогнозоване згідно рівнянь (3.1) і (3.2)	Прогнозоване згідно рівняння (3.3)
Зразок КІМ22			
Вихід смоли, % мас.	33,3	33,6	37,4
Температура розм'якшення, °С	135	130	—
Молекулярна маса	820	—	—
Бромне число, г Br ₂ /100 г КІМ	27,5	—	—

Як видно з табл. 3.22 різниця в значеннях кількісно-якісних характеристик КІМ, отриманих в лабораторії і розрахованих за рівняннями 3.1-3.3 знаходиться в межах допустимої похибки.

3.6. Модифікування дорожнього нафтового бітуму КІМ

В попередніх підрозділах даної частини роботи було детально вивчено особливості синтезу кумарон-інденового модифікатора. Також зразками КІМ, одержаними в різних умовах, модифіковано дорожній бітум. Отримані результати показали певну ефективність даної смоли. Так, додавання КІМ до бітуму призводить до зростання температури розм'якшення і показника адгезії. Проте, при цьому погіршуються пластичні властивості бітуму (значно зменшується дуктильність та penetрація). Як правило, для вирішення цієї проблеми до бітуму разом із модифікаторами додають пластифікатори.

З огляду на вищесказане, далі, для встановлення можливості промислового використання КІМ як товарного продукту, необхідно було спробувати отримати товарні модифіковані бітуми з використанням КІМ (з і без застосування пластифікатора).

Стосовно природи і класифікації кумарон-інденового модифікатора можна зробити наступні висновки. Якісно-експлуатаційною характеристикою, яка в найбільш повній мірі дозволяє зробити певні припущення і висновки щодо структури (ко)олігомерних продуктів є їх твердість. В нашому випадку – це температура розм'якшення. За кімнатної температури кумарон-інденові смоли є твердими, крихкими речовинами і тільки при достатньо високому збільшенні температури (понад 90-100 °C) здатні переходити в пластичний стан (**Mildenberg et al., 2008**). Тому, як було припущено в попередніх підрозділах і, як стверджують джерела літератури (**Mildenberg et al., 2008; Pyshyev et al., 2016**), кумарон-інденовий модифікатор з найбільшою імовірністю відноситься до термопластичних (ко)олігомерних продуктів. З огляду на сказане, якість модифікованих ним бітумів порівнювали з вимогами (ДСТУ Б В.2.7-135:2007), марка БМП 60/90-52 (бітум, модифікований полімерами; значення penetрації від 60 до 90 м·10⁻⁴; температура розм'якшення ≥ 52 °C).

В табл. 3.23 наведено результати модифікування дорожнього нафтового бітуму кумарон-інденовим модифікатором. Слід звернути увагу, що тут і надалі

використовували зразок КІМ22, отриманий у визначених в п.п. 3.3 оптимальних умовах. Оскільки КІМ розглядається саме як термопластичний додаток, то при модифікуванні його витрата була встановлена, виходячи з витрати промислових модифікаторів такого роду – 2,0-8,0 % мас. **(Солодкий і Сідун, 2021).**

Не менш важливими, ніж витрата модифікатора, є умови його змішування з бітумом. Для кожного товарного додатка вони є індивідуальні, виходячи з типу і природи речовини. Для КІМ22 умови модифікування були вибрані, виходячи з промислового досвіду модифікування дорожнього бітуму полімерними термопластичними продуктами **(Солодкий і Сідун, 2021):**

- температура – 180 °С;
- тривалість – 60 хв.;
- модифікований критерій Рейнольдса (інтенсивність змішування) - 111750.

Таблиця 3.23

Модифікування дорожнього бітуму БНД 60/90 кумарон-інденовим модифікатором

№ з/п	Показник	Вимоги ¹ до БМП 60/90-52	Значення для вихідного бітуму	Значення для модифікованого бітуму при вмісті КІМ22 в ньому				
				1,0 % мас.	3,0 % мас.	5,0 % мас.	7,0 % мас.	10,0 % мас.
1	Однорідність	У розплаві не повинно бути згустків та частинок нерозчиненого полімеру	Однорідний (+)	+	+	+	+	+
2	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	≥52	47	47	48	49	54	58
3	Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	61-90	62	52	48	41	38	26
4	Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	≥25	75	75	71	68	36	21
5	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	≥75	46	50	55	67	94	100
6	Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	5,0	3,0	3,0	3,0	3,5	5,0	5,0

¹Згідно (ДСТУ Б В.2.7-135:2007).

З отриманих даних (табл. 3.23) видно, що зі збільшенням вмісту КІМ у бітумі значно зростає його температура розм'якшення (з 47 до 58 °С) і зчеплюваність з поверхнею мінерального матеріалу (адгезія). При цьому, як зазначалося вище, суттєво погіршується пластичність бітумів (зменшується penetрація і розтяжність).

З огляду на необхідність отримати товарний модифікований бітум марки БМП 60/90-52, оптимальним можна вважати вміст КІМ у в'язучому на рівні 7 % мас. (табл. 3.23). Саме така кількість модифікатора забезпечує необхідну температуру розм'якшення і адгезію. Збільшення дозування модифікатора (понад 7,0 % мас.) не призводить до суттєвого покращення властивостей бітуму і сприятиме лише збільшенню вартості БМП та ще більшому погіршенню його penetрації і дуктильності.

Справедливо зазначити, що оскільки КІМ доволі позитивно впливає на адгезійні властивості бітуму, то можливо його варто розглядати як адгезійний модифікатор. Проте тут слід звернути увагу на два негативні аспекти:

- перший – промислові адгезійні добавки негативно не впливають або впливають незначно на інші якісні показники бітуму, зокрема, дуктильність і penetрацію.
- другий – надто велика кількість КІМ в бітумі, яка забезпечує необхідне значення показника зчеплюваності (7,0 і більше % мас). Така витрата модифікатора значно вища за витрату промислових адгезійних додатків (залежно від типу – 0,1-2,0 % мас.) (**AkzoNobel, 2013; Солодкий і Сідун, 2021**). Для порівняння, витрата промислових термопластичних модифікаторів значно вища (залежно від типу – 2,0-8,0 % мас.) (**Солодкий і Сідун, 2021**) і є співрозмірною з витратою досліджуваного КІМ.

Оскільки отримані модифіковані бітуми не відповідають вимогам ДСТУ Б **В.2.7-135:2007** до марки БМП 60/90-52 щодо penetрації, то подальші дослідження присвячені вивченню закономірностей по одночасному застосуванні КІМ (у встановленій кількості – 7 % мас.) і пластифікатора.

3.7. Вибір пластифікатора

Для вибору ефективного пластифікатора використовували ряд речовин з високим вмістом олив ароматично-нафтової основи, а саме:

- гудрон (отриманий із західноукраїнських нафт і орховицької нафти);
- екстракт селективного очищення (дистиляційний і залишковий);
- оливу трансмісійну товарну SAE 140.

Характеристики досліджуваних пластифікаторів наведені у п.п. 2.1.4. Кількість пластифікатора вибирали експериментальними шляхом. Результати вивчення впливу типу пластифікаторів на характеристики одержаних бітумів, модифікованих полімерами (БМП) наведені в табл. 3.24.

Порівняння даних табл. 3.23 та 3.24 дає змогу стверджувати, що додавання до бітуму, окрім КІМ, пластифікатора призводить до:

- зменшення, у більшості випадків, температури розм'якшення;
- погіршення адгезійних властивостей;
- зменшення розтяжності.

Проте при цьому досягаються значення penetрації БМП, які, за виключенням застосування гудрону орховицької нафти, відповідають або наближаються до вимог нормативного документу (ДСТУ Б В.2.7-135:2007) до марки БМП 60/90-52.

Таблиця 3.24

Вплив типу пластифікатора на властивості модифікованого бітуму

№ з/п	Тип пластифікатора	Склад модифікованого ¹ бітуму, % мас. на суміш			Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	Адгезія до скла, %	Адгезія до щебеню, бал
		бітум	КІМ22	пластифікатор					
1 ²	—	100,00	—	—	47	62	75	46	3,0
2 ²	—	93,00	7,0	—	54	38	36	94	5,0
3	Гудрон західноукраїнських нафт	85,0	7,0	8,0	52	62	28	93	5,0
4	Гудрон орховицької нафти	85,0	7,0	8,0	52	40	21	78	4,0
5	Дистиляційний екстракт селективного очищення	85,0	7,0	8,0	47	63	51	48	3,0
6	Залишковий екстракт селективного очищення	85,0	7,0	8,0	49	55	55	84	4,0
7	Олива трансмійна SAE 140	85,0	7,0	8,0	46	65	41	51	3,0

¹Умови модифікування: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 111750.

²Дані табл. 3.23.

Враховуючи, що основною функцією пластифікатора в складі модифікованого бітуму є збільшення його пенетрації, то як оптимальний тип пластифікатора для подальших досліджень прийняли гудрон західноукраїнських нафт (ГЗН) (отриманий бітум відповідає вимогами марки БМП 60/90-52) та залишковий екстракт селективного очищення (ЗЕСО) (найбільше сприяє зростанню пенетрації при помірному зменшенні адгезії).

Для встановлення оптимальних складів суміші бітум-КІМ-пластифікатор на основі повнофакторних експериментів розробляли емпіричні лінійні математичні моделі, що описують залежність температури розм'якшення та пенетрації від складу БМП.

3.8. Отримання БМП з використанням КІМ і залишковго екстракту селективного очищення

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

На основі аналізу експериментальних даних, були вибрані інтервали зміни чинників процесу для розроблення ЕСМ, зокрема:

- вміст КІМ22 в БМП – 7-13 % мас.,
- вміст ЗЕСО в БМП – 2-8 % мас..

При описі ЕСМ процесу одержання БМП використовували наступні позначення функцій відклику та основних чинників керування процесом:

- Y_1 – температура розм'якшення БМП, °С;
- Y_2 – пенетрація за температури 25 °С, $m \cdot 10^{-4}$;
- X_1 – вміст КІМ22 в БМП, % мас.;
- X_2 – вміст ЗЕСО в БМП, % мас..

Математичну залежність функцій відклику (характеристик БМП) від його складу (вмісту модифікатора і пластифікатора) розробляли у вигляді лінійної функції:

$$Y_i = B_0 + B_1 \cdot X_1 + B_2 \cdot X_2 \quad (3.4)$$

Для встановлення математичної залежності функцій відклику від чинників керування процесом використовували повний двофакторний експеримент. На основі методики, поданої у **(Пінчук, 2009)**, розраховували коефіцієнти у рівняннях регресії (рівн. 3.5 і 3.6). Вихідні результати експериментів, за якими створювалася математична модель, подано у таблиці 3.25.

$$Y_1 = 46,01 + 0,83 \cdot X_1 - 0,42 \cdot X_2 \quad (3.5)$$

$$Y_2 = 46,49 - 3,17 \cdot X_1 + 4,58 \cdot X_2 \quad (3.6)$$

Підставляючи в отримані рівняння значення X_1 і X_2 , для кожного досліджу знаходили очікуванні значення функцій відклику ($Y_{ij}^{\text{рег}}$) та відносні похибки ЕСМ. Отримані дані наведені у таблиці 3.25.

Таблиця 3.25

Експериментальні дані, розрахункові значення функцій відклику та відносні похибки

№ з/п	X_1 , % мас.	X_2 , % мас.	Y_1 , °C	$Y_1^{\text{рег}}$, °C	Y_2 , м·10 ⁻⁴	$Y_2^{\text{рег}}$, м·10 ⁻⁴	Відносні похибки	
							ε_1	ε_2
1	7	2	53	50,97	25	33,46	0,015	0,338
2	13	2	54	55,95	23	14,44	0,013	0,372
3	7	8	47	48,45	70	60,94	0,023	0,129
4	13	8	55	53,43	33	41,92	0,051	0,270
Середні відносні похибки апроксимації (ε)							0,033	0,277

Середні відносні похибки апроксимації становлять: $\varepsilon_1 = 0,033$ (3,3 %), $\varepsilon_2 = 0,277$ (27,7 %). Тому можна стверджувати, що побудовані моделі мають високу відповідність експериментальним даним.

На основі рівнянь регресії (3.5), (3.6) методом рівномірного пошуку значень функцій відклику знаходили оптимальні співвідношення компонентів, які б забезпечували необхідні основні показники ефективності процесу (функцій

відклику), а саме: $t_{\text{розм.}} \text{ модифікованого бітуму} \geq 52 \text{ }^{\circ}\text{C}$; пенетрація $61-90 \text{ м} \cdot 10^{-4}$.

Отримані значення були наступними:

- вміст КІМ22 в БМП – 12 % мас.,
- вміст ЗЕСО в БМП – 12 % мас..

В знайдених оптимальних співвідношеннях компонентів було отримано зразок модифікованого бітуму (БМП1). Для порівняння також отримали зразок БМП2 з використанням промислового модифікатора Kraton D 1152. Останній був вибраний з огляду на певну схожість його природи до КІМ. Склад БМП2 наступний:

- бітум – 91,0 % мас.;
- Kraton D 1152 – 2,0 % мас.;
- ЗЕСО – 7,0 % мас.;

Характеристики БМП1 і БМП2 наведено у табл. 3.26.

Аналізуючи отримані дані видно, що і зразок з використанням кумарон-інденового модифікатора, і зразок на основі промислового додатка, відповідають вимогам (**ДСТУ Б В.2.7-135:2007**) до марки БМП 60/90-52 (табл. 3.26). Слід зауважити, що значення показника зчеплення зі склом (адгезія) за низьких температур для БМП1 є вищим, ніж для БМП2. Це додатково свідчить про ефективність використання КІМ як модифікатора дорожніх нафтових бітумів.

Таблиця 3.26

Характеристики зразків модифікованого бітуму

№ з/п	Показник	Вимоги ¹ до БМП 60/90-52	Значення для вихідного бітуму	Значення для зразків	
				БМП1 ²	БМП2 ³
1	Однорідність	У розплаві не повинно бути згустків та частинок нерозчиненого полімеру	Однорідний (+)	+	+
2	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	≥52	47	52	52
3	Пенетрація за температури 25 °C, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	61-90	62	65	61
4	Дуктильність, м·10 ⁻² (см):				
	за температури 25 °C	≥25	75	28	36
	за температури 0 °C	≥5	–	7	5
5	Еластичність за температури 25 °C, %	≥50	–	43	54
6	Температура крихкості, °C	≤ -15	-15	-16	-15
7	Температура спалаху у відкритому тиглі, °C	≥ 230	–	247	236
8	Зміна властивостей після прогрівання:				
	зміна температури розм'якшення, °C	≤ 6	4	4	5
	залишкова пенетрація за температури 25 °C, %	≥ 60	50	63	66

Продовження табл. 3.26

9	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	≥ 75	46	87	90
10	Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	5,0	3,0	4,0	4,5
11	Адгезія низькотемпературна, %	—	—	76	72
12	Розшарування при зберіганні:				
	різниця температур розм'якшення, °C	≤ 8	—	7	8
	різниця penetрацій за температури 25 °C, 0,1 мм	≤ 30	—	20	25

¹Згідно (ДСТУ Б В.2.7-135:2007).

²Умови модифікування: температура – 180 °C; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 111750.

³Умови модифікування: температура – 180 °C; тривалість – 120 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 111750.

3.9. Отримання БМП з використанням КІМ і гудрону українських нафт

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

На основі аналізу експериментальних даних, були вибрані інтервали зміни чинників процесу для розроблення ЕСМ, зокрема:

- вміст КІМ22 в БМП – 7-13 % мас.,
- вміст ГЗН в БМП – 3-11 % мас..

При описі ЕСМ процесу одержання БМП використовували наступні позначення функцій відклику та основних чинників керування процесом:

- Y_1 – температура розм'якшення БМП, °С;
- Y_2 – пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$;
- X_1 – вміст КІМ22 в БМП, % мас.;
- X_2 – вміст ГЗН в БМП, % мас..

Для встановлення математичної залежності функцій відклику від чинників керування процесом використовували повний двофакторний експеримент. На основі методики, поданої у **(Пінчук, 2009)**, розраховували коефіцієнти у рівняннях регресії (рівн. 3.7 і 3.8). Вихідні результати експериментів, за якими створювалася математична модель, подано у таблиці 3.27.

$$Y_1 = 48,09 + 0,75 \cdot X_1 - 0,13 \cdot X_2 \quad (3.7)$$

$$Y_2 = 70,12 - 3,02 \cdot X_1 + 1,38 \cdot X_2 \quad (3.8)$$

Підставляючи в отримані рівняння значення X_1 і X_2 , для кожного дослідження знаходили очікувані значення функцій відклику (Y_{ij}^{per}) та відносні похибки ЕСМ. Отримані дані наведені у таблиці 3.27.

Середні відносні похибки апроксимації становлять: $\varepsilon_1 = 0,0617$ (6,17 %), $\varepsilon_2 = 0,1449$ (14,49 %). Тому можна стверджувати, що побудовані моделі мають високу відповідність експериментальним даним.

Таблиця 3.27

Експериментальні дані, розрахункові значення функцій відклику та відносні похибки

№ з/п	X ₁ , % мас.	X ₂ , % мас.	Y ₁ , °C	Y ₁ ^{регр} , °C	Y ₂ , м·10 ⁻⁴	Y ₂ ^{регр} , м·10 ⁻⁴	Відносні похибки	
							ε ₁	ε ₂
1	7	2	50	52,95	43	53,26	0,0590	0,2386
2	13	2	54	57,45	35	35,26	0,0639	0,0074
3	7	8	49	51,91	65	64,30	0,0594	0,0108
4	13	8	53	56,41	35	46,30	0,0643	0,3229
Середні відносні похибки апроксимації (ε)							0,0617	0,1449

На основі рівнянь регресії (3.7), (3.8) методом рівномірного пошуку значень функцій відклику знаходили оптимальні співвідношення компонентів, які б забезпечували необхідні основні показники ефективності процесу (функцій відклику), а саме: $t_{розм.} \text{ модифікованого бітуму} \geq 52 \text{ } ^\circ\text{C}$; пенетрація $61\text{-}90 \text{ м}\cdot 10^{-4}$. Отримані значення були наступними:

- вміст КІМ22 в БМП – 7 % мас.,
- вміст ГЗН в БМП – 8 % мас..

В знайдених оптимальних співвідношеннях компонентів було отримано зразок модифікованого бітуму (БМП3). Для порівняння використовували БМП2 (отриманий з використанням промислового модифікатора Kraton D 1152).

Характеристики БМП3 і БМП2 наведено у табл. 3.28.

Таблиця 3.28

Характеристики зразків модифікованого бітуму

№ з/п	Показник	Вимоги ¹ до БМП 60/90-52	Значення для вихідного бітуму	Значення для зразків	
				БМПЗ ²	БМП2 ³
1	Однорідність	У розплаві не повинно бути згустків та частинок нерозчиненого полімеру	Однорідний (+)	+	+
2	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	≥52	47	53	52
3	Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	61-90	62	62	61
4	Дуктильність, м·10 ⁻² (см):				
	за температури 25 °С	≥25	75	26	36
	за температури 0 °С	≥5	–	6	5
5	Еластичність за температури 25 °С, %	≥50	–	41	54
6	Температура крихкості, °С	≤ -15	-15	-16	-15
7	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	≥ 230	–	238	236
8	Зміна властивостей після прогрівання:				
	зміна температури розм'якшення, °С	≤ 6	4	5	5
	залишкова пенетрація за температури 25 °С, %	≥ 60	50	61	66

Продовження табл. 3.28

9	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	≥ 75	46	93	90
10	Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	5,0	3,0	4,5	4,5
11	Адгезія низькотемпературна, %	—	—	82	72
12	Розшарування при зберіганні:				
	різниця температур розм'якшення, °С	≤ 8	—	8	8
	різниця penetрацій за температури 25 °С, 0,1 мм	≤ 30	—	22	25

¹Згідно (ДСТУ Б В.2.7-135:2007).

²Умови модифікування: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 111750.

³Умови модифікування: температура – 180 °С; тривалість – 120 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 111750.

Аналізуючи отримані дані, видно, що і зразок з використанням кумарон-інденового модифікатора, і зразок на основі промислового додатка, відповідають вимогам (ДСТУ Б В.2.7-135:2007) до марки БМП 60/90-52 (табл. 3.26). Слід зауважити, що значення показника зчеплення зі склом (адгезія) за низьких температур для БМП3 є вищим, ніж для БМП2. Це додатково свідчить про ефективність використання КІМ як модифікатора дорожніх нафтових бітумів.

Звертаючи увагу на дозування модифікаторів (для КІМ22 – 7,0 % мас.; для Kraton D 1152 – 2,0 % мас.) можна припустити, що з економічної точки зору отримання БМП з використанням кумарон-інденового модифікатора буде значно дорожчим. З огляду на це в 7 розділі дисертаційної роботи проведена оцінка економічної доцільності одержання КІМ як додатку до дорожніх бітумів.

Для вихідного бітуму і модифікованих зразків здійснювали структурно-груповий і диференційно-термічний аналіз. Отримані дані наведені в табл. 3.29 і на рис. 3.25, 3.26.

Таблиця 3.29

Структурно-груповий аналіз вихідного і модифікованих бітумів

Компонент/структура	Значення для			
	Структури «золь-гель»	Вихідного бітуму	БМП2	БМП3
Карбени, карбоїди і механічні домішки, % мас.	—	0,6	0,5	0,4
Асфальтени, % мас.	21-23	25,3	23,4	22,0
Смоли, % мас.	30-34	24,2	33,1	35,8
Оливи, % мас.	45-49	49,9	43,0	41,8
$\frac{A}{A + C}$	0,39-0,49	0,51	0,37	0,41
$\frac{A}{O + C}$	0,25-0,30	0,34	0,28	0,30
Структура	—	Гель	Золь-гель	Золь-гель

Як видно з табл. 3.29 модифікування бітуму кумарон-інденовою смолою в присутності пластифікатора, окрім зміни експлуатаційних характеристик, призводить до зміни структури в'язучого (зразок БМП3). Після модифікування бітум наближено переходить зі структури гель у структуру золь-гель, яка вважається оптимальною і бажаною для дорожніх нафтових бітумів.

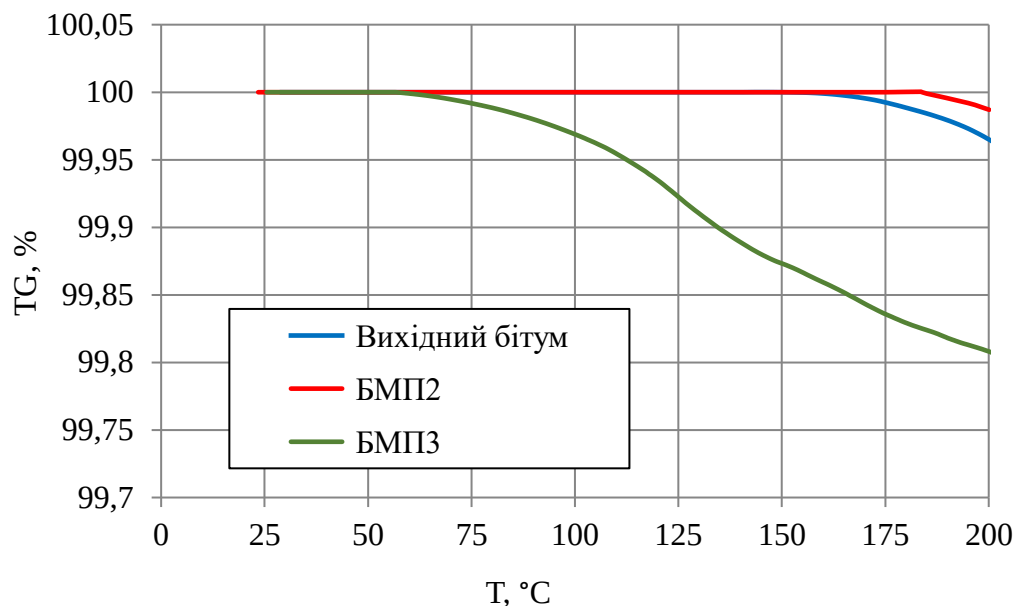


Рис. 3.25. Залежність втрати маси бітуму від температури

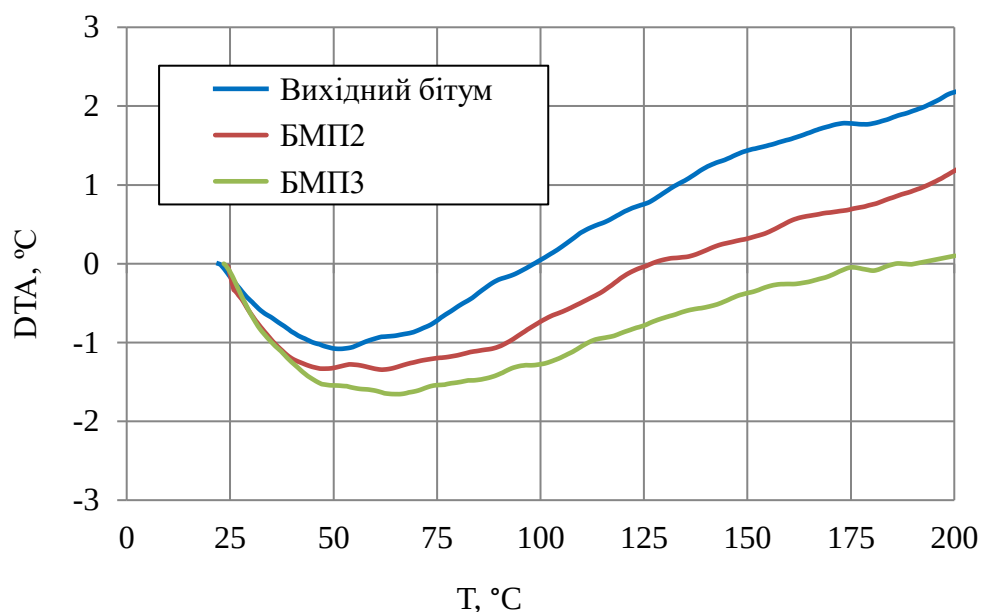


Рис. 3.26. Диференційно-термічний аналіз бітуму в потоці повітря

З рис. 3.25 видно, що вихідний бітум і бітум, модифікований Kraton D 1152 (зразок БМП2) при нагріванні до температури 200 °С практично не втрачають масу. Для БМП3 (бітум, модифікований КІМ) втрата маси дещо суттєвіша, проте прийнятна за температур цільового застосування в'язучого, зокрема, при приготуванні щебенєво-мастикових асфальтобетонних сумішей (ЩМАС) – 150-170 °С. Втрата маси БМП3 за таких температур – 0,12-0,15 % мас. (рис. 3.25).

Диференційно-термічний аналіз вихідного і модифікованих бітумів (рис. 3.26) показав, що в проміжку 20-100 °С найбільший за модулем ендотермічний ефект проявляє зразок БМП3. Це є свідченням його більшої теплостійкості порівняно зі зразком БМП2 та зразком вихідного бітуму.

3.10. Висновки до розділу

Вибрано незмінні умови одержання КІМ. Зокрема, встановлено, що з позиції співвідношення кількості отримуваного модифікатора до його характеристик (позитивного впливу на якість бітуму) синтез необхідно проводити із використанням сировини кумарон-інденового типу з відносно вузьким температурними межами википання (наближено – 140-190 °С). Оптимальним каталізатором для одержання КІМ є TiCl_4 .

Вивчено вплив основних чинників на процес одержання КІМ. Для забезпечення максимального виходу продукту з належними характеристиками (позитивний вплив на якість бітуму) їх значення повинні бути наступними: кількість каталізатора в реакційному середовищі – 3,0-3,5 % мас. на сировину; температура – 20-40 °С; тривалість – 35-45 хв.

Розроблено математичні залежності функцій відклику від чинників керування процесом одержання кумарон-інденового модифікатора, на основі яких встановлено оптимальні умови цього процесу, а саме: кількість каталізатора в реакційному середовищі – 3,3 % мас. на сировину; температура процесу – 37 °С; тривалість процесу – 40 хв.

Вивчено кінетичні закономірності одержання кумарон-інденового модифікатора. Встановлено, що за вибраних умов синтезу значення ефективної енергії активації ($E_{\text{сф.}}$) становить 24700 Дж/моль, що цілком корелюються із значеннями енергій активацій катіонної (ко)лігомеризації, які, як правило, не перевищують 85000 Дж/моль. У температурному інтервалі 20–60 °С для реакцій (ко)олігомеризації смолутворюючих компонентів вузької кумарон-інденової фракції використовуючи рівняння Арреніуса виведено залежність виходу кумарон-інденової смоли від температури та тривалості процесу;

Встановлено характер впливу кумарон-інденового модифікатора на характеристики дорожнього бітуму. Максимально позитивно він впливає на температуру розм'якшення в'язучого і його адгезійні властивості. Зі зростанням $t_{\text{розм.}}$, закономірно, погіршуються дуктильність і penetрація бітуму. Оскільки для забезпечення максимального значення показника зчеплення бітуму з поверхнею мінерального матеріалу витрата КІМ є надто великою ($\geq 7,0$ % мас.), то його вирішено класифікувати виключно як термопластичний модифікатор.

Для нівелювання негативного впливу КІМ на дуктильність і penetрацію бітуму (з метою одержання товарних БМП), поряд з ним до в'язучого необхідно додавати пластифікатор. Встановлено, що серед доступних речовин найбільш дієвими пластифікаторами є гудрон західноукраїнських нафт і залишковий екстракт селективного очищення.

Для переведення кумарон-інденового модифікатора із області «термопластичних додатків» в область «адгезійних додатків» необхідно змінити його якісні характеристик з метою зменшення витрати в процесі модифікування при незмінно позитивному впливі на показник адгезії.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Serhiy Pyshyev, Volodymyr Gunka, **Yuriy Prysiashny** (2019). Polymer modified bitumen. Розділ монографії. Kyiv: Center for Educational Literature, 43-66. <https://doi.org/10.18372/38230>

2. Pyshyev, S., **Prysiazhnyi, Y.**, Sidun, I., Shved, M., Borbeyiyong, G. I., & Korsh, D. (2020). Obtaining of Resins Based on Model Mixtures with Indene, Coumarone and Styrene and their Usage as Bitumen Modifiers. *Petroleum & Coal*, 62(2).
3. Pyshyev, S., **Prysiazhnyi, Y.**, Borbeyiyong, G. I., Chervinsky, T., Kułazyński, M., & Grytsenko, Y. (2021). Effect of raw material composition on the properties of road asphalt modifier obtained from liquid coal coking products. *Przemysl Chemiczny*, 100(7), 680-684. <https://doi.org/10.15199/62.2021.7.9>
4. Pyshyev, S., **Prysiazhnyi, Y.**, Gunka, V., Reutsky, V., & Bannikov, L. (2022). Modification of Petroleum Bitumen by Resins Obtained from Liquid Products of Coal Coking: Composition, Properties, and Application Notice 1: Research of Raw Material Composition and Resin Synthesis. *Petroleum & Coal*, 64(1).
5. **Присяжний, Ю.В.**, Пиш'єв, С.В., Борбеййонг, Гурі Ісайя, Корж, Д.В., Гунька, В.М., Червінський, Т.І., Гриценко, Ю.Б. (2020). Застосування рідких продуктів коксування вугілля для одержання модифікаторів дорожніх нафтових бітумів. *ВуглеХімічний журнал*, (1), 30-35. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2020-0-1-30-36>
6. **Присяжний, Ю.В.**, Пиш'єв, С.В., Гриценко, Ю.Б., Матлах, Ю.В. (2023). Дослідження природи кумарон-інден-карбазольної смоли, що одержується з рідких продуктів коксування вугілля. *ВуглеХімічний журнал*, (4), 18-25. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-4-18-25>
7. **Присяжний Ю.В.**, Пиш'єв С.В., Гунька В.М., Гриценко Ю.Б. (2018) Спосіб одержання модифікатора дорожніх нафтових бітумів (Патент України на корисну модель №125095). Національний університет «Львівська політехніка».
8. Pyshyev, S., **Prysiazhnyi, Y.**, Demchuk, Y., Borbeyiyong, G. I., & Vytrykush, N. (2025). Adhesive modifiers for bitumen obtained from coumarone-indene fractions of liquid coal coking products. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 138, 103933. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2024.103933>

РОЗДІЛ 4. ОДЕРЖАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ КУМАРОН-ІНДЕНОВОГО МОДИФІКАТОРА З ДОДАТКОВИМИ КИСНЕВМІСНИМИ ФУНКЦІЙНИМИ ГРУПАМИ

Встановлений в третьому розділі дисертаційної роботи характер впливу кумарон-інденового модифікатора на характеристики дорожнього бітуму показав, що він максимально позитивно впливає на температуру розм'якшення в'язучого і його адгезійні властивості. Оскільки для забезпечення максимального значення показника зчеплення бітуму з поверхнею мінерального матеріалу витрата КІМ є надто великою ($\geq 7,0$ % мас.), то його вирішено класифікувати виключно як термопластичний модифікатор.

При цьому було висунуто припущення, що для переведення кумарон-інденового модифікатора з «термопластичних додатків» в «адгезійні добавки» необхідно змінити його якісні характеристик з метою зменшення витрати в процесі модифікування при незмінно позитивному впливі на показник адгезії.

Однією з причин руйнування дорожнього покриття є проникнення і присутність води на поверхні розділу бітумної плівки і кам'яного матеріалу. Відшарування бітуму від частинок щебеню призводить до втрати стабільності і, як наслідок, міцності дорожнього покриття (AkzoNobel, 2013; Oliviero, 2017; Pstrowska, 2022). За своєю природою бітум є гідрофобним матеріалом, тобто він 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. Це значить, що бітуму «важко» прилипати до вологої поверхні щебеню і в ході експлуатації дороги він може бути витіснений (заміщений) водою.

Ступінь зчеплення (адгезії) між бітумом і кам'яним матеріалом також залежить від їх хімічної природи. Проблема поганої адгезії характерна, як правило, у випадку використання кислих (від'ємно заряджених) кам'яних матеріалів (AkzoNobel, 2013; Oliviero, 2017; Pstrowska, 2022).

Одним з методів вирішення цієї проблеми є введення в бітум різного роду речовин – адгезійних додатків, які нівелюють негативний вплив вологи і покращують зчеплення бітумного матеріалу з кам'яним. Адгезійні модифікатори змінюють поверхневі властивості й полярності несумісних матеріалів. Це сприяє встановленню міцного зв'язку між бітумом і кам'яним матеріалом, який протидіє відшаровуючому впливу води під час експлуатації дорожнього покриття. В галузі бітумно-дорожнього будівництва адгезійними додатками є поверхнево-активні речовини (ПАР) – вуглеводні, при розчиненні незначної кількості яких в рідині її поверхневий натяг різко зменшується і полегшується розтікання.

Особливістю ПАР є несиметричність будови їх молекул. Одна частина молекули є вуглеводневим ланцюгом (радикалом), а інша – полярною групою. Відносно заряду полярної групи поверхнево-активні речовини (іоногенні) можуть бути аніонними, катіонними і амфотерними (**Oliviero, 2017; Pstrowska, 2022; Ramaswamy, 1900; Shatnawi, 1993**):

- аніонні ПАР володіють від'ємним зарядом («-»);
- катіонні ПАР володіють позитивним зарядом («+»);
- амфотерні ПАР володіють, як правило, двома зарядами; який з них домінуючим – залежить від рН розчину.

При змочуванні бітумом поверхні кам'яних матеріалів молекули ПАР орієнтуються полярною функційною групою до поверхні кам'яного матеріалу, а вуглеводневим ланцюгом до об'єму бітуму. При цьому відбувається взаємодія електричних зарядів протилежного знаку, що сприяє зчепленню бітуму з кам'яним матеріалом.

З огляду на вищесказане цікавою виглядає можливість введення в структуру кумарон-інденового модифікатора різноманітних функційних груп («модифікування модифікатора») з метою покращення (інтенсифікації) його адгезійних властивостей.

Найбільш поширеними і вивченими є смоли ((ко)олігомери) з кисневмісними функційними групами. Тому даний розділ присвячений

вивченню процесу одержання кумарон-інденового модифікатора з додатковими кисневмісними функційними групами, а саме:

- кумарон-інденового модифікатора з карбоксильними групами (KIM-K);
- кумарон-інденового модифікатора з епоксидними групами (KIM-E);
- кумарон-інденового модифікатора з метакрилатними фрагментами (KIM-M).

Ефективність зміни структури KIM (введення в нього вищевказаних функційних груп) оцінювалась, першочергово, за впливом KIM-K, KIM-E та KIM-M на адгезійні характеристики дорожнього бітуму в порівнянні зі звичайним KIM.

4.1. Кумарон-інденовий модифікатор з карбоксильними групами

Даний підрозділ дисертаційної роботи присвячений вивченню впливу чинників на процес синтезу кумарон-інденового модифікатора з карбоксильними групами і впливу отриманого KIM-K на адгезійні характеристики дорожнього бітуму.

Вивчаючи вплив фракційного складу сировини на процес синтезу кумарон-інденового модифікатора (п.п. 3.1.1), було встановлено, що з позиції оптимального співвідношення кількості отримуваного продукту до його характеристик (позитивного впливу на якість бітуму) синтез необхідно проводити із використанням сировини кумарон-інденового типу з відносно вузьким температурними межами википання. З огляду на це, для отримання кумарон-інденового модифікатора з карбоксильними групами використовували вузьку кумарон-інденову фракцію 130-190 °C (ВКІФ4), виділену з легкої фракції кам'яновугільної смоли 90-205 °C (ЛФКВС). Характеристики ЛФКВС і ВКІФ4 наведені в табл. 2.1-2.4. До ВКІФ4 додавали стирен для збільшення вмісту реакційних компонентів в сировині до їх рівня у ВКІФ1, яка використовувалась при синтезі KIM.

Для отримання смол з вільними карбоксильними групами до реакційної суміші додавали мономер – метакрилову кислоту (МАК). Її характеристики наведено в табл. 2.5.

Синтез здійснювали методом радикальної (ко)олігомеризації ненасичених вуглеводнів, які входять до складу ВКІФ4, стирену та МАК в присутності, як ініціатора, 2,2'-азобіс(2-метилпропіонітрилу) (ДАК). Характеристики ініціатора наведено в п.п. 2.1.4. Методика синтезу подана в п.п. 2.2.1.

Склад сировинної суміші був наступний, % мас: ВКІФ4 – 82,9, стирен – 13,4, МАК – 3,7.

Змінними чинниками, які впливають на процес радикальної (ко)олігомеризації кумарон-інденової сировини, зокрема, визначають глибину (ступінь) її перетворення, кількість та характеристики цільового продукту, енергетичні й матеріальні витрати тощо, у випадку отримання КІМ-К є:

- кількість ініціатора в реакційному середовищі;
- температура;
- тривалість.

4.1.1. Вплив кількості ініціатора. Вивчаючи вплив кількості ініціатора в реакційному середовищі на кількість і характеристики КІМ-К змінювали масове співвідношення сировина (ВКІФ4 + стирен + МАК) : ініціатор (ДАК). Значення інших чинників були фіксовані (табл. 4.1). В результаті було синтезовано п'ять зразків КІМ-К: КІМ-К1, КІМ-К2, КІМ-К3, КІМ-К4, КІМ-К5 (вміст ДАК у реакційній суміші, відповідно, % мас на сировину: 0,18; 0,46; 0,92; 1,38; 1,84).

Таблиця 4.1

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу КІМ-К

Чинник	Значення
Температура, °C	80
Тривалість, хв.	360,0

На рис. 4.1 і 4.2 наведено результати вивчення впливу кількості ДАКу в реакційному середовищі на вихід і характеристики КІМ-К.

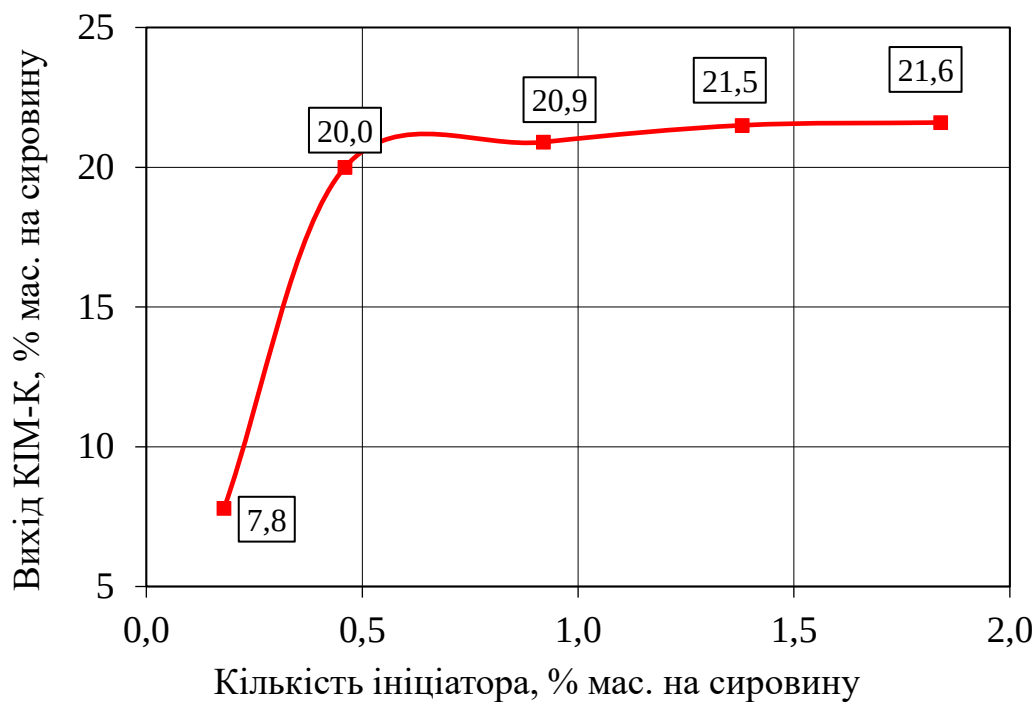


Рис. 4.1. Залежність виходу КІМ-К від кількості ініціатора в реакційному середовищі

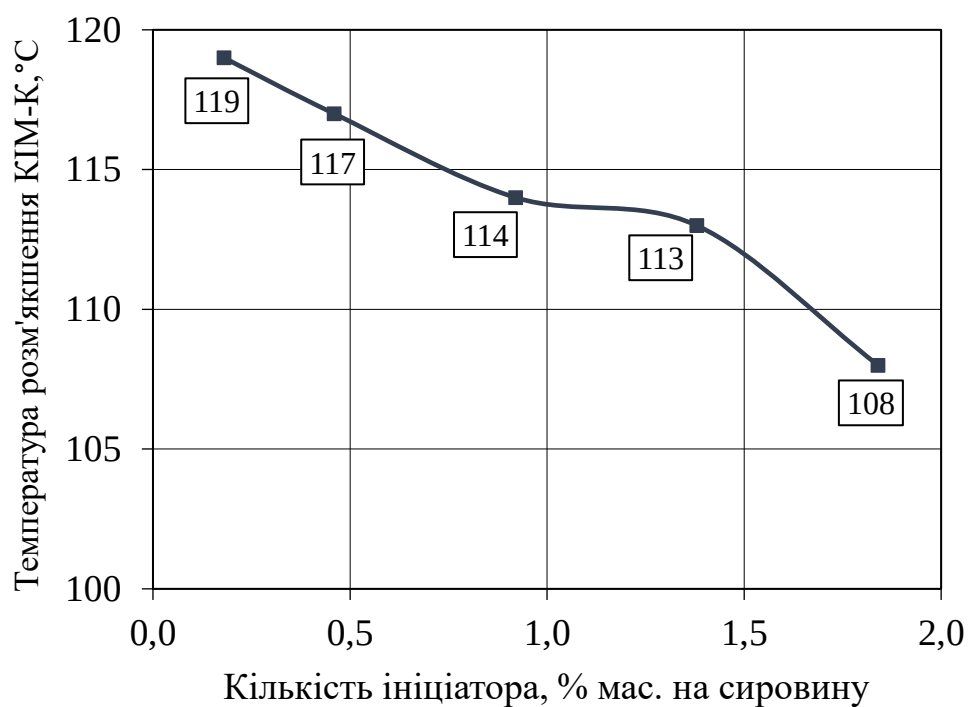


Рис. 4.2. Залежність температури розм'якшення КІМ-К від кількості ініціатора в реакційному середовищі

Аналізуючи вплив кількості ініціатора на вихід КІМ-К (рис. 4.1) можна зробити висновок, що збільшення кількості ДАКУ у реакційній суміші понад 0,5 % мас. на сировину практично не впливає на кількість утвореного продукту.

Температура розм'якшення отриманих зразків КІМ-К (рис. 4.2) зменшується при збільшенні вмісту ініціатора в реакційній суміші. Це відбувається, імовірно, внаслідок утворення (ко)олігомерів з меншою молекулярною масою і, як наслідок, меншою температурою розм'якшення. Підтвердженням цьому є значення молекулярної маси: для КІМ-К2 – 950; КІМ-К3 – 900; КІМ-К4 – 820.

Підсумовуючи вище сказане, оптимальною кількістю ДАКУ у реакційному середовищі можна вважати значення 0,5 % мас. Саме така кількість ініціатора використовувалась для подальших досліджень.

4.1.2. Вплив тривалості. Вивчаючи вплив тривалості синтезу на кількість і характеристики КІМ-К, змінювали її значення у кожному наступному досліді. Значення інших чинників були фіксовані (табл. 4.2). В результаті було синтезовано п'ять зразків КІМ-К: КІМ-К6, КІМ-К7, КІМ-К2, КІМ-К8, КІМ-К9 (тривалість синтезу, відповідно: 120; 240; 360; 480; 600 хв).

Таблиця 4.2

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу КІМ-К

Чинник	Значення
Кількість ініціатора в реакційній суміші, % мас. на сировину	0,5
Температура, °С	80

Результати вивчення впливу тривалості процесу на кількість і характеристики КІМ-К наведені на рис. 4.3 і 4.4.

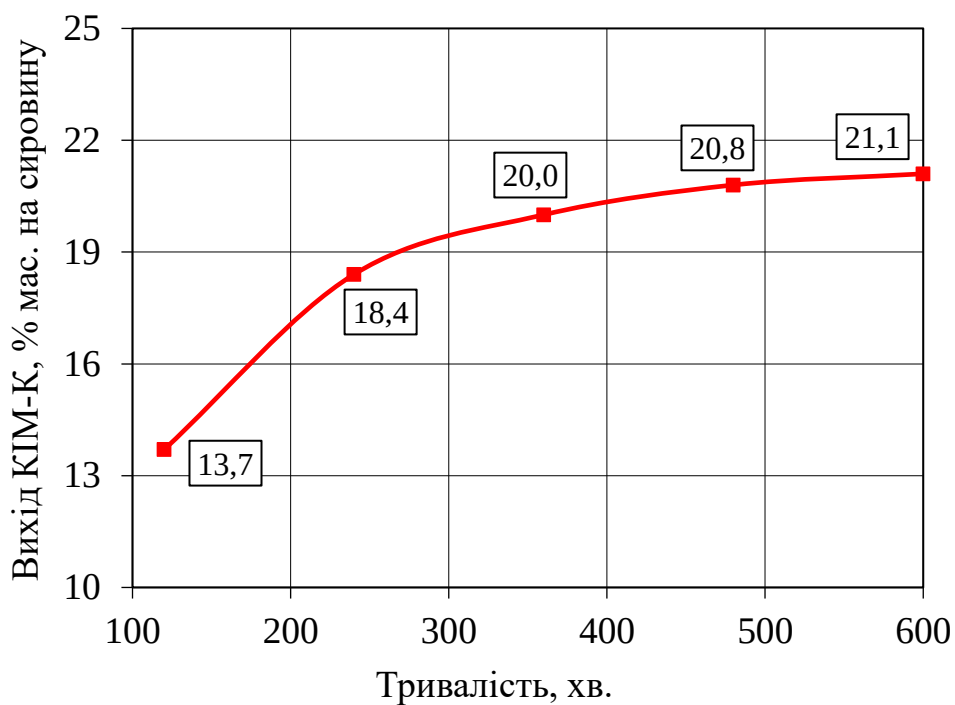


Рис. 4.3. Залежність виходу КІМ-К від тривалості синтезу

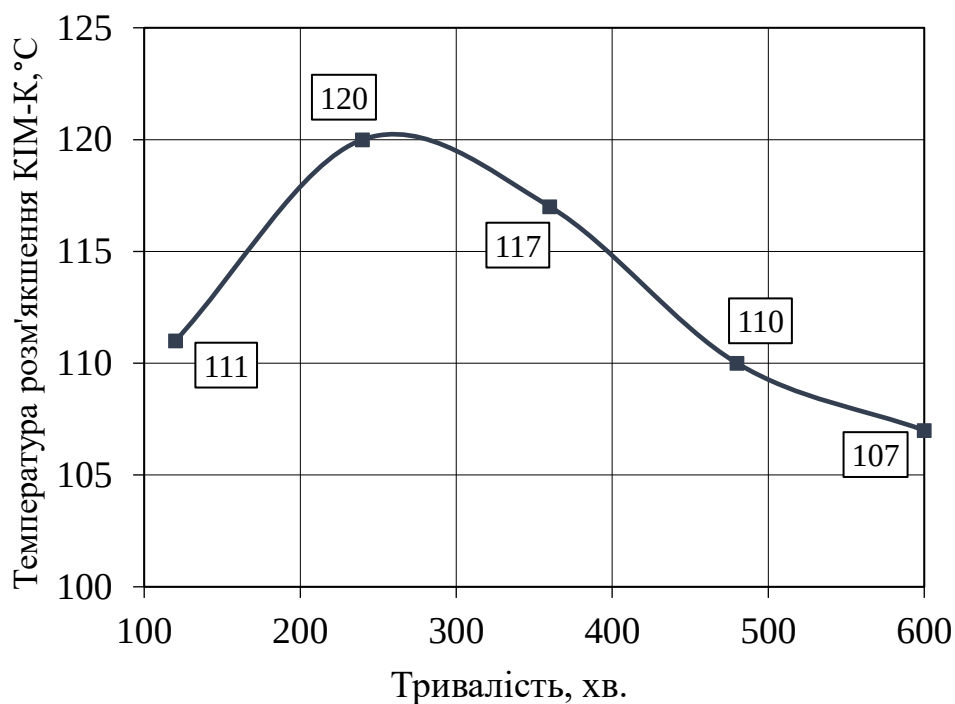


Рис. 4.4. Залежність температури розм'якшення КІМ-К від тривалості синтезу

Аналіз впливу тривалості (ко)олігомеризації показав, що після 360 хв. кількість утвореного продукту зростає доволі повільно, порівняно з проміжком

до 360 хв. (рис. 4.3). Температура розм'якшення отриманих зразків КІМ-К (рис. 4.4) проходить через максимум, який припадає на тривалість процесу 240 хв. Це, імовірно, пов'язано з тим, що після 240 хвилин синтезу в реакції (ко)олігомеризації починають вступати сполуки менш реакційноздатні, порівняно з кумароном, стиреном чи інденом. Це є причиною утворення додаткової кількості (ко)олігомерів (збільшується вихід продукту) з меншим значенням $t_{\text{розм.}}$.

Оптимальною тривалістю процесу синтезу КІМ-К можна вважати значення в проміжку 240-360 хв. Оскільки при 360 хв. був отриманий зразок кумарон-інденового модифікатора з карбоксильними групами з оптимальним співвідношенням кількості : температура розм'якшення (зразок КІМ-К2), то саме при такій тривалості надалі вивчався вплив температури на процес.

4.1.3. Вплив температури. Вивчаючи вплив температури синтезу на кількість і характеристики КІМ-К, змінювали її значення у кожному досліді. Значення інших чинників були фіксовані (табл. 4.3). В результаті було синтезовано чотири зразки КІМ-К: КІМ-К10, КІМ-К11, КІМ-К2, КІМ-К12 (температура синтезу, відповідно: 60; 70; 80; 90 °C).

Таблиця 4.3

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу КІМ-К

Чинник	Значення
Кількість ініціатора в реакційній суміші, % мас. на сировину	0,5
Тривалість, хв	360

Результати вивчення впливу температури процесу на кількість і характеристики КІМ-К наведені на рис. 4.5 і 4.6.

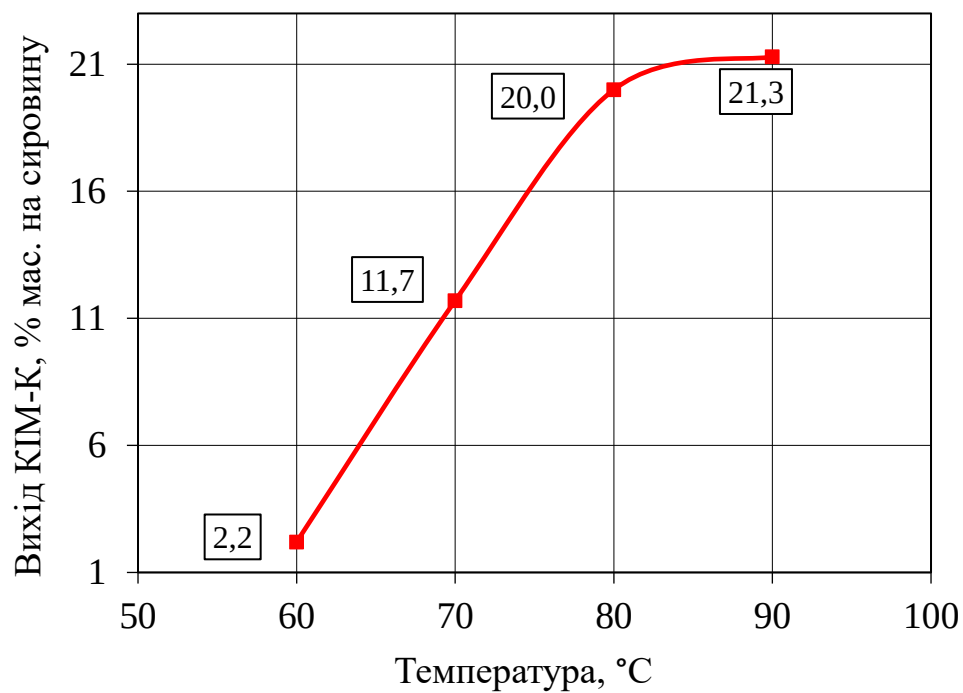


Рис. 4.5. Залежність виходу КІМ-К від температури синтезу

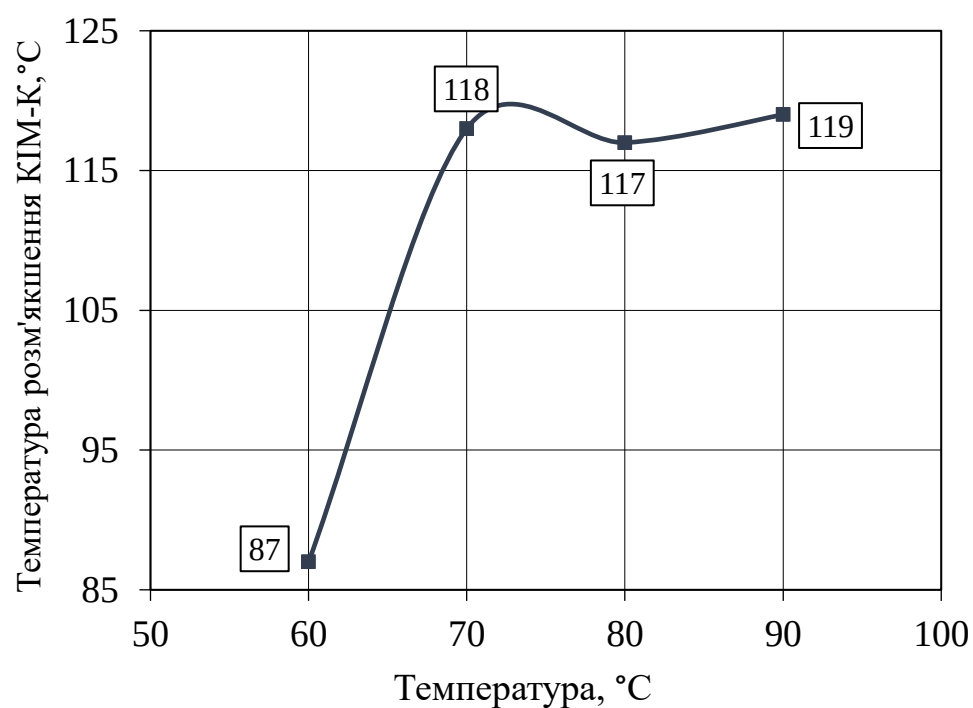


Рис. 4.6. Залежність температури розм'якшення КІМ-К від температури синтезу

Аналіз впливу температури на вихід ІКСМ-К показав, що при температурі процесу 60 °С цільовий продукт практично не утворюється (зразок КІМ-К10, рис. 4.5), а після 80 °С його вихід збільшується повільно (зразки КІМ-К2 і КІМ-К12, рис. 4.5). Це пояснюється, імовірно, приблизно однаковою швидкістю розкладу молекул ініціатора за підвищених температур.

Температура розм'якшення отриманих смол практично не змінюється (рис. 4.6), не враховуючи КІМ-К10, отриманого при 60 °С.

Близькою до оптимальної температурою процесу синтезу КІМ-К є 80 °С.

Отже, на основі проведених досліджень близькими до оптимальних умовами одержання кумарон-інденового модифікатора з карбоксильними групами можна вважати:

- температура – 80 °С;
- тривалість – 360 хв.;
- кількість ініціатора в реакційній суміші – 0,5 % мас. на сировину.

Отриманий за таких умов КІМ-К2 характеризується температурою розм'якшення 118 °С, молекулярною масою 950 і вмістом карбоксильних груп 13,8 %. Вихід КІМ-К2 становить 20,0 % мас. на вихідну сировину.

4.1.4. Структура модифікатора. Для підтвердження структури синтезованих КІМ-К та присутності у їх молекулах вільних карбоксильних груп проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження. Результати наведені на рис. 4.7.

Аналізуючи спектр КІМ-К2 (рис. 4.7) видно, що в її структуру входять, зокрема, заміщені фрагменти бензолу, які підтверджуються смугами поглинання при 750, 700 і 550 см^{-1} . На присутність фрагментів кумарону в молекулі смоли вказує наявність в спектрі смуг поглинання при 1200–1100 см^{-1} , що відносяться до етерного зв'язку в аліциклічних вуглеводнях. Фрагменти ароматичних сполук, що характеризують стирен, інден, кумарон і гідроінден, доведені присутністю в спектрі КІМ-К2 трьох смуг поглинання при 1620, 1500 і 1480 см^{-1} .

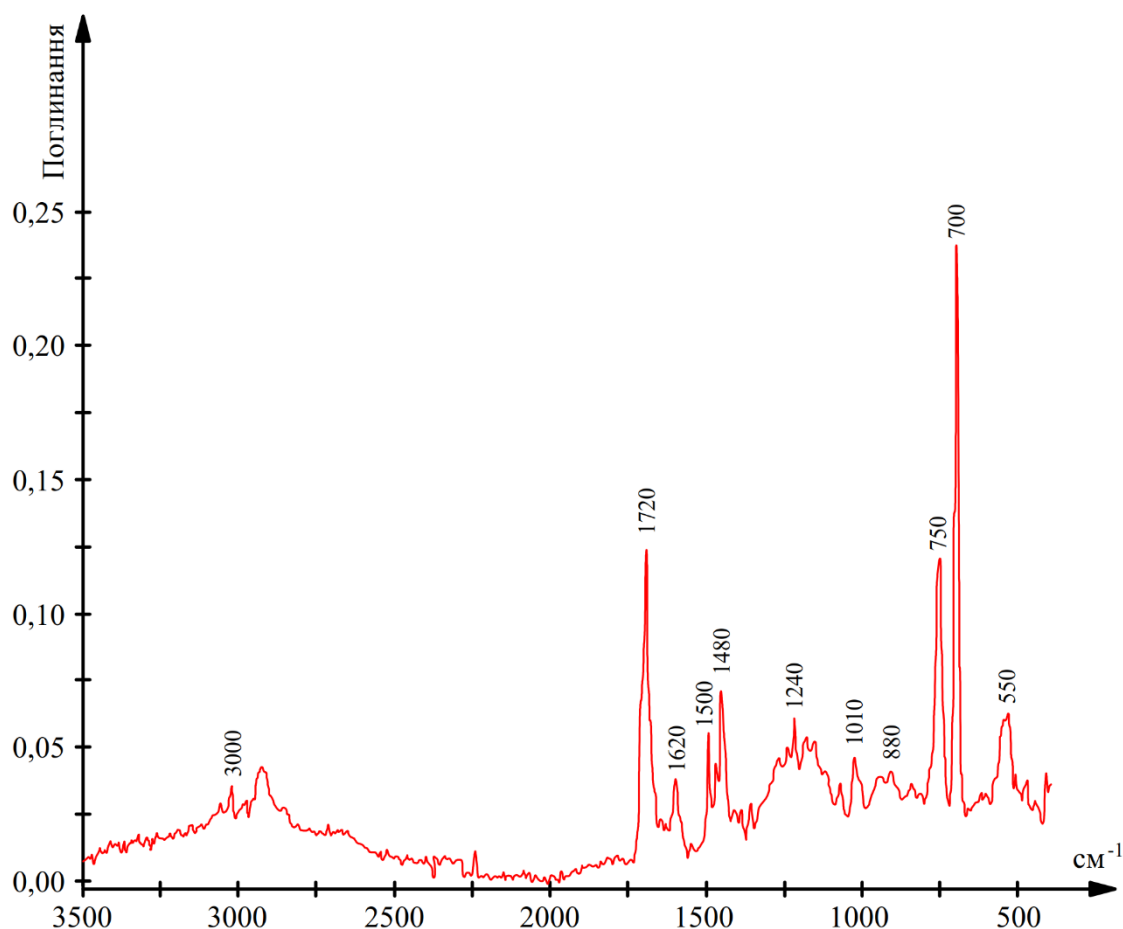


Рис. 4.7. ІЧ-спектр КІМ-К (зразок КІМ-К2)

Присутність у молекулі смол вільних карбоксильних груп доведена наявністю в спектрі інтенсивної смуги поглинання при 1720 cm^{-1} , яка відноситься до валентних коливань карбонільної групи в кислотах та смугами поглинання при 3000 і 1010 cm^{-1} (група -OH у кислотах).

4.1.5. Модифікування дорожнього нафтового бітуму КІМ-К. Як було сказано вище, основною метою введення в структуру кумарон-інденового моіфікатора додаткових функційних груп, зокрема карбоксильних, було покращення його адгезійних характеристик. Для цього зразком КІМ-К2 (синтезованим у встановлених в п.п. 4.1.1-4.1.3 оптимальних умовах) було промодифіковано дорожній нафтовий бітум марки БНД 60/90 (БНД2 згідно табл. 2.7). Умови модифікування були такі ж, як при модифікуванні бітуму КІМ, а саме:

- температура – 180 °C;
- тривалість – 60 хв.;
- модифікований критерій Рейнольдса (інтенсивність змішування) - 108300.

В табл. 4.4 наведено результати додавання зразку КІМ-К2 до бітуму.

Як видно з табл. 4.4 у КІМ-К, як і у КІМ, спостерігається значний термопластичний модифікуючий ефект. Так додавання КІМ-К до дорожнього бітуму сприяє збільшенню його температури розм'якшення. При цьому, закономірно, зменшується penetрація і дуктильність. З позиції термопластичного модифікатора КІМ-К забезпечує одержання товарного БМП марки БМПА 60/90-53, згідно відповідного нормативного документу (**ДСТУ Б В.2.7-135:2014**), при вмісті модифікатора в бітумі 7,0 % мас. (табл. 4.4). Очевидно, що при цьому, для забезпечення необхідного значення penetрації і дуктильності модифікованого бітуму до нього, разом з КІМ-К, необхідно додавати пластифікатор. Слід зауважити, що дозування на рівні 7,0 % мас. і використання пластифікатора (для отримання товарного БМПА) є аналогічними як для КІМ, так і для КІМ-К.

Таблиця 4.4

Модифікування дорожнього бітуму БНД 60/90 кумарон-інденовим модифікатором з карбоксильними групами

№ з/п	Показник	Вимоги ¹ до БМПА 60/90-53	Вимоги ² до БНД-А 60/90	Значення для вихідного бітуму ³	Значення для модифікованого бітуму при вмісті КІМ-К2 в ньому			
					1,0 % мас.	3,0 % мас.	5,0 % мас.	7,0 % мас.
1	Однорідність	У БМП не повинно спостерігатись згустків та частинок полімеру	—	Однорідний (+)	+	+	+	+
2	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	≥53	47-53	46	47	49	52	54
3	Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	61-90	61-90	70	63	57	55	30
4	Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	≥15	≥55	63	62	60	57	32
5	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	≥20	≥75	33	58	83	97	100
6	Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	≥3,0	≥5,0	3,0	3,5	4,0	5,0	5,0
7	Адгезія низькотемпературна, %	—	—	—	51	73	80	91

¹Згідно (ДСТУ Б В.2.7-135:2014).

²Згідно (СОУ 45.2-00018112-067:2011; ДСТУ 4044:2001).

³Чистий немодифікований бітум (БНД2, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Якщо розглядати КІМ-К як адгезійний додаток, то для отримання товарного бітуму, модифікованого адгезійними модифікаторами, в нашому випадку марки БНД-А 60/90, необхідно користуватись вимогами нормативних документів, які стосуються саме адгезивів, зокрема, СОУ 45.2-00018112-067:2011 і ДСТУ 4044:2001. Згідно даних табл. 4.4, можна стверджувати, що необхідних значень всіх адгезійних показників вдається отримати при вмісті КІМ-К в бітумі на рівні 5,0 % мас., а необхідна зчеплюваність з поверхнею скла досягається вже при 3,0 % мас. Таким чином, можна зробити висновок про позитивний ефект від введення в структуру кумарон-інденового модифікатора карбоксильних груп. Останні забезпечили зменшення дозування модифікатора з 7,0 % мас (для КІМ, табл. 3.23) до 3,0-5,0 % мас. (для КІМ-К, табл.4.4). Проте, якщо орієнтуватись на промислове впровадження КІМ-К як адгезійного модифікатора, то отримані 3,0-5,0 % мас. все ще значно перевищують витрату промислових адгезійних додатків (0,1-2,0 % мас.) **(AkzoNobel, 2013; Солодкий і Сідун, 2021).**

В описаних експериментальних дослідженнях (розділ 3, 4) використовували дещо різні за характеристиками бітуми БНД1 і БНД2 (табл. 2.7), марки БНД 60/90. Тому адгезійний ефект модифікування КІМ, КІМ-К й інших додатків найбільш коректно оцінювати за покращенням адгезійних показників відносно вихідного бітуму (п.п. 2.4.5.). Слід зауважити, що для реальної оцінки адгезійної ефективності модифікаторів даний показник розраховували для бітуму модифікованого такою кількістю додатку, яка співрозмірна з середньою витратою промислових адгезійних додатків – 1,0 % мас. Також розраховували покращення адгезійних показників вихідного бітуму, яке необхідне для виконання вимог **(СОУ 45.2-00018112-067:2011).**

Результати розрахунку покращення адгезійних показників, а також ефективності досліджуваних модифікаторів наведено в табл. 4.5-4.7.

Таблиця 4.5

Необхідне покращення адгезійних показників вихідного бітуму відносно вимог нормативного документу (СОУ 45.2-00018112-067:2011)

Вихідний бітум	Значення покращення адгезії	
	зі склом (A_{C1+}), %	зі щебенем ($A_{Щ1+}$), %
БНД1	63,0	66,7
БНД2	127,3	66,7

Таблиця 4.6

Досягнуте покращення адгезійних показників модифікованого бітуму відносно вихідного

Вихідний бітум	Значення покращення адгезії	
	зі склом (A_{C2+}), %	зі щебенем ($A_{Щ2+}$), %
БНД1, модифікований 1,0 % мас. КІМ	8,7	3,4
БНД2, модифікований 1,0 % мас. КІМ-К	75,8	16,7

Таблиця 4.7

Ефективність досліджуваних модифікаторів

Модифікатор	Ефективність відносно зчеплюваності	
	зі склом, % $\frac{A_{C2+} \cdot 100}{A_{C1+}}$	зі щебенем, % $\frac{A_{Щ2+} \cdot 100}{A_{Щ1+}}$
КІМ	13,8	5,1
КІМ-К	59,5	25,0

З отриманих результатів видно, що досягнуте покращення адгезійних показників модифікованого бітуму відносно вихідного є значно вище у випадку

використання як модифікатора КІМ-К (табл. 4.6). Це свідчить про ефективність введення в структуру кумарон-інденового модифікатора карбоксильних груп. Проте ефективність досліджуваних додатків (табл. 4.7) є недостатньою для забезпечення вимог (СОУ 45.2-00018112-067:2011) щодо показників зчеплюваності з поверхнею мінерального матеріалу.

Підсумовуючи отримані результати модифікування дорожнього бітуму КІМ-К можна сказати, що карбоксильні групи в структурі кумарон-інденового модифікатора позитивно вплинули на його адгезійні характеристики. Проте цього виявилось недостатньо для можливого промислового застосування КІМ-К як адгезійного додатку з позиції його витрати в процесі модифікування і, як наслідок, конкурування з використовуваними на даний час адгезивами.

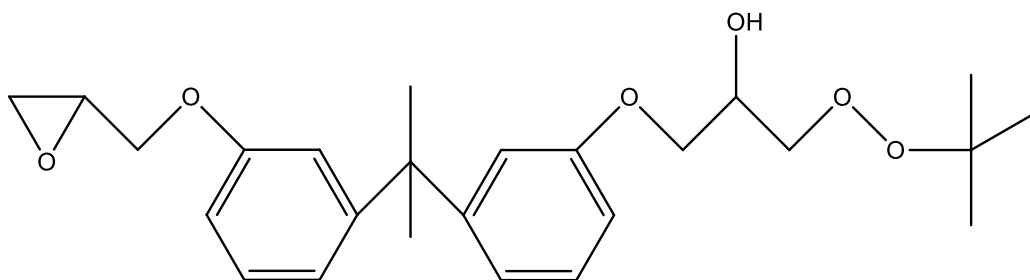
4.2. Кумарон-інденовий модифікатор з епоксидними групами

Даний підрозділ дисертаційної роботи присвячений вивченню впливу чинників на процес синтезу кумарон-інденового модифікатора з епоксидними групами і впливу отриманого КІМ-Е на адгезійні характеристики дорожнього бітуму.

Сировиною для синтезу КІМ-Е була вузька кумарон-інденова фракція 130-190 °С (ВКІФ4), виділена з легкої фракції кам'яновугільної смоли 90-205 °С (ЛФКВС). Характеристики ЛФКВС і ВКІФ4 наведені в табл. 2.1-2.4. До ВКІФ4 додавали стирен для збільшення вмісту реакційних компонентів в сировині до їх рівня у ВКІФ1, яка використовувалась при синтезі КІМ.

Епоксид-вмісним компонентом реакційної суміші був гліцидилметакрилат (ГМА). Його характеристики наведено в табл. 2.5.

Синтез здійснювали методом радикальної (ко)олігомеризації ненасичених вуглеводнів, які входять до складу ВКІФ4, стирену та ГМА в присутності, як ініціатора, пероксидного олігомеру (ПО) – похідної епоксидної смоли ЕД-24. Характеристики ініціатора наведено в п.п. 2.1.4. Його формула наступна:

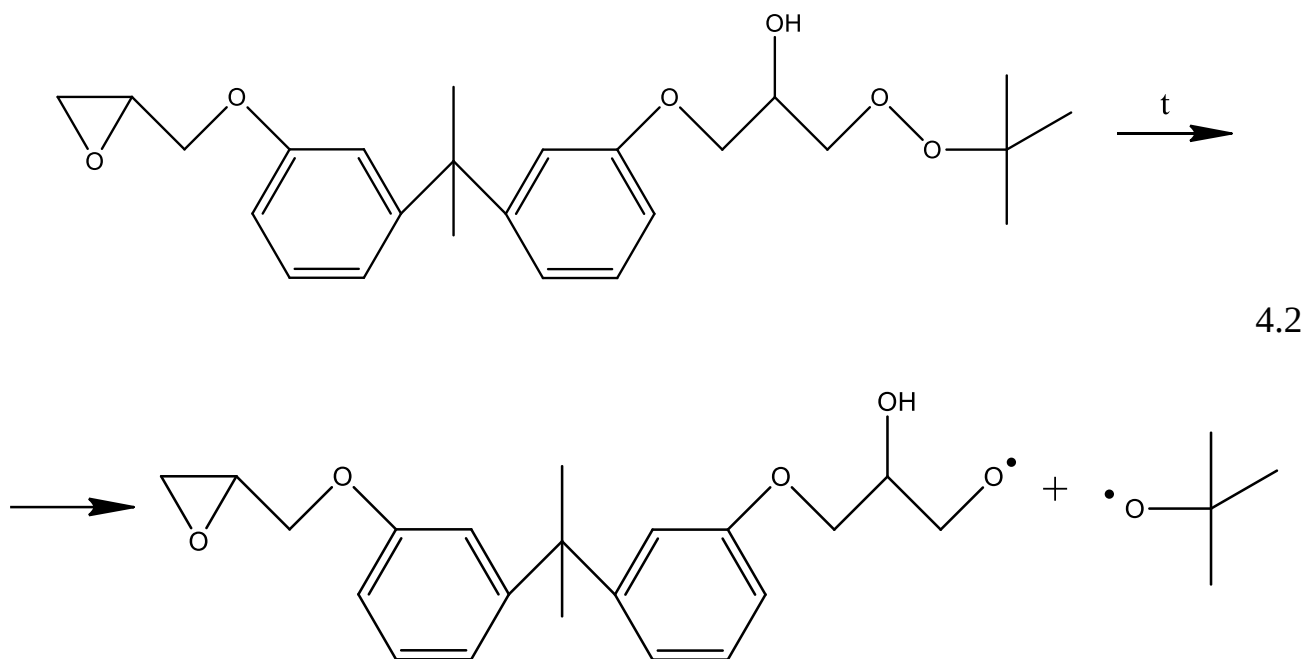


4.1

Такий ініціатор є багатофункційним і містить у своїй структурі, окрім лабільного -O-O- зв'язку, здатного за температур 110-130 °С розкладатися з утворенням вільних радикалів, вільну епоксидну та вторинну гідроксильну групи. Тобто, виходячи із структури наведеного ініціатора, можна припустити, що він при входженні в структуру КІМ буде додатково вводити у молекулу смоли як епоксидну групу, так і гідроксильну.

З іншого боку, аналізуючи структуру ПО, можна припустити, що (ко)олігомеризація ненасичених сполук, які містяться у реакційній суміші, повинна, у порівнянні з використанням при одержанні КІМ-К ДАКом, відбуватися за дещо вищої температури (не менше 110 °С). Для встановлення температури використання ПО як ініціатора (температури, за якої розкладаються зв'язки -O-O- і утворюються вільні радикали) було експериментально досліджено його термічну стабільність (диференційно-термічний аналіз, п.п. 2.3.4), а також проаналізовано джерела інформації (**Wilson, 2010**).

Отримані результати показали, що -O-O- зв'язки в ПО розкладаються вже за 120 °С. Разом з тим, найінтенсивніший розклад, з утворенням вільних радикалів (максимальний екзоефект), спостерігається за температури 167 °С. На основі цього, а також даних джерел інформації (**Wilson, 2010**) утворення вільних радикалів та хімізм розкладу ПО може бути представлений наступним рівнянням (4.2):



Далі радикал з епоксидною групою ініціює (ко)олігомеризацію смолоутворюючих компонентів сировини (першочергово, індену, кумарону, стирену) та гліцидилметакрилату.

Як було сказано вище, синтез КІМ-Е здійснювали методом радикальної (ко)олігомеризації. Методика синтезу подана в п.п. 2.2.1.

Склад сировинної суміші був наступний, % мас: ВКІФ4 – 82,3; стирен – 10,0; ГМА – 7,7.

Змінними чинниками, які впливають на процес радикальної (ко)олігомеризації кумарон-інденової сировини, зокрема, визначають глибину (ступінь) її перетворення, кількість та характеристики цільового продукту, енергетичні й матеріальні витрати тощо, у випадку отримання КІМ-Е є:

- кількість ініціатора в реакційному середовищі;
- температура;
- тривалість.

4.2.1. Вплив кількості ініціатора. Вивчаючи вплив кількості ініціатора в реакційному середовищі на кількість і характеристики КІМ-Е, змінювали масове співвідношення сировина (ВКІФ4 + стирен + ГМА) : ініціатор (ПО). Значення

інших чинників були фіксовані (табл. 4.8). В результаті було синтезовано чотири зразків KIM-E: KIM-E1, KIM-E2, KIM-E3, KIM-E4 (вміст ПО у реакційній суміші, відповідно, % мас на сировину: 0,0; 2,28; 4,56; 9,12).

Таблиця 4.8

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу KIM-E

Чинник	Значення
Температура, °C	120
Тривалість, хв.	360,0

На рис. 4.8, 4.9 наведено результати вивчення впливу кількості ПО в реакційному середовищі на кількість і характеристики KIM-E.

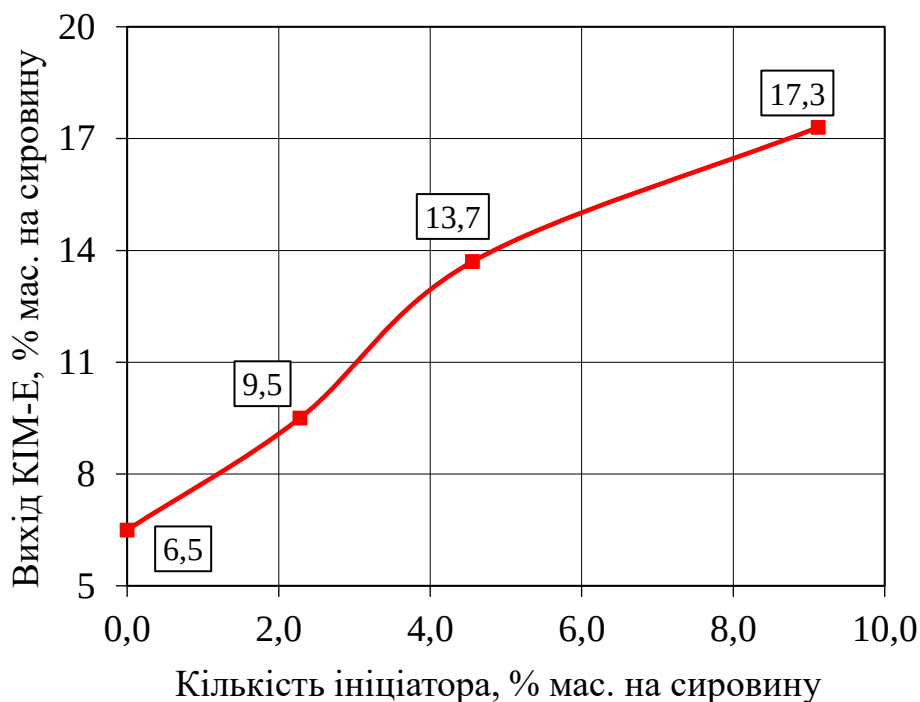


Рис. 4.8. Залежність виходу KIM-E від кількості ініціатора в реакційному середовищі

Аналізуючи дані, наведені на рис. 4.8, можна зробити висновок, що, на відміну від попередніх досліджень, де як ініціатор був використаний ДАК і температура процесу становила 80 °C, проведення (ко)олігомеризації за температури 120 °C у відсутності ініціатора ПО призводить до утворення смоли

(зразок КІМ-Е1). Це свідчить про те, що мономери, які містяться у вихідній суміші (стирен, ГМА) здатні за такої високої температури утворювати невелику кількість смоли внаслідок термічної (ко)олігомеризації. Використання ініціатора приводить до збільшення виходу КІМ-Е. Це вказує на те, що у даному випадку може мати місце як термічна (ко)олігомеризація мономерів реакційної суміші, так і ініційована (ко)олігомеризація внаслідок розкладу молекул ПО з утворенням вільних радикалів.

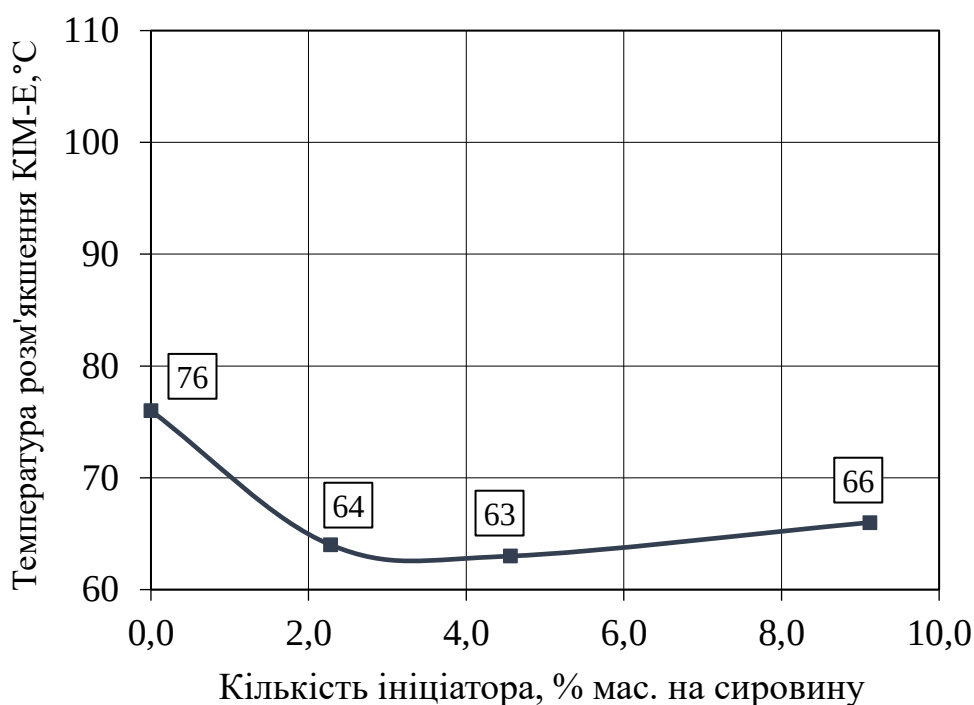


Рис. 4.9. Залежність температури розм'якшення КІМ-Е від кількості ініціатора в реакційному середовищі

Залежність температури розм'якшення КІМ-Е від кількості ініціатора в реакційному середовищі (рис. 4.9) свідчить про те, що збільшення вмісту ПО практично не впливає на $t_{\text{розм.}}$. При цьому температура розм'якшення смоли, яка синтезувалась за участі ініціатора (зразки КІМ-Е2, КІМ-Е3, КІМ-Е4) дещо нижча, ніж $t_{\text{розм.}}$ смоли, отриманої без нього (зразок КІМ-Е1). Можливо, внаслідок входження у структуру отриманої смоли фрагментів ПО.

Слід звернути увагу на те, що температура розм'якшення кумарон-інденового модифікатора з епоксидними групами значно нижча, ніж кумарон-інденового модифікатора з карбоксильними групами (рис. 4.2, 4.9). Це дає змогу

припустити про втрату термопластичного модифікуючого ефекту КІМ-Е (порівняно з КІМ і КІМ-К) при додаванні його до дорожнього бітуму.

Підсумовуючи сказане вище, оптимальною кількістю ПО у реакційному середовищі можна вважати значення в проміжку 4,56-9,12 % мас. на сировину. Оскільки додаткові 4,56 % мас. ініціатора (9,12 % мас. порівняно з 4,56 % мас.) забезпечують збільшення виходу продукту всього на 3,60 % мас. (17,30 % мас. порівняно з 13,70 % мас.) (рис. 4.8), то для подальших досліджень використовували кількість ініціатора в реакційному середовищі на рівні 4,56 % мас.

4.2.2. Вплив тривалості. Вивчаючи вплив тривалості синтезу на кількість і характеристики КІМ-Е, змінювали її значення у кожному наступному досліді. Значення інших чинників були фіксовані (табл. 4.9). В результаті було синтезовано п'ять зразків КІМ-Е: КІМ-Е5, КІМ-Е6, КІМ-Е3, КІМ-Е7, КІМ-Е8 (тривалість синтезу, відповідно: 120; 240; 360; 480; 600 хв).

Таблиця 4.9

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу КІМ-Е

Чинник	Значення
Кількість ініціатора, % мас. на сировину	4,56
Температура, °С	120

Результати вивчення впливу тривалості процесу на кількість і характеристики КІМ-К наведені на рис. 4.10, 4.11.

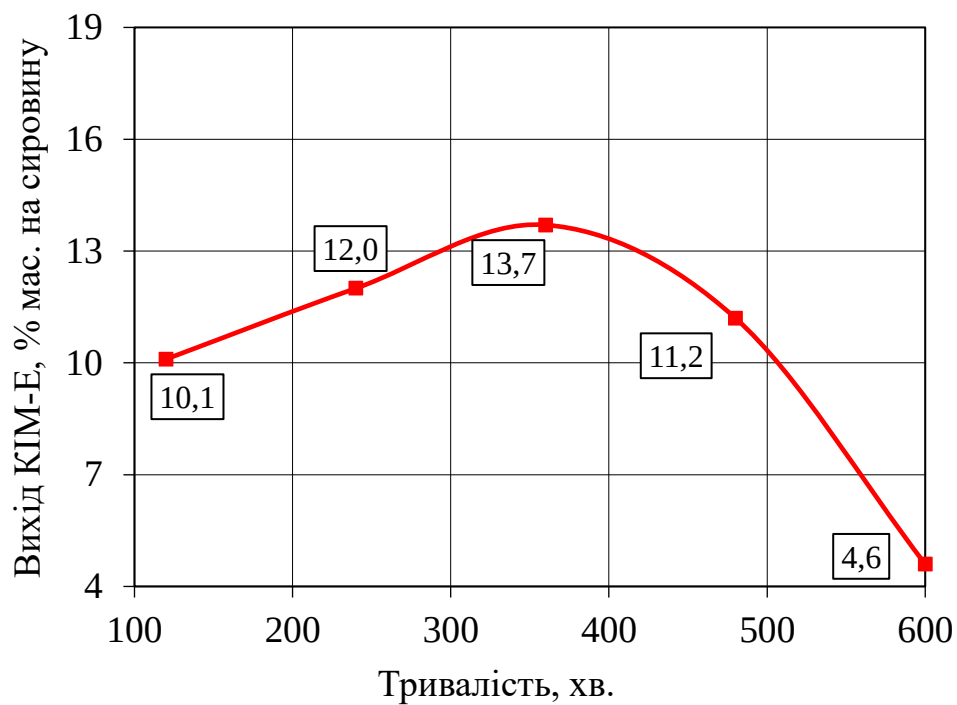


Рис. 4.10. Залежність виходу КІМ-Е від тривалості синтезу

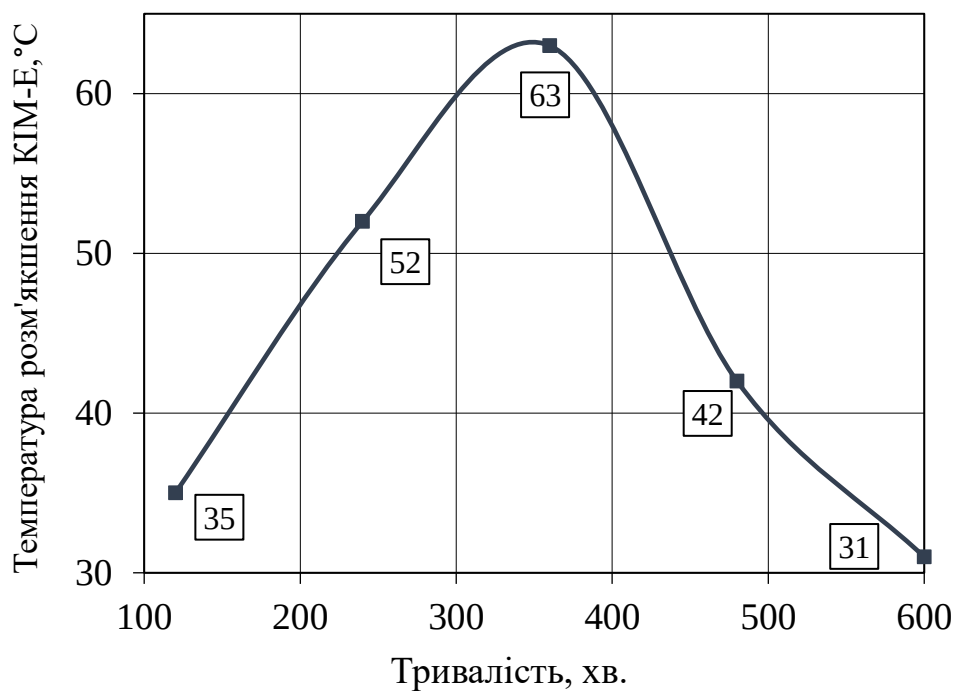


Рис. 4.11. Залежність температури розм'якшення КІМ-Е від тривалості синтезу

Отримані результати з вивчення впливу тривалості синтезу на вихід КІМ-Е (рис. 4.10) чітко показали, що найбільша кількість цільового продукту

отримується при тривалості 240-360 хв. Подальша витримка реакційної суміші за температури 120 °С призводить до значного зменшення виходу цільового продукту. Це можна пояснити, імовірно, появою деструктивних процесів, які за такої температури приводять до руйнування молекул (ко)олігомеру.

Температура розм'якшення отриманого КІМ-Е проходить через максимум (рис. 4.11). Найбільше значення $t_{\text{розм.}}$ (63 °С) припадає на тривалість синтезу 360 хв.

Оптимальною тривалістю процесу синтезу КІМ-Е можна вважати значення в проміжку 240-360 хв. Оскільки максимальна температура розм'якшення кумарон-інденового модифікатора з епоксидними групами була досягнута при 360 хв (зразок КІМ-Е3, рис. 4.14), то саме при такій тривалості надалі вивчався вплив температури на процес.

4.2.3. Вплив температури. Вивчаючи вплив температури синтезу на кількість і характеристики КІМ-Е, змінювали її значення у кожному наступному досліді. Значення інших чинників були фіксовані (табл. 4.10). В результаті було синтезовано три зразки КІМ-Е: КІМ-Е9, КІМ-Е3, КІМ-Е10 (температура синтезу, відповідно: 100; 120; 140 °С).

Таблиця 4.10

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу КІМ-Е

Чинник	Значення
Кількість ініціатора, % мас. на сировину	4,56
Тривалість, хв	360

Результати вивчення впливу температури процесу на кількість і характеристики КІМ-Е наведені на рис. 4.12, 4.13.

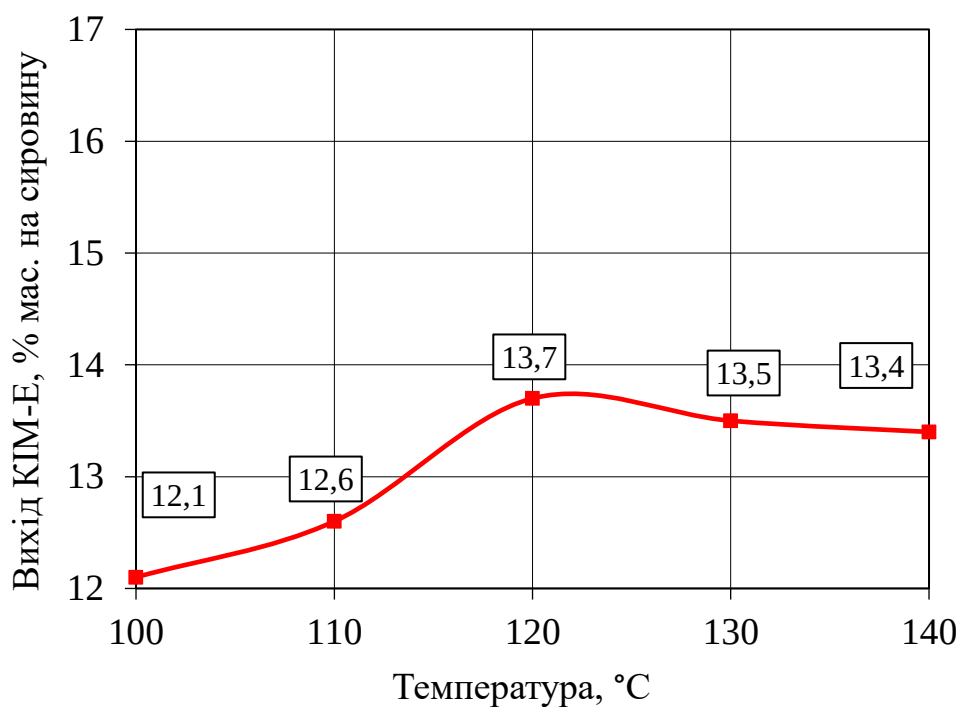


Рис. 4.12. Залежність виходу КІМ-Е від температури синтезу

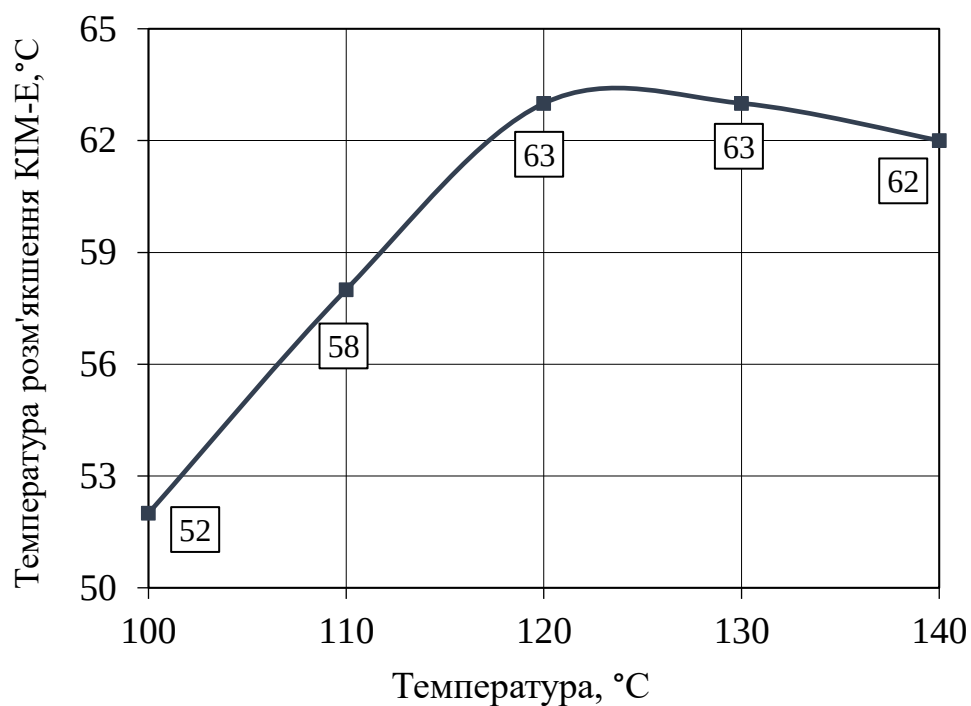


Рис. 4.13. Залежність температури розм'якшення КІМ-Е від температури синтезу

З отриманих даних видно, що до значення 120 °C температура впливає на вихід синтезованого модифікатора суттєвіше, ніж після 120 °C (рис. 4.12). Деяке

зменшенні виходу КІМ-Е після 120 °С можна пояснити, імовірно, підвищенням швидкості термічного розкладу ПО з утворенням вільних радикалів. Вони вступають у реакцію не тільки ініціювання мономерів, які є в реакційній суміші, але й рекомбінують між собою, і тим самим зменшують вихід утвореної смоли. Загалом, вплив даного чинника є незначним: в температурному інтервалі 100-140 °С зміна виходу КІМ-Е становить всього 1,3 % мас.

Найвищої температури розм'якшення вдалося досягнути при температурі синтезу 120 °С (рис. 4.13). Подальше підвищення температури до 140 °С практично не впливає на $t_{\text{розм.}}$ КІМ-Е. Тому близькою до оптимальної температурою процесу синтезу КІМ-Е є 120 °С.

Отже, на основі проведених досліджень в близьких до оптимальних умовах одержання кумарон-інденового модифікатора з епоксидними групами можна вважати:

- температура – 120 °С;
- тривалість – 360 хв.;
- кількість ініціатора в реакційній суміші – 4,56 % мас. на сировину.

Отриманий за таких умов КІМ-ЕЗ характеризується температурою розм'якшення 63 °С, молекулярною масою 1700 і вмістом епоксидних груп 2,6 % мас. Вихід КІМ-ЕЗ становить 13,7 % на вихідну сировину.

4.2.4. Структура модифікатора. Для підтвердження структури синтезованих КІМ-Е та присутності у їх молекулах вільних епоксидних груп проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження (для цього готували плівки із ацетонового розчину смоли). Результати наведені на рис. 4.14.

Присутність епоксидних груп у синтезованому модифікаторі підтверджена смугами поглинання при 944 см^{-1} . Гідроксильна група, що увійшла у структуру кумарон-інденової смоли, внаслідок використання як ініціатора ненасичених сполук сировини пероксидного олігомера, підтверджена смугою поглинання при 3368 см^{-1} .

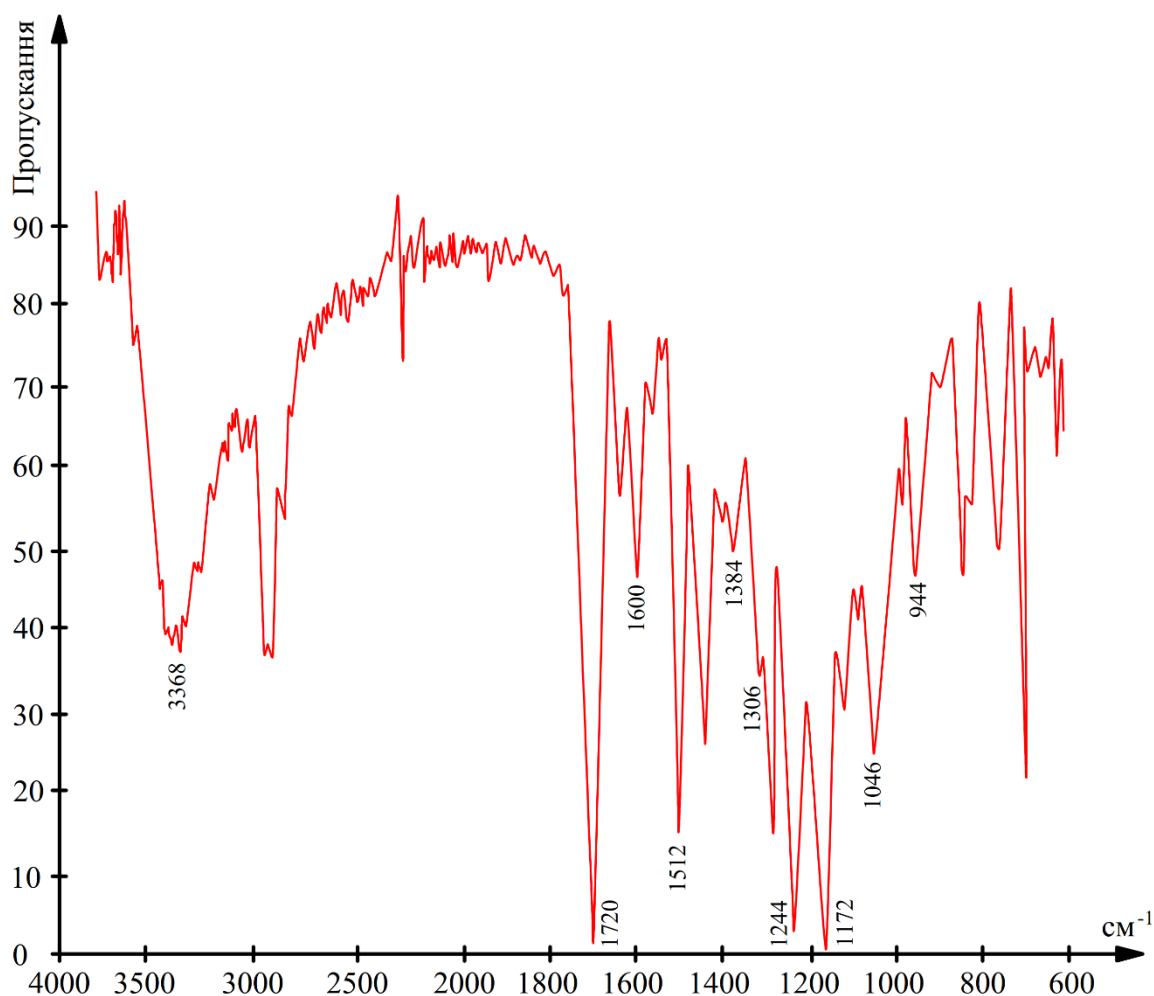


Рис. 4.14. ІЧ-спектр КІМ-Е (зразок КІМ-Е3)

Орім того, фрагмент ініціатора $\text{H}_3\text{C}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-\text{CH}_3$, що входить у структуру смоли, підтверджений гелі-диметильними коливаннями при 1384, 1306 cm^{-1} , а етерний зв'язок – смугою коливання при 1172 cm^{-1} . Входження молекули гліцидилметакрилату, який містить естерний зв'язок, у структуру смоли підтверджено смугами поглинання при 1720, 1244 і 1046 cm^{-1} .

4.2.5. Модифікування дорожнього нафтового бітуму КІМ-Е. Зразком КІМ-Е3 (синтезованим у встановлених в п.п. 4.2.1-4.2.3 умовах, близьких до оптимальних) було промодифіковано в'язучий марки БНД 60/90 (БНД2 згідно табл. 2.7). Умови модифікування були такі ж, як при модифікуванні бітуму звичайним КІМ, а саме:

- температура – 180 °С;

- тривалість – 60 хв.;
- модифікований критерій Рейнольдса (інтенсивність змішування) - 108300.

В табл. 4.11 наведено результати модифікування.

Як видно з табл. 4.11 у КІМ-Е, порівняно з КІМ й КІМ-К, значно слабше виражений термопластичний модифікуючий ефект. Так, зі збільшенням вмісту КІМ-Е в бітумі його температура розм'якшення збільшується, а пенетрація зменшується доволі слабо. Це пояснюється невисокою $t_{\text{розм.}}$ модифікатора (зокрема, для зразка КІМ-ЕЗ – 63 °С). Дуктильність модифікованого бітуму проходить через максимум, який припадає на вміст КІМ-Е в бітумі близько 3,0 % мас.

Загалом, розглядати КІМ-Е як термопластичний модифікатор не зовсім коректно, оскільки навіть при його вмісті в модифікованому бітумі на рівні 7,0 % мас. не вдалось забезпечити необхідну температуру розм'якшення (орієнтуючись на марку БМПА 60/90-53 згідно **(ДСТУ Б В.2.7-135:2014)**). При цьому пенетрація і дуктильність впали нижче дозволеного значення (табл. 4.11).

Таблиця 4.11

Модифікування дорожнього бітуму БНД 60/90 кумарон-інденовим модифікатором з епоксидними групами

№ з/п	Показник	Вимоги ¹ до БМПА 60/90-53	Вимоги ² до БНД-А 60/90	Значення для вихідного бітуму ³	Значення для модифікованого бітуму при вмісті КІМ-ЕЗ в ньому			
					1,0 % мас.	3,0 % мас.	5,0 % мас.	7,0 % мас.
1	Однорідність	У БМП не повинно спостерігатись згустків та частинок полімеру	—	Однорідний (+)	+	+	+	+
2	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	≥53	47-53	46	46	47	49	50
3	Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	61-90	61-90	70	67	63	59	53
4	Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	≥15	≥55	63	65	71	60	45
5	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	≥20	≥75	33	65	89	97	100
6	Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	≥3,0	≥5,0	3,0	3,5	4,5	5,0	5,0
7	Адгезія низькотемпературна, %	—	—	—	53	76	87	93

¹Згідно (ДСТУ Б В.2.7-135:2014).²Згідно (СОУ 45.2-00018112-067:2011; ДСТУ 4044:2001).³Чистий немодифікований бітум (БНД2, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Якщо розглядати КІМ-Е як адгезійний додаток, то для отримання товарного бітуму, модифікованого адгезійними модифікаторами, в нашому випадку марки БНД-А 60/90, необхідно користуватись вимогами нормативних документів, які стосуються саме адгезивів, зокрема, СОУ 45.2-00018112-067:2011 і ДСТУ 4044:2001. Згідно даних табл. 4.11, можна стверджувати, що необхідних значень всіх адгезійних показників вдається отримати при вмісті КІМ-Е в бітумі на рівні 5,0 % мас., а необхідна зчеплюваність з поверхнею скла досягається вже при 3,0 % мас. Таким чином, можна зробити висновок про позитивний ефект від введення в структуру кумарон-інденового модифікатора епоксидних груп. Останні забезпечили зменшення дозування модифікатора з 7,0 % мас (для КІМ, табл. 3.23) до 3,0-5,0 % мас. (для КІМ-Е табл. 4.11). Проте, якщо орієнтуватись на промислове впровадження КІМ-Е як адгезійного модифікатора, то отримані 3,0-5,0 % мас. все ще значно перевищують витрату промислових адгезійних додатків (0,1-2,0 % мас.) (AkzoNobel, 2013; Солодкий і Сідун, 2021).

В п.п. 4.1.5 було зазначено, що адгезійний ефект модифікування бітуму кумарон-інденовими додатками, зокрема і КІМ-Е, найбільш коректно оцінювати за покращенням адгезійних показників відносно вихідного бітуму (п.п. 2.4.5.). Для цього здійснювали відповідні розрахунки, результати яких наведено в табл. 4.12-4.14. При цьому для реальної оцінки адгезійної ефективності додатків цей показник розраховували для бітуму модифікованого такою кількістю додатку, яка співрозмірна з середньою витратою промислових адгезивів – 1,0 % мас.

Таблиця 4.12

Необхідне покращення адгезійних показників вихідного бітуму відносно вимог нормативного документу (СОУ 45.2-00018112-067:2011)

Вихідний бітум	Значення покращення адгезії	
	зі склом (A_{C1+}), %	зі щебенем ($A_{Щ1+}$), %
БНД1	63,0	66,7
БНД2	127,3	66,7

Таблиця 4.13

Досягнуте покращення адгезійних показників модифікованого бітуму
відносно вихідного

Вихідний бітум	Значення покращення адгезії	
	зі склом (A_{C2+}), %	зі щебенем ($A_{Щ2+}$), %
БНД1, модифікований 1,0 % мас. КІМ	8,7	3,4
БНД2, модифікований 1,0 % мас. КІМ-Е	97,0	16,7

Таблиця 4.14

Ефективність досліджуваних модифікаторів

Модифікатор	Ефективність відносно зчеплюваності	
	зі склом, % $\frac{A_{C2+} \cdot 100}{A_{C1+}}$	зі щебенем, % $\frac{A_{Щ2+} \cdot 100}{A_{Щ1+}}$
КІМ	13,8	5,1
КІМ-Е	76,2	25,0
КІМ-К ¹	59,5	25,0

¹Дані з табл. 4.7.

З отриманих результатів видно, що досягнуте покращення адгезійних показників модифікованого бітуму відносно вихідного є значно вищим у випадку використання як модифікатора КІМ-Е (табл. 4.13). Це свідчить про ефективність введення в структуру кумарон-інденового модифікатора епоксидних груп. Проте ефективність досліджуваних додатків (табл. 4.12 і 4.14) є недостатньою для забезпечення вимог **(СОУ 45.2-00018112-067:2011)** щодо показників зчеплюваності з поверхнею мінерального матеріалу. При цьому слід зауважити, що додаток КІМ-Е є ефективнішим від КІМ та КІМ-К (76,2 % проти 13,8 і 59,5 % відповідно).

Підсумовуючи отримані результати модифікування дорожнього бітуму КІМ-Е можна сказати, що епоксидні групи в структурі кумарон-інденового модифікатора позитивно вплинули на його адгезійні характеристики. Проте цього виявилось недостатньо для можливого промислового застосування КІМ-Е як адгезійного додатку з позиції його витрати в процесі модифікування і, як наслідок, конкурування з використовуваними на даний час адгезивами.

4.3. Кумарон-інденовий модифікатор з метакрилатними фрагментами

Даний підрозділ дисертаційної роботи присвячений вивченню впливу складу сировинної суміші і чинників на процес синтезу кумарон-інденового модифікатора з метакрилатними фрагментами, а також впливу отриманого КІМ-М на адгезійні характеристики дорожнього бітуму.

Як і у попередніх двох випадках (одержання КІМ-К і КІМ-Е), сировиною для синтезу кумарон-інденового модифікатора з метакрилатними фрагментами (КІМ-М) була вузька кумарон-інденова фракція 130-190 °С (ВКІФ4), виділена з легкої фракції кам'яновугільної смоли 90-205 °С (ЛФКВС). Характеристики ЛФКВС і ВКІФ4 наведені в табл. 2.1-2.4. До ВКІФ4 додавали стирен для збільшення вмісту реакційних компонентів в сировині до їх рівня у ВКІФ1, яка використовувалась при синтезі КІМ.

Для введення в структуру КІМ метакрилатних фрагментів (естерних зв'язків) використовували метилметакрилат (ММА). Його характеристики наведено в табл. 2.5.

Синтез здійснювали методом радикальної (ко)олігомеризації ненасичених вуглеводнів, які входять до складу ВКІФ4, стирену та ММА в присутності, як ініціатора, 2,2'-азобіс(2-метил-пропіонітрил) (ДАК). Характеристики ініціатора наведено в п.п. 2.1.4. Методика синтезу подана в п.п. 2.2.1.

Змінними чинниками, які впливають на процес радикальної (ко)олігомеризації кумарон-інденової сировини, зокрема, визначають глибину

(ступінь) її перетворення, кількість та характеристики цільового продукту, енергетичні й матеріальні витрати тощо, у випадку отримання КІМ-М є:

- кількість ініціатора в реакційному середовищі;
- температура;
- тривалість.

4.3.1. Вплив складу сировинної суміші. Вивчаючи вплив складу сировинної суміші на кількість і характеристики КІМ-М, змінювали масове співвідношення компонентів сировини в суміші. Значення інших чинників були фіксовані (табл. 4.15). В результаті було синтезовано п'ять зразків КІМ-М: КІМ-М1, КІМ-М2, КІМ-М3, КІМ-М4, КІМ-М5.

Таблиця 4.15

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу КІМ-М

Чинник	Значення
Кількість ініціатора в реакційній суміші, % мас. на сировину	0,46
Температура, °C	80
Тривалість, хв.	360,0

В табл. 4.16 наведено результати вивчення впливу складу сировинної суміші на кількість і характеристики КІМ-М.

Таблиця 4.16

Впливу складу сировинної суміші на кількість і характеристики КІМ-М

Зразок	Склад сировинної суміші, % мас			Вихід КІМ-М, % мас. на сировину	Якісні характеристики	
	ВКІФ4	Стирен	ММА		t _{розм.}	M _n
КІМ-М1	83,26	16,74	0,00	5,1	—	—
КІМ-М2	83,18	13,38	3,44	7,0	101	840

Продовження табл. 4.16

KIM-M3	83,01	6,69	10,30	13,4	99	700
KIM-M4	82,94	3,34	13,72	17,4	94	670
KIM-M5	82,86	0,00	17,14	25,5	91	600

З даних, наведених в табл. 4.16, видно, що при додаванні до ВКІФ4 стирену за відсутності ММА вихід продукту – найменший (5,1 % мас., зразок KIM-M1). При зменшенні кількості стирену та поступовому збільшенні ММА спостерігається підвищення виходу KIM-M, який за повної відсутності стирену та кількості ММА 17,14 % мас у сировинній суміші становить 25,5 % мас. (зразок KIM-M5). Водночас, зменшення вмісту стирену та збільшення ММА призводить до зменшення молекулярної маси синтезованих смол і їх температури розм'якшення. Іншими словами збільшення вмісту стирену в сировинній суміші покращує характеристики KIM-M (збільшується $t_{розм.}$), проте зменшує його кількість.

Для подальших досліджень було прийнято використовувати сировинну суміш без стирену, до ВКІФ4 додавали тільки ММА (склад сировинної суміші: ВКІФ4 – 82,86 % мас; ММА – 17,14 % мас). Це здешевить процес синтезу, дозволить отримати максимальну кількість цільового продукту при задовільній його якості.

4.3.2. Вплив кількості ініціатора. Вивчаючи вплив кількості ініціатора в реакційному середовищі на кількість і характеристики KIM-M, змінювали співвідношення сировина (ВКІФ4 + ММА) : ініціатор (ДАК). Значення інших чинників були фіксовані (табл. 4.17). В результаті було синтезовано чотири зразки KIM-M: KIM-M6, KIM-M5, KIM-M7, KIM-M8 (вміст ДАКу в реакційній суміші, відповідно, % мас на сировину: 0,18; 0,46; 0,92; 1,38).

Таблиця 4.17

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу КІМ-Е

Чинник	Значення
Температура, °С	80
Тривалість, хв.	360,0

На рис. 4.15-4.16 наведено результати вивчення впливу кількості ДАКу в реакційному середовищі на кількість і характеристики КІМ-М.

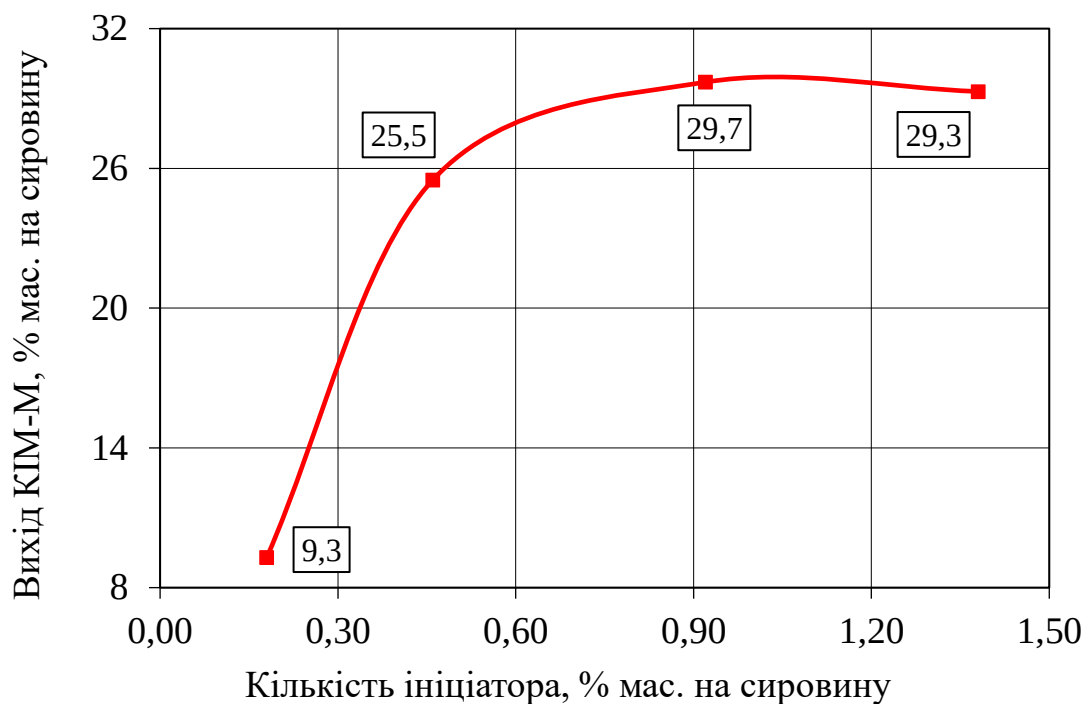


Рис. 4.15. Залежність виходу КІМ-М від кількості ініціатора в реакційному середовищі

Як видно з рис. 4.15, підвищення концентрації ДАКу у реакційній суміші до 0,92 % мас. позитивно впливає на вихід цільового продукту (29,7 % мас., зразок КІМ-М7). Подальше збільшення кількості ініціатора практично не впливає як на вихід КІМ-М, так і на його характеристики (рис. 4.16, 4.17).

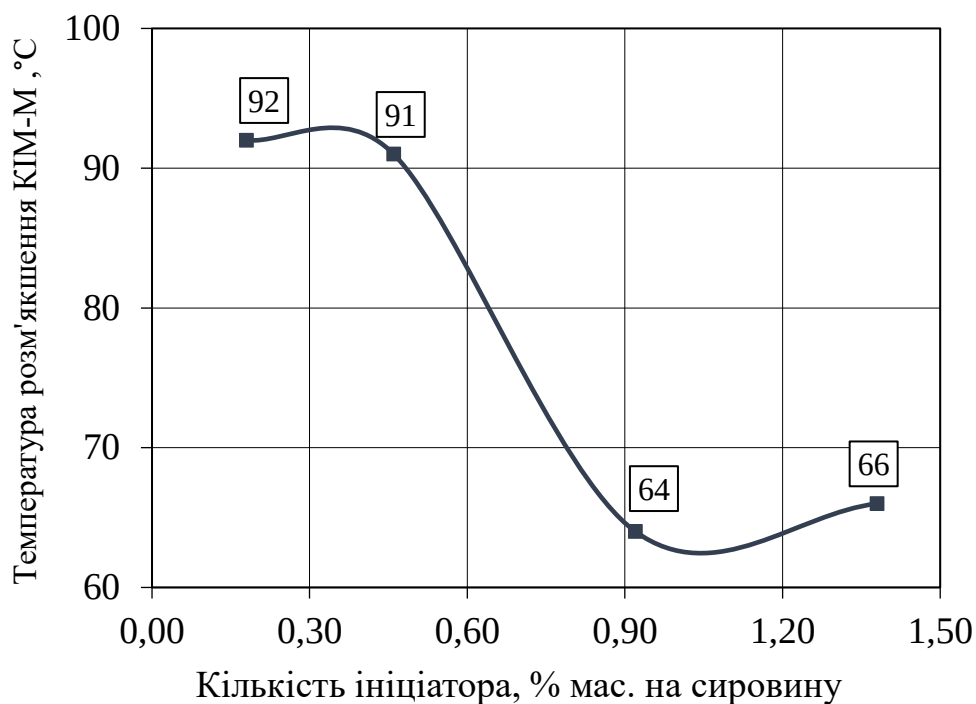


Рис. 4.16. Залежність температури розм'якшення КІМ-М від кількості ініціатора в реакційному середовищі

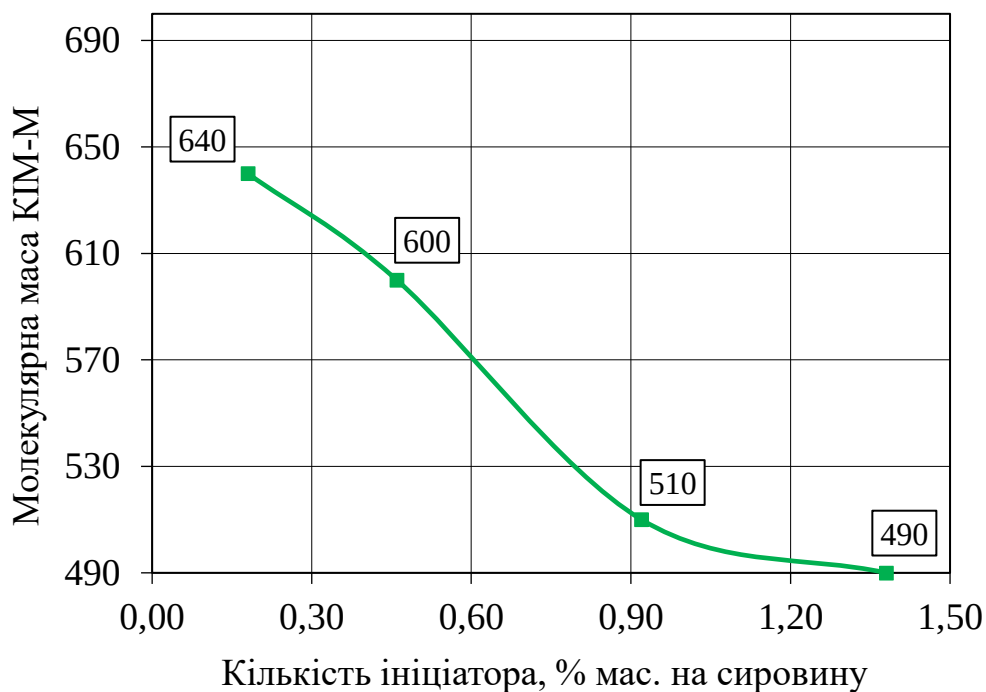


Рис. 4.17. Залежність молекулярної маси КІМ-М від кількості ініціатора в реакційному середовищі

Таким чином оптимальною кількістю ДАКу в реакційному середовищі можна вважати значення в проміжку 0,46-0,92 % мас. на сировину. Оскільки при концентрації ДАКу в реакційній суміші 0,46 % мас. досягається достатньо високий вихід продукту (зразок КІМ-М5), а отримана смола має найвищу молекулярну масу і практично найвищу температуру розм'якшення, то саме така кількість ініціатора була вибрана для подальших досліджень.

4.3.3. Вплив тривалості. Вивчаючи вплив тривалості синтезу на кількість і характеристики КІМ-М, змінювали її значення у кожному наступному досліді. Значення інших чинників були фіксовані (табл. 4.18). В результаті було синтезовано п'ять зразків КІМ-М: КІМ-М9, КІМ-М10, КІМ-М5, КІМ-М11, КІМ-М12 (тривалість синтезу, відповідно: 120; 240; 360; 480; 600 хв).

Таблиця 4.18

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу КІМ-Е

Чинник	Значення
Кількість ініціатора в реакційній суміші, % мас. на сировину	0,46
Температура, °С	80

Результати вивчення впливу тривалості процесу на кількість і характеристики КІМ-М наведені на рис. 4.18-4.20.

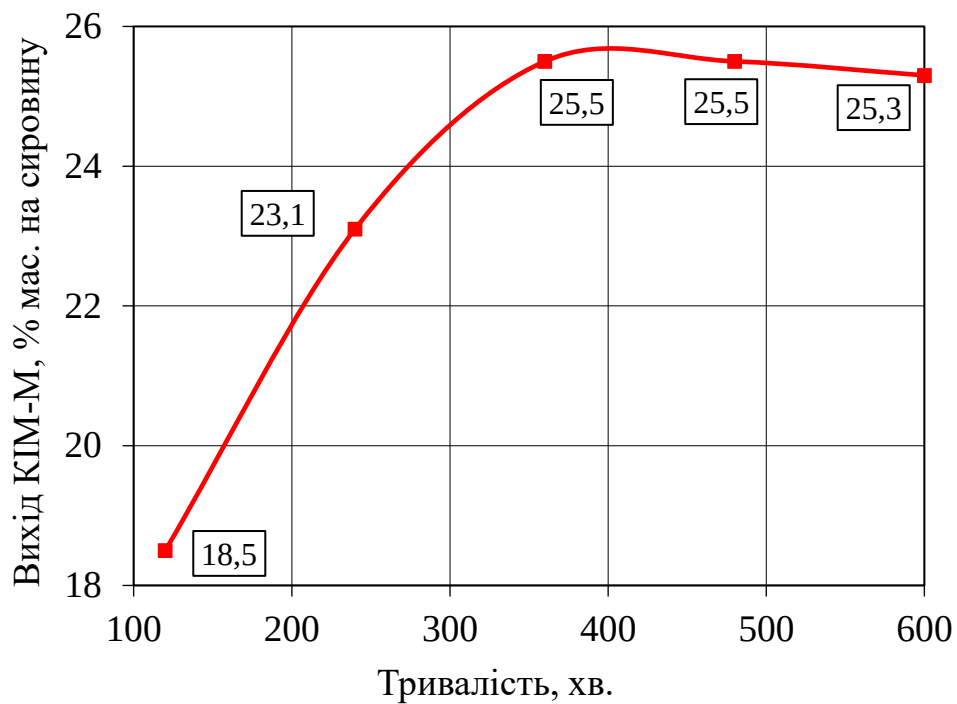


Рис. 4.18. Залежність виходу КІМ-М від тривалості синтезу

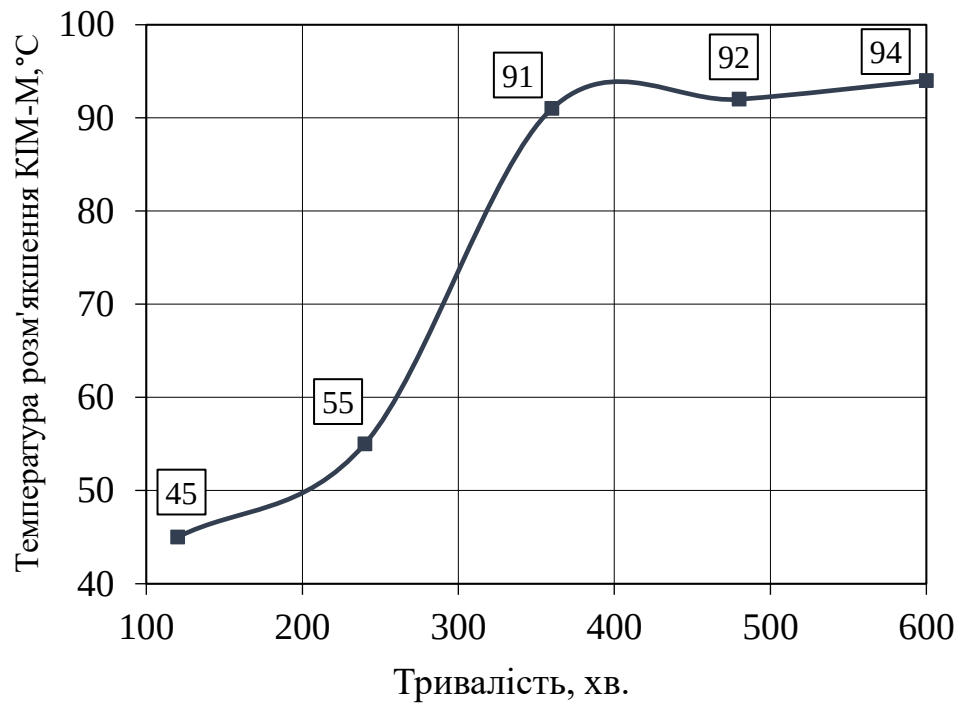


Рис. 4.19. Залежність температури розм'якшення КІМ-М від тривалості синтезу

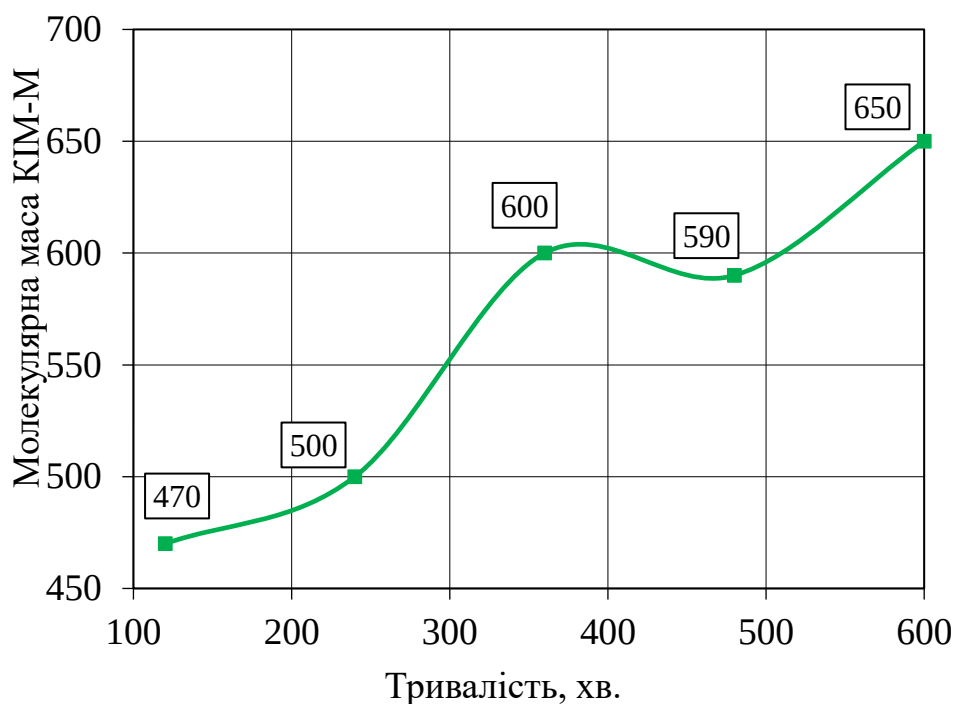


Рис. 4.20. Залежність молекулярної маси КІМ-М від тривалості синтезу

З рис. 4.18 видно, що за 240 хв. вихід смоли зростає достатньо суттєво (23,1 % мас, зразок КІМ-М10). Збільшення тривалості реакції до 360 хв дає можливість отримувати 25,5 % мас модифікатора (зразок КІМ-М5), який характеризується молекулярною масою 600 і температурою розм'якшення 91 °С. При подальшому збільшенні тривалості реакції до 480-600 хв вихід КІМ-М і його характеристики (температура розм'якшення і молекулярна маса) практично не змінюються (рис. 4.19, 4.20).

Оптимальною тривалістю процесу синтезу КІМ-М можна вважати значення в проміжку 240-360 хв. Оскільки практично максимальна температура розм'якшення кумарон-інденового модифікатора з метакрилатними фрагментами була досягнута при 360 хв (зразок КІМ-М5, рис. 4.19), то саме при такій тривалості надалі вивчався вплив температури на процес.

4.3.4. Вплив температури. Вивчаючи вплив температури синтезу на кількість і характеристики КІМ-М, змінювали її значення у кожному наступному досліді. Значення інших чинників були фіксовані (табл. 4.19). В результаті було

синтезовано три зразки КІМ-М: КІМ-М13, КІМ-М5, КІМ-М14 (температура синтезу, відповідно: 70; 80; 90 °С).

Таблиця 4.19

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу КІМ-М

Чинник	Значення
Кількість ініціатора в реакційній суміші, % мас. на сировину	0,46
Тривалість, хв	360

Результати вивчення впливу температури процесу на кількість і характеристики КІМ-М наведені на рис. 4.21-4.22.

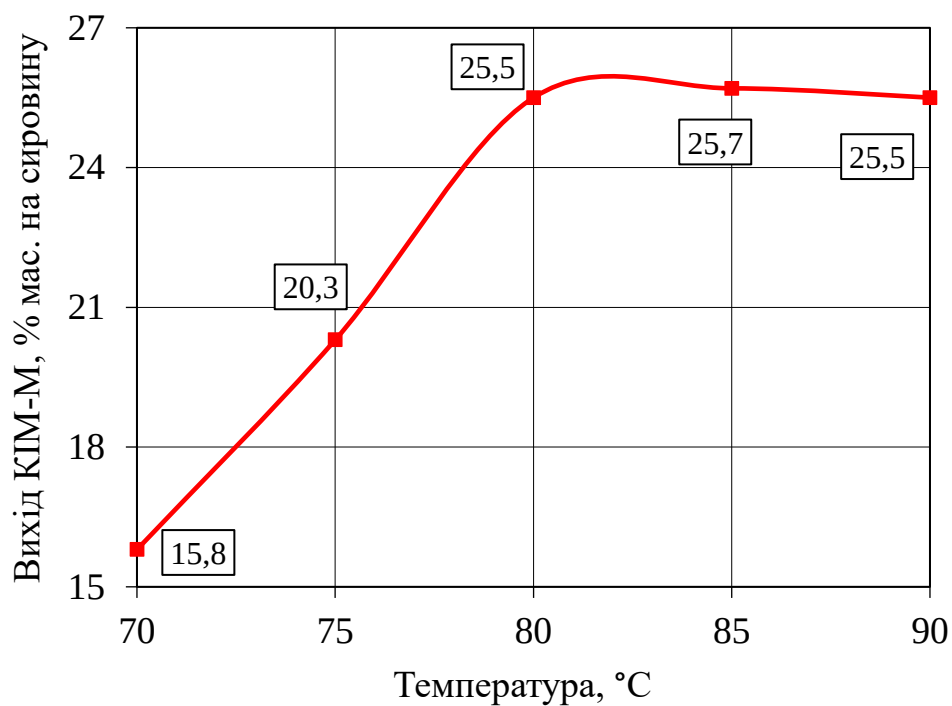


Рис. 4.21. Залежність виходу КІМ-М від температури синтезу

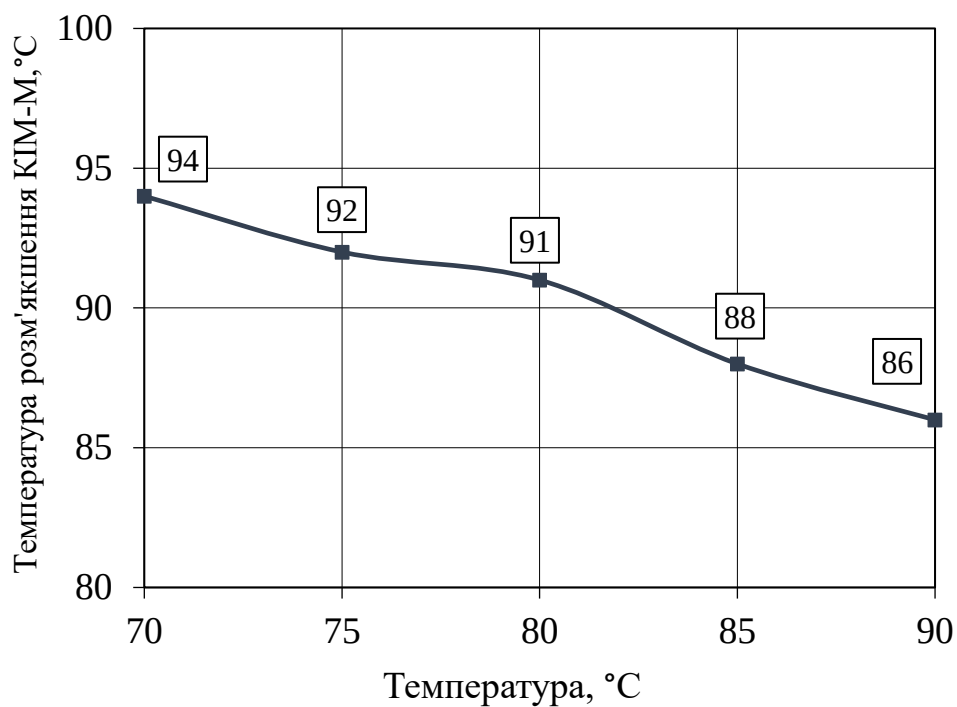


Рис. 4.22. Залежність температури розм'якшення КІМ-М від температури синтезу

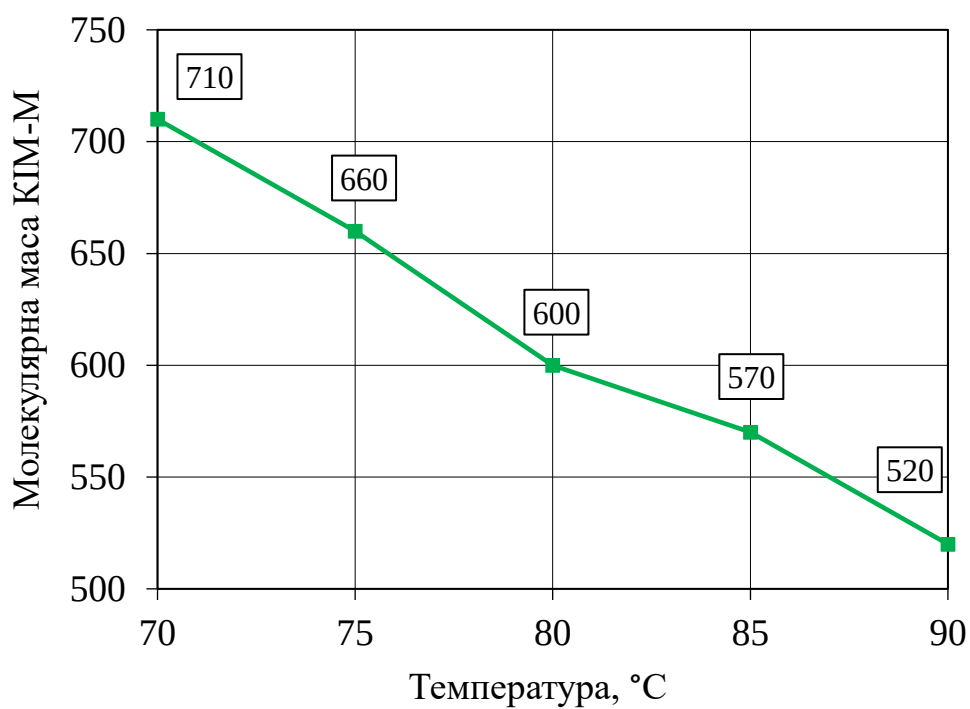


Рис. 4.23. Залежність молекулярної маси КІМ-М від тривалості синтезу

Аналізуючи дані, наведені на рис. 4.21 видно, що зменшення температури синтезу до 70 °С призводить до зменшення виходу КІМ-М. При цьому температура розм'якшення модифікатора несуттєво зростає (зразок КІМ-М13, рис. 4.22). Підвищення температури синтезу до 90 °С призводить, у порівнянні з температурою 70 °С, до зростання виходу смоли, пониження її температури розм'якшення і молекулярної маси (рис. 4.21-4.23).

Близькою до оптимальної температурою процесу синтезу КІМ-М є 80 °С.

Отже, на основі проведених досліджень в близьких до оптимальних умовах одержання кумарон-інденового модифікатора з метакрилатними фрагментами можна вважати:

- температура – 80 °С;
- тривалість – 360 хв.;
- кількість ініціатора в реакційній суміші – 0,46 % мас. на сировину.

Отриманий за таких умов зразок КІМ-М5 характеризується температурою розм'якшення 91 °С і молекулярною масою 600. Вихід КІМ-М5 становить 25,5 % мас. на вихідну сировину.

4.3.5. Структура модифікатора. Для підтвердження структури синтезованих КІМ-М та присутності у їх молекулах метакрилатних фрагментів проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження. Результати наведені на рис. 4.24.

Присутність метакрилатних фрагментів у синтезованому модифікаторі підтверджено валентними коливаннями (ν C=O) карбонільної групи при 1725 cm^{-1} (рис. 4.24). Наявність $-\text{CH}_3$ групи в $-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ доведено симетричними деформаційними коливаннями при 1386 cm^{-1} . Група C–O–C, яка входить у метакриловий фрагмент, підтверджена асиметричними валентними коливаннями при 1145 cm^{-1} . Залишки азоініціатора, які входять у структуру отриманих смол, доведені валентними коливаннями $-\text{C}\equiv\text{N}$ групи при 2377, 2358 cm^{-1} .

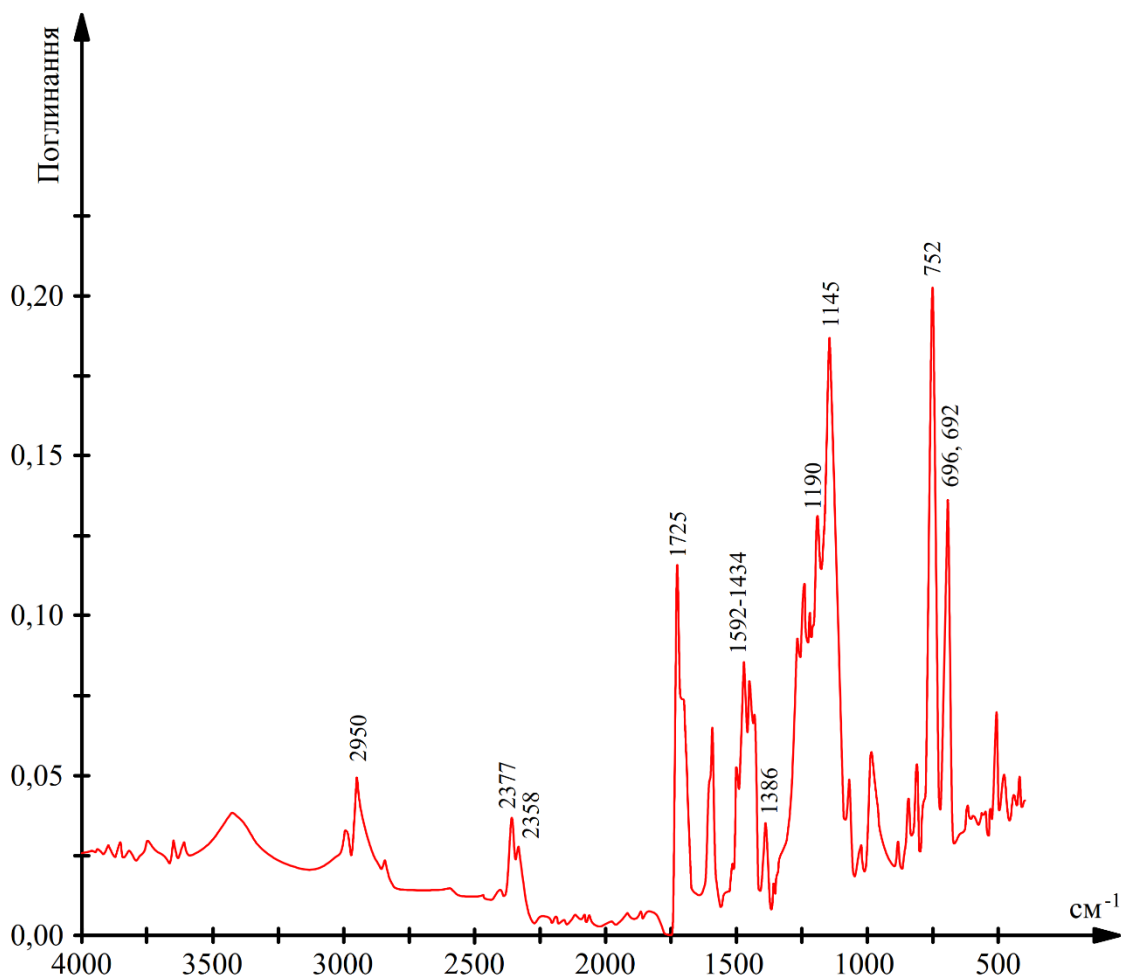


Рис. 4.24. ІЧ-спектр КІМ-М (зразок КІМ-М5)

4.3.6. Модифікування дорожнього нафтового бітуму КІМ-М. Зразком КІМ-М5 (синтезованим у встановлених в п.п. 4.3.1-4.3.4 умовах, близьких до оптимальних) було промодифіковано в'язучий марки БНД 60/90 (БНД2 згідно табл. 2.7). Умови модифікування були такі ж, як при модифікуванні бітуму звичайним КІМ, а саме:

- температура – 180 °С;
- тривалість – 60 хв.;
- модифікований критерій Рейнольдса (інтенсивність змішування) - 108300.

В табл. 4.20 наведено результати модифікування.

Таблиця 4.20

Модифікування дорожнього бітуму БНД 60/90 кумарон-інденовим модифікатором з метакрилатними фрагментами

№ з/п	Показник	Вимоги ¹ до БМПА 60/90-53	Вимоги ² до БНД-А 60/90	Значення для вихідного бітуму ³	Значення для модифікованого бітуму при вмісті КІМ-М5 в ньому			
					1,0 % мас.	3,0 % мас.	5,0 % мас.	7,0 % мас.
1	Однорідність	У БМП не повинно спостерігатись згустків та частинок полімеру	—	Однорідний (+)	+	+	+	+
2	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	≥53	47-53	46	46	48	51	54
3	Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	61-90	61-90	70	67	59	52	45
4	Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	≥15	≥55	63	65	60	57	51
5	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	≥20	≥75	33	55	82	93	100
6	Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	≥3,0	≥5,0	3,0	3,0	4,0	5,0	5,0
7	Адгезія низькотемпературна, %	—	—	—	51	70	85	90

¹Згідно (ДСТУ Б В.2.7-135:2014).

²Згідно (СОУ 45.2-00018112-067:2011; ДСТУ 4044:2001).

³Чистий немодифікований бітум (БНД2, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Як видно з табл. 4.20 у КІМ-М, як і у КІМ, спостерігається значний термопластичний модифікуючий ефект (збільшується температура розм'якшення бітуму). При цьому, закономірно, зменшується пенетрація і дуктильність. З позиції термопластичного модифікатора КІМ-М забезпечує одержання товарного БМП марки БМПА 60/90-53, згідно відповідного нормативного документу (ДСТУ Б В.2.7-135:2014), при вмісті модифікатора в бітумі 7,0 % мас. (табл. 4.20). Очевидно, що при цьому, для забезпечення необхідного значення пенетрації і дуктильності модифікованого бітуму до нього, разом з КІМ-М, необхідно додавати пластифікатор.

Якщо розглядати КІМ-М як адгезійний додаток, то необхідно користуватись вимогами нормативних документів, які стосуються саме адгезивів, зокрема, СОУ 45.2-00018112-067:2011 і ДСТУ 4044:2001. Тоді, згідно даних табл. 4.20, можна стверджувати, що необхідних значень всіх адгезійних показників вдається отримати при вмісті КІМ-М в бітумі на рівні 5,0 % мас., а необхідна зчеплюваність з поверхнею скла досягається вже при 3,0 % мас. Таким чином, можна зробити висновок про позитивний ефект від введення в структуру кумарон-інденового модифікатора метакрилатних фрагментів. Останні забезпечують зменшення дозування модифікатора з 7,0 % мас (для КІМ, табл. 3.23) до 3,0-5,0 % мас. (для КІМ-М, табл. 4.20). Проте, якщо орієнтуватись на промислове впровадження КІМ-М як адгезійного модифікатора, то отримані 3,0-5,0 % мас. все ще значно перевищують витрату промислових адгезійних додатків (0,1-2,0 % мас.) (AkzoNobel, 2013; Солодкий і Сідун, 2021).

В п.п. 4.1.5 було зазначено, що адгезійний ефект модифікування бітуму кумарон-інденовими додатками, зокрема і КІМ-М, найбільш коректно оцінювати за покращенням адгезійних показників відносно вихідного бітуму (п.п. 2.4.5.). Для цього здійснювали відповідні розрахунки, результати яких наведено в табл. 4.21-4.23. При цьому для реальної оцінки адгезійної ефективності додатків цей показник розраховували для бітуму модифікованого такою кількістю додатку, яка співрозмірна з середньою витратою промислових адгезивів – 1,0 % мас.

Таблиця 4.21

Необхідне покращення адгезійних показників вихідного бітуму відносно вимог нормативного документу (СОУ 45.2-00018112-067:2011)

Вихідний бітум	Значення покращення адгезії	
	зі склом (A_{C1+}), %	зі щебенем ($A_{Щ1+}$), %
БНД1	63,0	66,7
БНД2	127,3	66,7

Таблиця 4.22

Досягнуте покращення адгезійних показників модифікованого бітуму відносно вихідного

Вихідний бітум	Значення покращення адгезії	
	зі склом (A_{C2+}), %	зі щебенем ($A_{Щ2+}$), %
БНД1, модифікований 1,0 % мас. КІМ	8,7	3,4
БНД2, модифікований 1,0 % мас. КІМ-М	66,7	10,0

Таблиця 4.23

Ефективність досліджуваних модифікаторів

Модифікатор	Ефективність відносно зчеплюваності	
	зі склом, % $\frac{A_{C2+} \cdot 100}{A_{C1+}}$	зі щебенем, % $\frac{A_{Щ2+} \cdot 100}{A_{Щ1+}}$
КІМ	13,8	5,1
КІМ-М	52,4	15,0
КІМ-К ¹	59,5	25,0
КІМ-Е ²	76,2	25,0

¹ Дані з табл. 4.7.

² Дані з табл. 4.14.

З отриманих результатів видно, що досягнуте покращення адгезійних показників модифікованого бітуму відносно вихідного є значно вищим у випадку використання як модифікатора КІМ-М (табл. 4.22). Це свідчить про ефективність введення в структуру кумарон-інденового модифікатора метакрилатних фрагментів. Проте ефективність досліджуваних додатків (табл. 4.23) є недостатньою для забезпечення вимог (СОУ 45.2-00018112-067:2011) щодо показників зчеплюваності з поверхнею мінерального матеріалу.

Підсумовуючи отримані результати модифікування дорожнього бітуму КІМ-М можна сказати, що метакрилатні фрагменти в структурі кумарон-інденового модифікатора позитивно вплинули на його адгезійні характеристики. Проте цього виявилось недостатньо для можливого промислового застосування КІМ-М як адгезійного додатку з позиції його витрати в процесі модифікування і, як наслідок, конкурування з використовуваними на даний час адгезивами.

Також слід зауважити, що найефективнішим кумарон-інденовим модифікатором з додатковими кисневмісними функційними групами, з позиції адгезійного впливу на дорожній бітум, виявився КІМ-Е (табл. 4.23).

4.4. Висновки до розділу

З вузької кумарон-інденової фракції 130-190 °С (ВКІФ4), використовуючи різнотипні ініціатори (2,2'-азобіс(2-метилпропіонітрил) (ДАК); пероксидний олігомер (ПО) – похідна епоксидної смоли ЕД-24), отримано кумарон-інденові модифікатори з додатковими кисневмісними функційними групами, зокрема, з карбоксильними й епоксидними групами, а також метакрилатними фрагментами.

Вивчено вплив основних чинників на процес одержання кумарон-інденових модифікаторів з додатковими кисневмісними функційними групами зокрема, кількості ініціатора в реакційній суміші, температури процесу і його тривалості.

Встановлено близькі до оптимальних умови одержання кумарон-інденового модифікатора з карбоксильними групами: кількість ініціатора в реакційній суміші – 0,46 % мас. на сировину; тривалість – 360 хв; температура – 80 °С.

Встановлено близькі до оптимальних умови одержання кумарон-інденового модифікатора з епоксидними групами: кількість ініціатора в реакційній суміші – 4,56 % мас. на сировину; тривалість – 360 хв; температура – 120 °С.

Встановлено близькі до оптимальних умови одержання кумарон-інденового модифікатора з метакрилатними фрагментами: кількість ініціатора в реакційній суміші – 0,46 % мас. на сировину; тривалість – 360 хв; температура – 80 °С.

ІЧ-спектроскопічними дослідженнями підтверджено структуру синтезованих кумарон-інденових модифікаторів з кисневмісними функційними групами, зокрема, присутність у їх молекулах карбоксильних груп, епоксидних груп чи метакрилатних фрагментів.

Встановлено характер впливу кумарон-інденових модифікаторів з кисневмісними функційними групами на характеристики дорожнього бітуму. У КІМ-К і КІМ-М, як і у звичайного кумарон-інденового модифікатора, спостерігається значний термопластичний модифікуючий ефект; у КІМ-М він виражений значно слабше. Зафіксовано позитивний вплив введення в структуру кумарон-інденового модифікатора додаткових кисневмісних функційних груп на адгезійні характеристики дорожнього бітуму. Всі вони (карбоксильні й епоксидні групи, а також метакрилатні фрагменти) забезпечили зменшення дозування модифікатора з 7,0 % мас (для КІМ) до 3,0-5,0 % мас. (для КІМ-К, КІМ-Е і КІМ-М). Якщо орієнтуватись на промислове впровадження КІМ-К, КІМ-Е чи КІМ-М як адгезійного модифікатора, то отримані 3,0-5,0 % мас. значно перевищують витрату промислових адгезійних додатків (залежно від типу – 0,1-2,0 % мас.).

На основі досягнутого покращення адгезійних показників модифікованого бітуму відносно вихідного визначено ефективність досліджуваних модифікаторів. Для КІМ-К вона становить 59,5 % для показника зчеплюваності зі склом і 25,0 % для показника зчеплюваності зі щебенем; для КІМ-Е вона

становить 76,2 % і 25,0 %, відповідно; для КІМ-М вона становить 52,4 % і 15,0 %, відповідно.

Ефективності жодного з досліджуваних додатків (КІМ-К, КІМ-Е і КІМ-М), у кількостях 1,0-2,0 % мас, недостатньо для забезпечення нормативних вимог до показників зчеплюваності з поверхнею мінерального матеріалу.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Bratychak, M., Astakhova, O., **Prysiashnyi, Y.**, Shved, M., Shyshchak, O., Namiesnik, J., & Plonska-Brzezinska, M. (2018). Obtaining of coumarone-indene resins based on light fraction of coal tar 3. Coumarone-indene resins with methacrylic fragments. *Chemistry & Chemical Technology*, 12(3), 379-385. <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.379>
2. Astakhova, O., Shved, M., Zubal, O., Shyshchak, O., **Prysiashnyi, Y.**, Bruździak, P., & Bratychak, M. (2019). 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. *Chemistry & Chemical Technology*, 13, 112-120. <https://doi.org/10.23939/chcht13.01.112>
3. **Prysiashnyi, Y.**, Grynysyn, O., Pyshyev, S., Korchak, B., Bratychak, M. (2023). Resins with oxygen-containing functional groups obtained from products of fossil fuels processing: a review of achievements. *Chemistry & Chemical Technology*, 17(3), 574-591. <https://doi.org/10.23939/chcht17.03.574>
4. **Присяжний, Ю. В.**, Швед, М. Є., Астахова, О. Т., & Дмитренко, Д. Р. (2019). Використання побічних продуктів коксування вугілля для одержання бітумів, модифікованих полімерами. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 2 (2), 97-101. <https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.097>
5. Швед, М.Є., **Присяжний, Ю.В.**, Астахова, О.Т., Колісник, А.Ю. (2019). Застосування інден-кумаронової фракції для отримання адгезійної добавки до нафтових дорожніх бітумів. *ВуглеХімічний журнал*, (4), 20-25. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2019-0-4-20-27>

6. Братичак М.М., Ріпак О.О., **Присяжний Ю.В.**, Пиш'єв С.В., Астахова О.Т., Шищак О.В. (2018). Спосіб одержання інден-кумаронової смоли з епоксидними групами (Патент України на корисну модель №125533). Національний університет «Львівська політехніка».

7. Братичак М. М., **Присяжний Ю. В.**, Швед М. Є., Астахова О. Т., Зубаль О. І., Шищак О. В. (2019). Спосіб одержання інден-кумаронової смоли з метакрилатними фрагментами (Патент України на корисну модель №133255). Національний університет «Львівська політехніка».

РОЗДІЛ 5. ОДЕРЖАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ КУМАРОН-ІНДЕНОВОГО МОДИФІКАТОРА З АЗОТОВМІСНОЮ ФУНКЦІЙНОЮ ГРУПОЮ

Як зазначалось, з метою покращення адгезійних властивостей кумарон-інденового модифікатора вивчався процес одержання КІМ з кисневмісними функційними групами (карбоксильними й епоксидними групами, а також метакрилатними фрагментами). Отримані результати показали, що їх введення в структуру КІМ позитивно впливає на адгезійні властивості модифікатора. Карбоксильні, епоксидні групи, а також метакрилатні фрагменти забезпечили зменшення дозування модифікатора з 7,0 % мас (для КІМ) до 3,0-5,0 % мас. (для КІМ-К, КІМ-Е і КІМ-М). Проте, якщо орієнтуватись на промислове впровадження КІМ-К, КІМ-Е чи КІМ-М як адгезійного модифікатора, то отримані 3,0-5,0 % мас. все ще значно перевищують витрату промислових адгезійних додатків, яка, залежно від типу додатку, становить 0,1-2,0 % мас. (AkzoNobel, 2013; Солодкий і Сідун, 2021).

Тому проблема покращення (інтенсифікації) адгезійних властивостей кумарон-інденового модифікатора залишилась актуальною.

В Україні для будівництва і ремонту автомобільних доріг переважно використовується кам'яний матеріал кислого типу (зі схильністю до від'ємного заряду поверхні). Тому можна припустити, що присутність в складі КІМ функційної групи основного типу могла би вирішити проблему неналежної зчеплюваності бітуму зі щебенем.

З огляду на це дана частина дисертаційної роботи присвячена вивченню процесу одержання кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою (КІМ-А), яка може проявляти лужні властивості. Оскільки сировинною базою для синтезу КІМ 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.

Дослідження щодо синтезу кумарон-інденових смол за участі карбазолу раніше у світі вже велися (**Neiser and Gottweis, 1969; Карлинський, 1966; Литвиненко і Носалевич, 1962**). Наприклад, вивчалась (ко)олігомеризація чистого індену й кумарон з карбазолом, а також суміші ненасичених сполук важкого бензолу з карбазолом. Було встановлено, що основною відмінністю звичайних кумарон-інденових смол від КІС з карбазолом є менша твердість останніх. Тому їх отримували, першочергово, як пластифікуючих компонентів спеціальних лаків, фарб, гумових сумішей тощо. На адгезійні властивості виробів за участі модифікованих карбазолом КІС увага зверталась менше, хоча, наприклад, було встановлено, що такі смоли покращують адгезію антикорозійних фарб до металу для покриття морських суден.

Як і у випадку синтезу КІМ-К, КІМ-Е й КІМ-М, ефективність зміни структури КІМ (введення в нього азотовмісної функційної групи) оцінювалась, першочергово, за впливом КІМ-А на адгезійні характеристики дорожнього бітуму в порівнянні зі звичайним КІМ.

5.1. Вибір умов одержання

Вивчаючи вплив фракційного складу сировини на процес синтезу кумарон-інденового модифікатора (п.п. 3.1.1), було встановлено, що з позиції оптимального співвідношення кількості отримуваного продукту до його характеристик (позитивного впливу на якість бітуму) синтез необхідно проводити із використанням сировини кумарон-інденового типу з відносно вузьким температурними межами википання. З огляду на це, для отримання КІМ з азотовмісною функційною групою використовували вузьку кумарон-інденову фракцію 140-190 °С (ВКІФ3), виділену з широкої кумарон-інденової фракції 123-201 °С (ШКІФ2). Характеристики ВКІФ3 і ШКІФ2 наведені в табл. 2.1-2.4.

Синтез КІМ-А, як і КІМ, здійснювали методом йонної (ко)олігомеризації ненасичених вуглеводнів, які входять до складу ВКІФ3 в присутності як каталізатора TiCl_4 . В попередніх дослідженнях (п.п. 3.2.1) було встановлено, що

саме тетраклорид титану є оптимальним каталізатором для одержання кумарон-інденового типу модифікаторів.

З поданої в п.п. 2.2.1 методики синтезу зрозуміло, що на кількість і характеристики цільового продукту, імовірно, мають значний вплив умови відділення непрореагованої сировини (розчинника) від (ко)олігомеризату. Крім того, першочергово, перед вивченням впливу чинників на процес необхідно було принципово встановити чи впливає позитивно введення азотовмісної функційної групи в структуру КІМ на його адгезійні властивості і, як наслідок, адгезійні властивості бітуму, модифікованого КІМ-А.

5.1.1. Встановлення ефекту від додавання карбазолу до сировини. Для перевірки/підтвердження гіпотези щодо позитивного ефекту від введення азотовмісної функційної групи в структуру КІМ, на стадії синтезу до вузької кумарон-інденової фракції (ВКІФЗ) додавали карбазол. Його характеристики наведені в табл. 2.5. Синтез КІМ-А здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1. Умови й чинники процесу синтезу, які були вибрані на основі попередніх досліджень і аналізу джерел інформації (**Mildenberg et al., 2008; Neiser and Gottweis, 1969**) наведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Умови і чинники процесу синтезу КІМ-А

Умова/чинник	Тип/значення
Сировина	ВКІФЗ
Каталізатор	TiCl ₄
Кількість каталізатора, % мас. на сировину	3,0
Кількість карбазолу ¹ , % мас.	20,0/6,8
Температура, °C	100
Тривалість ² , хв.	40

¹На смолоутворюючі компоненти (стирен, кумарон, інден) / на ВКІФЗ¹.

²Після закінчення синтезу, від отриманого продукту під вакуумом відганяли непрореаговану сировину: верхня температурна межа відгонки – 120 °C; надлишковий тиск – 25 мм.рт.ст..

Отримані результати щодо КІМ-А порівнювали з результатами щодо звичайного кумарон-інденового модифікатора, отриманого в оптимальних умовах (п.п. 3.3) але з використанням ВКІФЗ.

В табл. 5.2 наведено результати впливу карбазолу на кількість і характеристики отримуваного модифікатора.

Таблиця 5.2

Вплив карбазолу в сировині на вихід і температуру розм'якшення КІМ

Показник	Значення
KIM-A1	
Вихід смоли, % мас. на сировину ¹	47,9
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	27
KIM23	
Вихід смоли, % мас. на сировину ²	30,2
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	126

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

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

Як видно з табл. 5.2, вихід КІМ-А1 є значно більшим ніж вихід КІМ22, що свідчить про позитивний вплив карбазолу на ступінь (ко)олігомеризації стирену, кумарону та індену. Також дані, наведені в табл. 5.2, показують, що карбазол значно зменшує температуру розм'якшення смоли; імовірно, що в ході процесу він «обриває» (ко)олігомерний ланцюг.

Проте, як було сказано вище, визначальним фактором доцільності проведення даних досліджень є вплив отриманого додатку на якісні характеристики бітуму, першочергово, адгезійні. Тому далі КІМ-А здійснювали модифікування дорожнього нафтового бітуму. В табл. 5.3 і 5.4 наведено отримані результати.

Таблиця 5.3

Вплив карбазолу в сировині на термопластичні властивості КІМ-А

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст додатку у модифікованому бітумі ¹ , % мас.				
	0,0 ²	1,0	3,0	5,0	7,0
КІМ-А1					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	48	48	45	43	42
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	76	79	93	97	106
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	69	72	63	55	48
КІМ23					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	48	49	51	54	56
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	76	72	59	52	43
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	69	68	50	43	37

¹Умови змішування смоли з бітумом: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

²Чистий немодифікований бітум (БНДЗ, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Таблиця 5.4

Вплив карбазолу в сировині на адгезійні властивості КІМ-А

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст додатку у модифікованому бітумі ¹ , % мас.				
	0,0 ²	1,0	3,0	5,0	7,0
КІМ-А1					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	74	100	100	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	4,0	5,0	5,0	5,0

Продовження табл. 5.4

KIM23					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	48	63	83	97
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	3,0	4,0	5,0

¹Умови змішування смоли з бітумом: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

²Чистий немодифікований бітум (БНДЗ, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Оскільки $t_{\text{розм.}}$ KIM-A1 є меншою ніж $t_{\text{розм.}}$ вихідного бітуму, то дана смола виступає його «розріджувачем». Так, збільшення вмісту KIM-A1 в бітумі забезпечує постійне зменшення температури розм'якшення і збільшення пенетрації (табл. 5.3). Дуктильність модифікованого продукту проходить через максимум: до певної межі KIM-A1 покращує здатність бітуму до розтягнення, після чого його консистенція стає настільки «рідкою», що нитка бітуму обривається значно швидше, порівняно, навіть, з вихідним бітумом.

Загалом, порівнюючи модифікуючий ефект KIM-A1 і KIM23 (табл. 5.3) можна стверджувати, що кумарон-інденовому додатку традиційно притаманний термопластичний модифікуючий ефект (покращується $t_{\text{розм.}}$ з одночасним погіршенням пенетрації і дуктильності), а синтезований зразок кумарон-інден-карбазольного додатку (KIM-A1) за рахунок низької температури розм'якшення є швидше «розріджувачем» (пластифікатором) бітуму, ніж його модифікатором.

Щодо адгезійних властивостей KIM-A1, то з табл. 5.4 видно, що додавання до сировини синтезу карбазолу, в кінцевому результаті суттєво інтенсифікує здатність модифікованого бітуму зчеплюватись з поверхнею скла і щебеню порівняно з вихідним в'язучим. Так, KIM-A1 у кількості $\geq 3,0$ % мас. забезпечує максимальні значення показників адгезії. Звичайний кумарон-інденовий модифікатор (KIM23) забезпечує такий результат при його кількості у бітумі $\geq 7,0$ % мас.

Тому можна зробити висновок, що введення в структуру кумарон-інденового модифікатора азотовмісної функційної групи є доцільним. Остання суттєво покращує адгезійні властивості кумарон-інденового модифікатора і, як наслідок, модифікованого ним дорожнього бітуму. Пластифікуючий ефект КІМ-А в бітумі можна нівелювати збільшенням температури розм'якшення синтезованого додатку або зменшенням його дозування при модифікуванні бітуму зі збереженням позитивного адгезійного впливу на в'язучий.

На рис. 5.1 показана можливість отримання товарного модифікованого бітуму використовуючи КІМ-А1. Враховуючи, що метою досліджень є отримання кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою саме як адгезійного додатку, то характеристики модифікованого бітуму порівнювали з вимогами нормативних документів, які стосуються саме адгезивів, зокрема, (СОУ 45.2-00018112-067:2011; ДСТУ 4044:2001); марка БНД-А 70/100 (бітум, модифікований додатком адгезійним; значення зчеплюваності з поверхнею щебеню – не менше 5 балів; з поверхнею скла – $\geq 75\%$; пенетрація – від 71 до $100 \text{ м} \cdot 10^{-4}$; температура розм'якшення – $45-51^\circ\text{C}$).

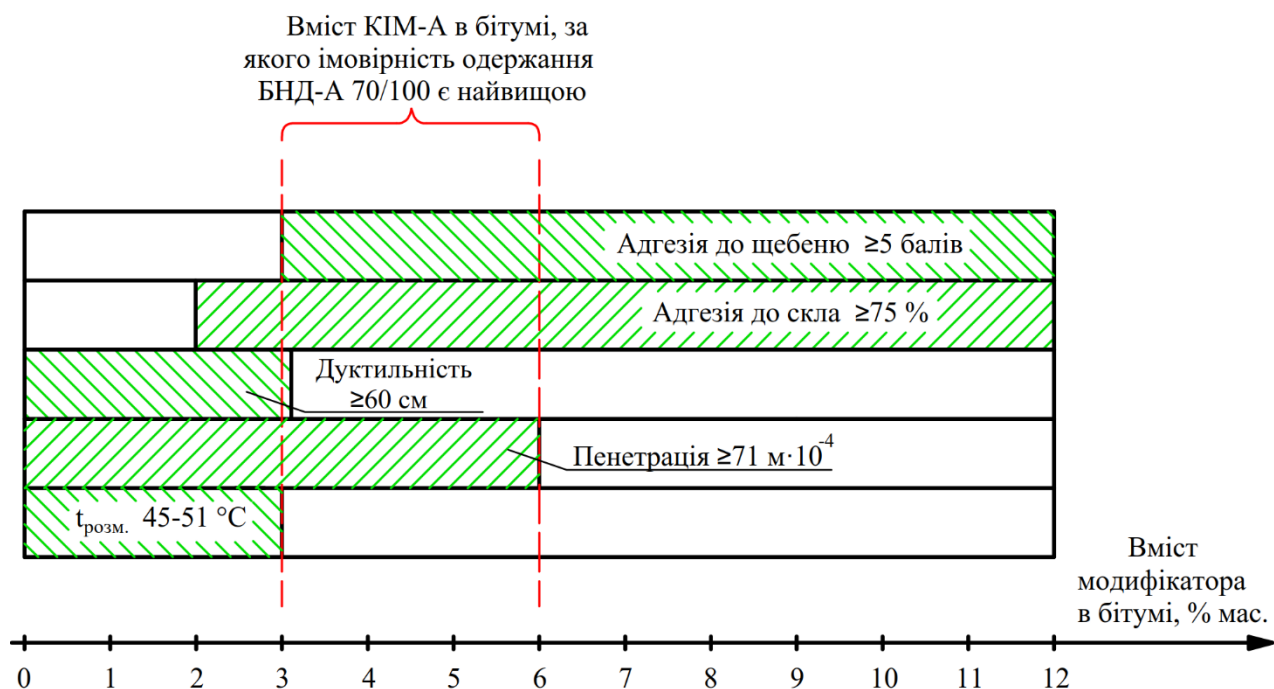


Рис. 5.1. Можливість отримання товарного модифікованого бітуму використовуючи КІМ-А1

(заштриховані області вказують на досягнення необхідного значення показника згідно вимог нормативного документа)

Як видно з рис. 5.1, використовуючи ВКІФЗ, за умов, наведених в табл. 5.1, отримати КІМ-А, і далі модифікований бітум, який би відповідав всім головним вимогам до якості щодо марки БНД-А 70/100 неможливо. Найбільш негативним аспектом є те, що необхідні значення показників адгезії досягаються при надто великому вмісті КІМ-А1 у бітумі (понад 2-3 % мас.). Якщо зменшити витрату досліджуваного модифікатора до рівня дозування промислових адгезійних додатків (0,1-2,0 % мас.), при збереженні його ефективності, то можливість застосування КІМ-А саме як адгезива виглядає цілком реальною. Тому подальші дослідження проводили саме у цьому напрямку.

5.1.2. Вибір умов відділення непрореагованої сировини від модифікатора. Вихід модифікатора і його температура розм'якшення значно залежать від глибини відділення непрореагованої сировини від (ко)олігомеризату, яка, своєю чергою, залежить від температури і тиску.

Для дослідження того, як впливає температура відгонки непрореагованої сировини від отриманого модифікатора на його вихід і характеристики синтезували кілька зразків КІМ-А, від яких при різних температурах відганяли розчинник.

Синтез КІМ-А здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1. Умови й чинники процесу синтезу наведені в табл. 5.5.

Таблиця 5.5

Умови і чинники процесу синтезу КІМ-А

Умова/чинник	Тип/значення
Сировина	ВКІФЗ
Каталізатор	TiCl ₄
Кількість каталізатора, % мас. на сировину	3,0
Кількість карбазолу ¹ , % мас.	20,0/6,8
Температура, °C	100

Продовження табл. 5.5

Тривалість ² , хв.	40
Верхня температурна межа відгонки непрореагованої сировини, °C	120
	150
	180
	200

¹На смолоутворюючі компоненти (стирен, кумарон, інден) / на ВКІФ3¹.

²Після закінчення синтезу, від отриманого продукту під вакуумом відганяли непрореаговану сировину; надлишковий тиск становив – 25 мм.рт.ст..

Щодо надлишкового тиску перегонки, то його значення для всіх експериментальних досліджень щодо синтезу КІМ-А, як і КІМ, було однаковим і становило 25 мм.рт.ст. Вибір надлишкового тиску обумовлений верхньою температурною межею википання сировини синтезу (ВКІФ1, ВКІФ2, ВКІФ3), а саме 190-210 °C. Так, вибрані 25 мм.рт.ст., незалежно від температури відгонки непрореагованої сировини (табл. 5.5), в повній мірі забезпечували відділення навіть найважчих компонентів сировини, що не вступили в (ко)олігомеризаційні процеси і характеризуються $t_{\text{кипіння}}$ близько 200 °C (див. табл. 5.6).

Таблиця 5.6

Обґрунтування вибору надлишкового тиску відгонки непрореагованої сировини

Вибраний надлишковий тиск відгонки непрореагованої сировини ($P_{\text{надл.}}$), мм.рт.ст.	Температура середовища за вибраного $P_{\text{надл.}}$ (температура відгонки), °C	Температура середовища в перерахунку на атмосферний тиск, °C (Топільницький, 2020)
25	120	222
25	150	259
25	180	301
25	200	319

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 $t_{\text{кипіння}} = 355\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для його відділення потрібно або збільшувати температуру відгонки, яка в перерахунку на атмосферний тиск має становити $>355\text{ }^{\circ}\text{C}$, або вводити в реакційне середовище таку кількість карбазолу, яка повністю вступатиме в хімічні перетворення із максимально позитивним впливом на характеристики отриманого КІМ-А. Перший варіант (коли $t_{\text{відгонки}}$ в перерахунку на атмосферний тиск становитиме $>355\text{ }^{\circ}\text{C}$), 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.

Слід зауважити, що під «непрореагованою сировиною» розуміємо не тільки залишки сировини, що не вступили в реакційні процеси (ко)олігомеризації, а й продукти хімічних перетворень, які не можна класифікувати як (ко)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 від можливого промислового впровадження розроблюваної технології його можна було б використовувати як сировину для одержання пластифікаторів дорожніх нафтових бітумів.

На рис. 5.2, 5.3 наведено результати впливу температура відгонки непрореагованої сировини від модифікатора на його кількість і характеристики.

Як видно з рис. 5.2 і 5.3, 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 $t_{\text{відгонки}} \geq 180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Очевидно, що за цих умов відганяються усі можливі леткі речовини.

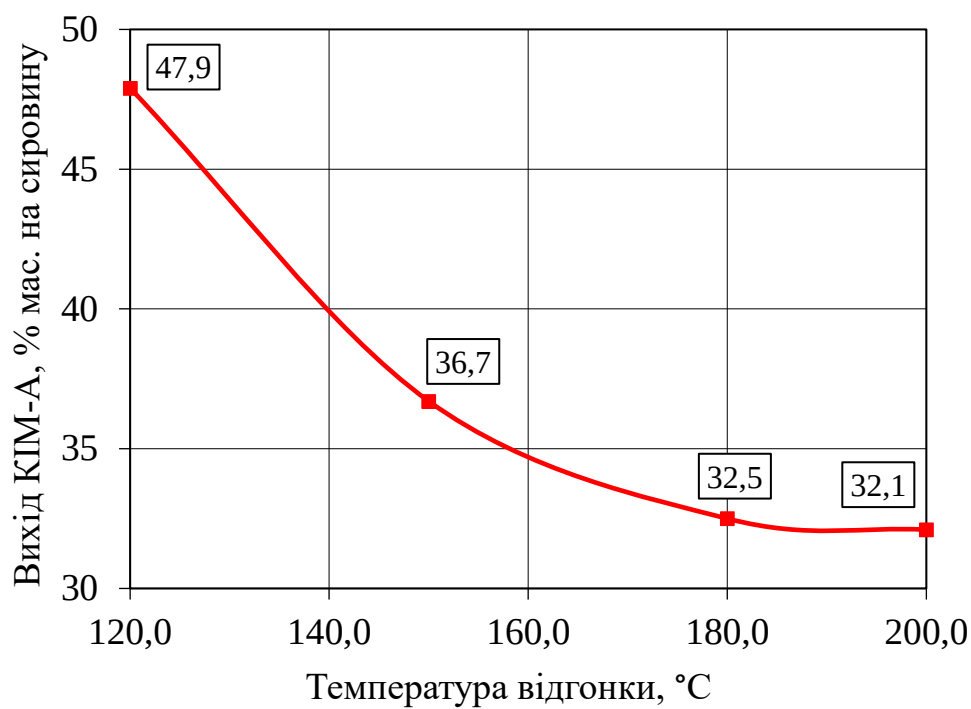


Рис. 5.2. Залежність виходу КІМ-А від температури відгонки непрореагованої сировини

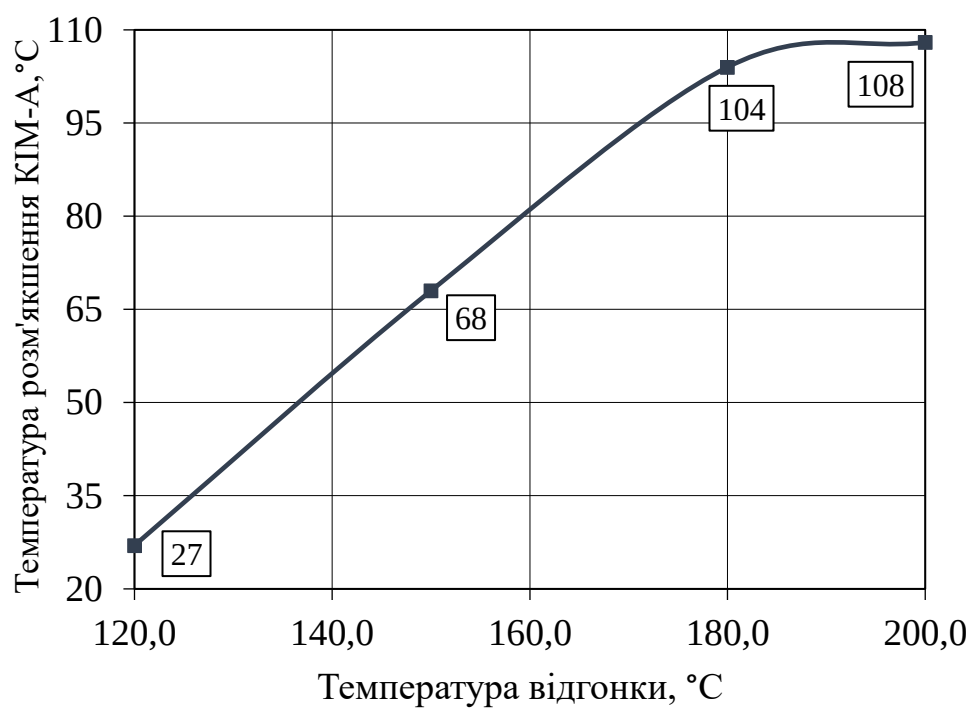


Рис. 5.3. Залежність температури розм'якшення КІМ-А від температури відгонки непрореагованої сировини

Можна вважати, що при температурі відгонки близько 150 °С непрореагована сировина відділяється від смоли в повній мірі, оскільки вихід КІМ-А (36,7 % мас.) є співрозмірним з вмістом стирену, індену, кумарону і карбазолу у сировині (38,0 % мас.). При зменшенні $t_{\text{відгонки}}$ у смолі залишається частина вихідної сировини та низькомолекулярних продуктів; а при її збільшенні, очевидно, починаються процеси крекінгу утворених (ко)оліголімерів, що призводить до утворення певної кількості газоподібних продуктів і, відповідно, зменшення виходу модифікатора. Тому оптимальною температурою відгонки розчинника, з огляду на кількість утворюваної смоли, можна вважати значення близько 150 °С.

З іншого боку для досягнення максимальної температури розм'якшення КІМ-А відгонку доцільно здійснювати при температурах > 150 °С. Чим більша $t_{\text{розм. смоли}}$, тим більша $t_{\text{розм. модифікованого нею бітуму}}$. При цьому, незрозуміло як це вплине на його адгезійні властивості, які є визначальними для КІМ-А. Тому оптимальна температура відгонки непрореагованої сировини, першочергово, повинна визначатись максимально позитивним впливом КІМ-А на адгезійні характеристики бітуму.

Отриманими зразками КІМ-А здійснювали модифікування дорожнього нафтового бітуму. Оскільки попередні результати модифікування (п.п. 5.1.1) показали, що 3,0 і більше % мас. КІМ-А1 у бітумі забезпечують максимальні значення показників адгезії, то надалі було прийнято рішення зменшити дозування КІМ-А в процесі модифікування до 0,5-3,0 % мас. В табл. 5.7 і 5.8 наведено отримані результати.

Аналіз даних наведених в табл. 5.7 свідчить про те, що КІМ-А, отриманий за температури відгонки 150 °С і більше (зразки КІМ-А2, КІМ-А3 і КІМ-А4), однаково впливають на термопластичні властивості модифікованого ними бітуму, а саме: збільшують його температуру розм'якшення; помірно зменшують пенетрацію і дуктильність.

Таблиця 5.7

Вплив температури відгонки непрореагованої сировини на термопластичні властивості КІМ-А

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст КІМ-А у модифікованому бітумі ¹ , % мас.				
	0,0 ²	0,5	1,0	2,0	3,0
КІМ-А1 ($t_{\text{відгонки}} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, $^{\circ}\text{C}$	48	47	47	46	45
Пенетрація за температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	76	74	78	83	91
Дуктильність за температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	69	68	70	69	61
КІМ-А2 ($t_{\text{відгонки}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)					
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
КІМ-А3 ($t_{\text{відгонки}} = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, $^{\circ}\text{C}$	48	48	49	51	51
Пенетрація за температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	76	72	70	66	53
Дуктильність за температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	69	67	65	60	49
КІМ-А4 ($t_{\text{відгонки}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, $^{\circ}\text{C}$	48	49	49	51	53
Пенетрація за температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	76	72	69	65	51
Дуктильність за температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	69	67	63	57	47

¹Умови змішування смоли з бітумом: температура – $180\text{ }^{\circ}\text{C}$; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

²Чистий немодифікований бітум (БНДЗ, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Таблиця 5.8

Вплив температури відгонки непрореагованої сировини на адгезійні властивості КІМ-А

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст КІМ-А у модифікованому бітумі ¹ , % мас.				
	0,0 ²	0,5	1,0	2,0	3,0
КІМ-А1 ($t_{\text{відгонки}} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	62	72	90	98
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,0	3,5	4,5	5,0
КІМ-А2 ($t_{\text{відгонки}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)					
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
КІМ-А3 ($t_{\text{відгонки}} = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	39	50	54	62
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	3,0	3,5	4,0
КІМ-А4 ($t_{\text{відгонки}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	38	45	55	59
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	2,5	3,0	3,5

¹Умови змішування смоли з бітумом: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

²Чистий немодифікований бітум (БНДЗ, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Цікавою є зміна адгезійних властивостей бітуму після його модифікування отриманими КІМ-А (табл. 5.8). Зразки КІМ-А1 і КІМ-А2 суттєво позитивно впливають на здатність в'язучого зчіплюватись з поверхнею мінерального матеріалу. При цьому КІМ-А2 забезпечив максимальні значення показників адгезії при його кількості у бітумі на рівні $\geq 2,0$ % мас. Для КІМ-А1 витрата становить $\geq 3,0$ % мас.

Інші два додатки (зразок КІМ-А3 і КІМ-А4), які були отримані за температури відгонки 180 °С і більше, дуже слабо покращили адгезійні характеристики бітуму (табл. 5.8). Це, імовірно, є наслідком термічних перетворень функційних груп смоли за температур відгонки ≥ 180 °С, які, власне, і є «носіями» високої адгезії.

Як було сказано вище оптимальна температура відгонки непрореагованої сировини, першочергово, повинна визначатись максимально позитивним впливом КІМ-А на адгезійні характеристики бітуму. З огляду на це і на основі вище проведеного аналізу отриманих експериментальних даних $t_{\text{відгонки}}^{\text{оптим.}}$ становить 150 °С. Це значення одночасно забезпечує достатньо високий і вихід додатку, і його характеристики (адгезійні).

На рис. 5.4 показана можливість отримання товарного модифікованого бітуму (марки БНД-А 70/100 згідно (СОУ 45.2-00018112-067:2011)) використовуючи КІМ-А2, синтезованого при температурі відгонки непрореагованої сировини 150 °С.

Як видно з рис. 5.4 модифікуючий ефект від додавання КІМ-А2 до бітуму аналогічний до результатів модифікування, наведених на рис. 5.1 (використовували зразок КІМ-А1). При цьому, як було сказано вище, КІМ-А2 забезпечив максимальні значення показників адгезії при його кількості у бітумі на рівні $\geq 2,0$ % мас. Для КІМ-А1 витрата становила $\geq 3,0$ % мас. (рис. 5.1). Все це свідчить про правильність вибраного напрямку експериментальних досліджень. Далі вивчали вплив чинників на процес синтезу КІМ-А.

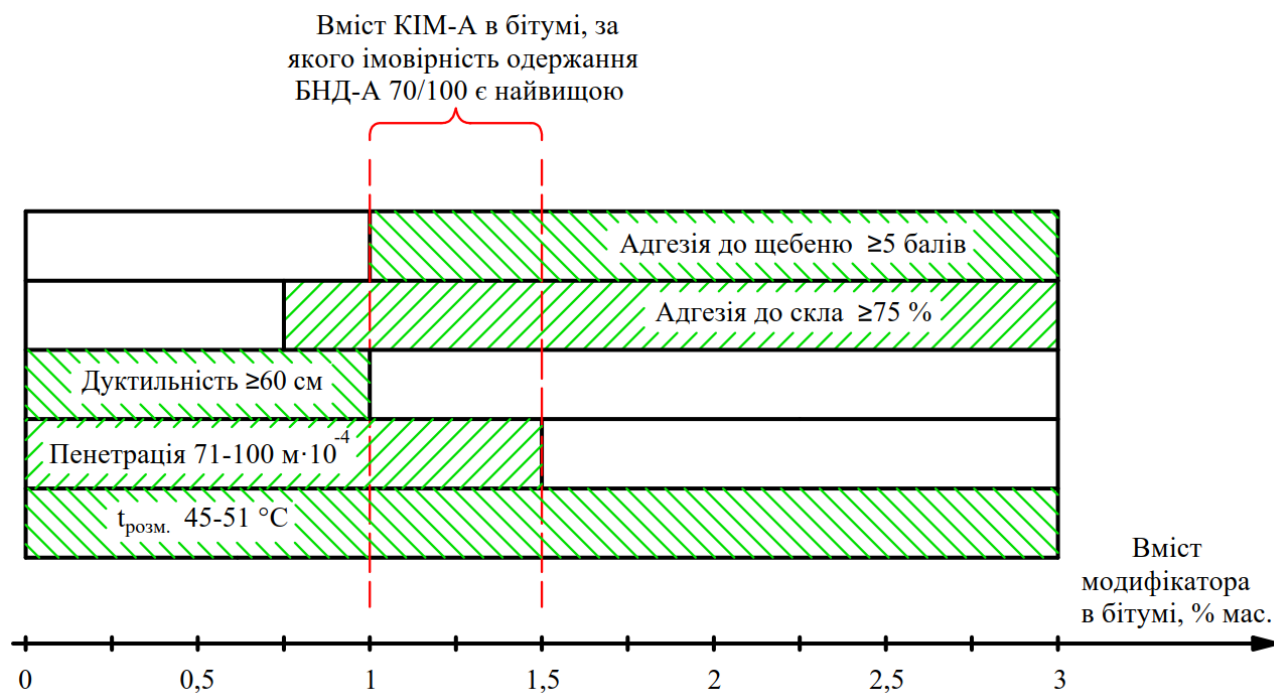


Рис. 5.4. Можливість отримання товарного модифікованого бітуму використовуючи КІМ-А2, синтезованого при температурі відгонки непрореагованої сировини 150 °C
(заштриховані області вказують на досягнення необхідного значення показника згідно вимог нормативного документа)

5.2. Вплив чинників на процес синтезу

Змінними чинниками, які впливають на процес одержання кумаронінденового модифікатора з азотовмісною функційною групою, зокрема, визначають глибину (ступінь) перетворення сировини, кількість та характеристики цільового продукту, енергетичні й матеріальні витрати тощо, є:

- кількість карбазолу в сировині;
- кількість каталізатора в реакційному середовищі;
- температура;
- тривалість.

Виходячи зі сказаного, у цьому підрозділі розглядається вплив зазначених чинників на процес синтезу КІМ-А за незмінних умов, визначених у п.п 5.1 (табл. 5.9).

Таблиця 5.9

Незмінні умови синтезу КІМ-А

Умова	Тип/значення
Сировина ¹	ВКІФЗ
Каталізатор	TiCl ₄
Верхня температурна межа відгонки ² непрореагованої сировини, °C	150

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

²Відгонку здійснювали під вакуумом; надлишковий тиск становив – 25 мм.рт.ст..

5.2.1. Вплив кількості карбазолу. Вивчаючи вплив кількості карбазолу в сировині на кількість і характеристики КІМ-А змінювали масове співвідношення карбазол : ВКІФЗ. Значення інших чинників були незмінні (табл. 5.10). Синтез кумарон-інденового модифікатора з азотовмісними функційними групами здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1.

Таблиця 5.10

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу КІМ-А

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

На рис. 5.5, 5.6 наведено результати вивчення впливу кількості карбазолу в сировині на кількість і характеристики КІМ-А.

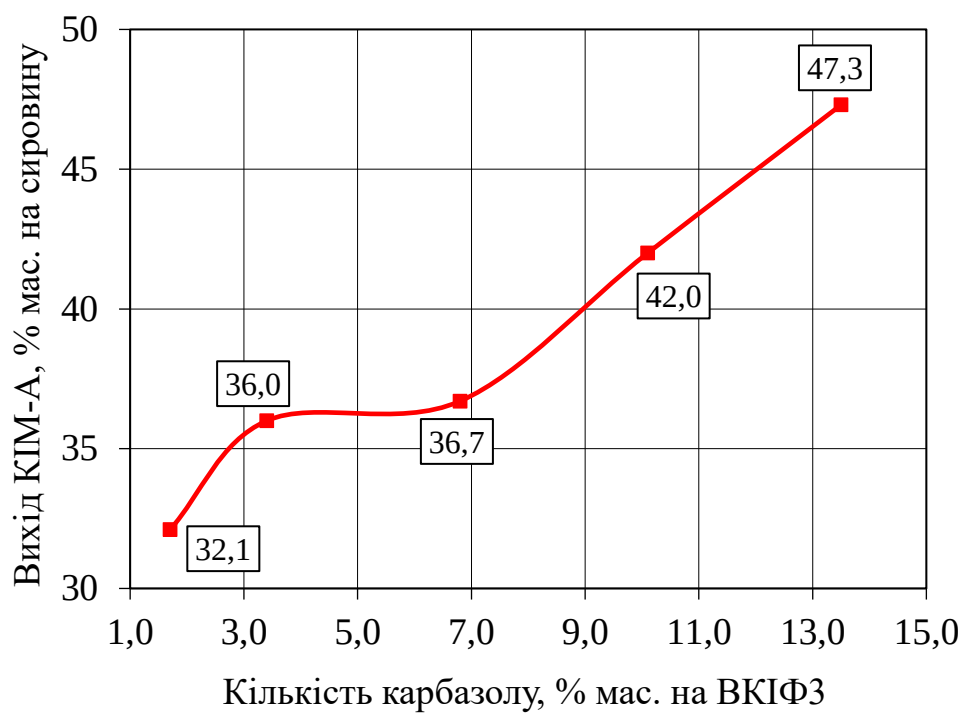


Рис. 5.5. Залежність виходу КІМ-А від кількості карбазолу в сировині

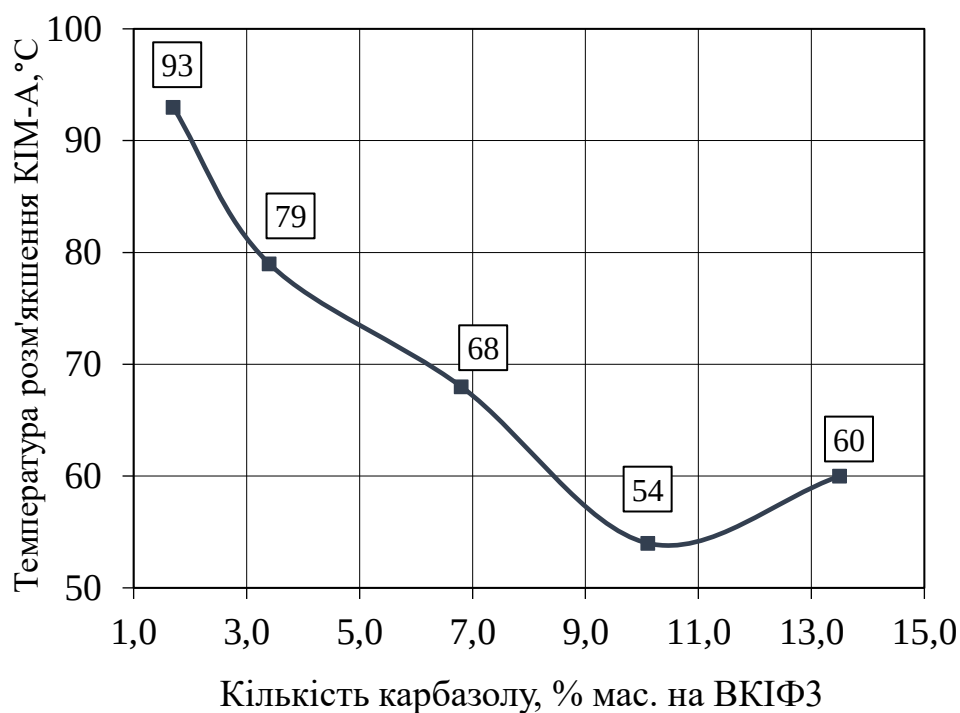


Рис. 5.6. Залежність температури розм'якшення КІМ-А від кількості карбазолу в сировині

Як видно з результатів, представлених на рис. 5.5, збільшення вмісту карбазолу в реакційній суміші призводить до зростання виходу КІМ-А. Це свідчить про здатність карбазолу інтенсифікувати процеси (ко)олігомеризації та підвищувати їх ступінь. Водночас, при концентрації карбазолу понад 6,8 мас.% на ВКІФЗ спостерігається його «надлишок». Зокрема, на рис. 5.7 продемонстровано зображення реакційної суміші одразу після завершення (ко)олігомеризації (при вмісті карбазолу 10,1 та 13,5 мас.% на ВКІФЗ), в якій можна бачити світлі включення – імовірно, надлишок карбазолу, що не прореагував.

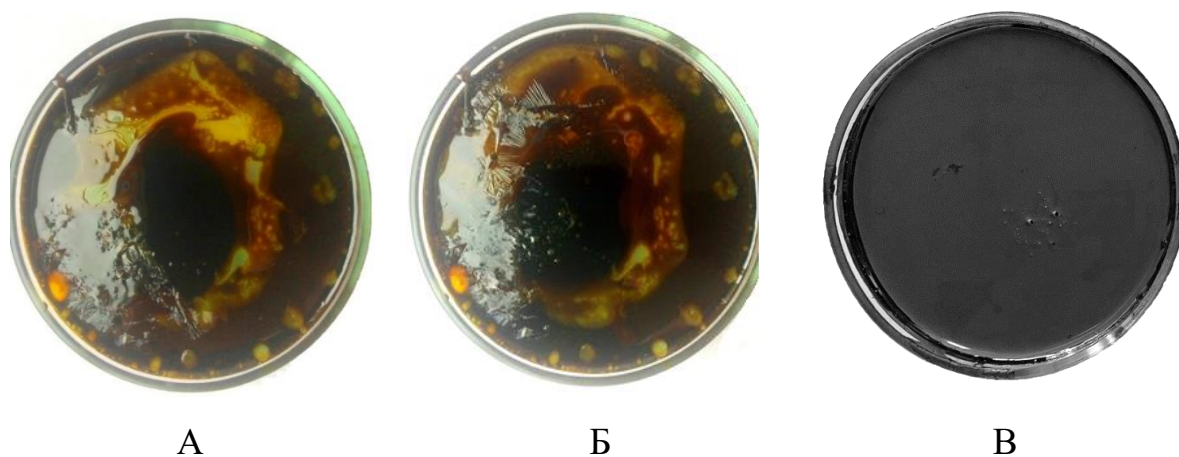


Рис. 5.7. Реакційна суміш після закінчення процесу (ко)олігомеризації
 ((ко)олігомеризат + непрореагована сировина + надлишок карбазолу (варіант А і Б))
 А - кількість карбазолу – 10,1 % мас. на ВКІФЗ
 Б - кількість карбазолу – 13,5 % мас. на ВКІФЗ
 В - кількість карбазолу – 1,7 % мас. на ВКІФЗ

У подальшому, при відділенні непрореагованої сировини від (ко)олігомеризату, надлишок карбазолу переходив у смолу, що призводило до збільшення її маси. Отриманий продукт являв собою суміш (ко)олігомерів та карбазолу, а не чистий КІМ-А. Негативний вплив надлишкового карбазолу підтверджується аномально низькими значеннями температури розм'якшення (54 та 60 °С) у порівнянні з іншими зразками (рис. 5.6). При цьому, збільшення вмісту карбазолу від 1,7 до 6,8 % мас. на ВКІФЗ зменшує $t_{\text{розм.}}$ КІМ-А.

Можна вважати, що оптимальною кількістю карбазолу відносно сировини процесу, з огляду на вихід КІМ-А і максимальне значення його $t_{\text{розм.}}$, є 3,4-6,8 % мас. на ВКІФЗ (10-20 % мас. на смолоутворюючі компоненти).

Далі отриманими зразками КІМ-А здійснювали модифікування дорожнього нафтового бітуму (табл. 5.11 і 5.12). Зразки КІМ-А7 і КІМ-А8, отримані при кількості карбазолу в сировині на рівні 10,1 і 13,5 % мас. на ВКІФЗ, не використовували, оскільки вони були сумішшю чистої кумарон-інден-карбазольної смоли з непрореагованим карбазолом.

Після встановлення того, що максимально позитивно КІМ-А впливає на адгезію дорожнього бітуму, дослідження було вирішено проводити з бітумом, який характеризується якомога гіршим зчепленням з мінеральним матеріалом, а саме з дорожнім нафтовим бітумом марки БНД 70/100, зразок БНД4 (п.п. 2.1.3). Зчеплюваність із поверхнею скла БНД4 (39 %) < БНД3 (44 %).

Таблиця 5.11

Вплив кількості карбазолу в сировині на термопластичні властивості КІМ-А

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст КІМ-А у модифікованому бітумі ¹ , % мас.				
	0,0 ³	0,5	1,0	2,0	3,0
КІМ-А5 (кількість карбазолу – 5,0/1,7 ²)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	47	48	49	51
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	68	65	59	53
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	87	82	78	72
КІМ-А6 (кількість карбазолу – 10,0/3,4 ²)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	48	48	49
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	69	67	63	56
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	86	83	81	73
КІМ-А2 (кількість карбазолу – 20,0/6,8 ²)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	47	48	49

Продовження табл. 5.11

Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	71	71	70	65	59
Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	91	89	87	82	75

¹Умови змішування смоли з бітумом: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

²На смолоутворюючі компоненти (стирен, кумарон, інден) / на ВКІФЗ.

³Чистий немодифікований бітум (БНД4, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Таблиця 5.12

Вплив кількості карбазолу в сировині на адгезійні властивості КІМ-А

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст КІМ-А у модифікованому бітумі ¹ , % мас.				
	0,0 ³	0,5	1,0	2,0	3,0
КІМ-А5 (кількість карбазолу – 5,0/1,7 ²)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	42	48	56	71
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	3,0	3,0	4,0
КІМ-А6 (кількість карбазолу – 10,0/3,4 ²)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	49	64	72	89
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
КІМ-А2 (кількість карбазолу – 20,0/6,8 ²)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	58	86	96	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,5	4,5	5,0	5,0

¹Умови змішування смоли з бітумом: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

²На смолоутворюючі компоненти (стирен, кумарон, інден) / на ВКІФЗ.

³Чистий немодифікований бітум (БНД4, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Аналізуючи дані, наведені в табл. 5.11 і 5.12, бачимо, що збільшення кількості карбазолу у сировині в кінцевому результаті цілком по різному впливає на термопластичні і адгезійні властивості бітуму, модифікованого отриманими зразками КІМ-А. Так, найбільш позитивний вплив на термічну стабільність модифікованого в'язучого має КІМ-А5, для синтезу якого використовувалась найменша кількість карбазолу (5,0/1,7 % мас.) (табл. 5.11). Зокрема, в даному випадку досягається найбільше підвищення $t_{розм.}$. В усіх випадках модифікування дещо зменшуються значення пенетрації та дуктильності, що вказує на незначне погіршення пластичних властивостей.

Щодо адгезійних властивостей бітуму, то збільшення кількості КІМ-А в ньому (незалежно від витрати карбазолу для його одержання) підсилює адгезійний позитивний ефект модифікування (табл. 5.12). Проте істотне покращення спостерігається при модифікуванні бітуму зразками КІМ-А6 і КІМ-А2 (кількість карбазолу – 10,0/3,4 і 20,0/6,8 % мас. відповідно). Останній (КІМ-А2) найбільш позитивно вплинув на адгезію досліджуваного бітуму як до скла, так і до щебеню.

Отже, з урахуванням кількості та властивостей модифікатора, зокрема його здатності покращувати передусім адгезійні характеристики дорожнього бітуму, оптимальний вміст карбазолу в сировині становить 10,0–20,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти ВКІФ3, що відповідає 3,4–6,8 % мас. від загальної маси ВКІФ3. Відповідно, рекомендоване співвідношення карбазолу до смолоутворюючих компонентів має бути в межах 1:5 – 1:10. Для проведення подальших експериментів було обрано верхню межу цього діапазону — 20,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти, або 6,8 % мас. на ВКІФ3.

На рис. 5.8 показана можливість отримання товарного модифікованого бітуму (марки БНД-А 70/100 згідно (СОУ 45.2-00018112-067:2011)) використовуючи в'язучий БНД4 і додаток КІМ-А2, синтезований при кількості карбазолу в сировині 20,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти ВКІФ3 (6,8 % мас. на ВКІФ3).

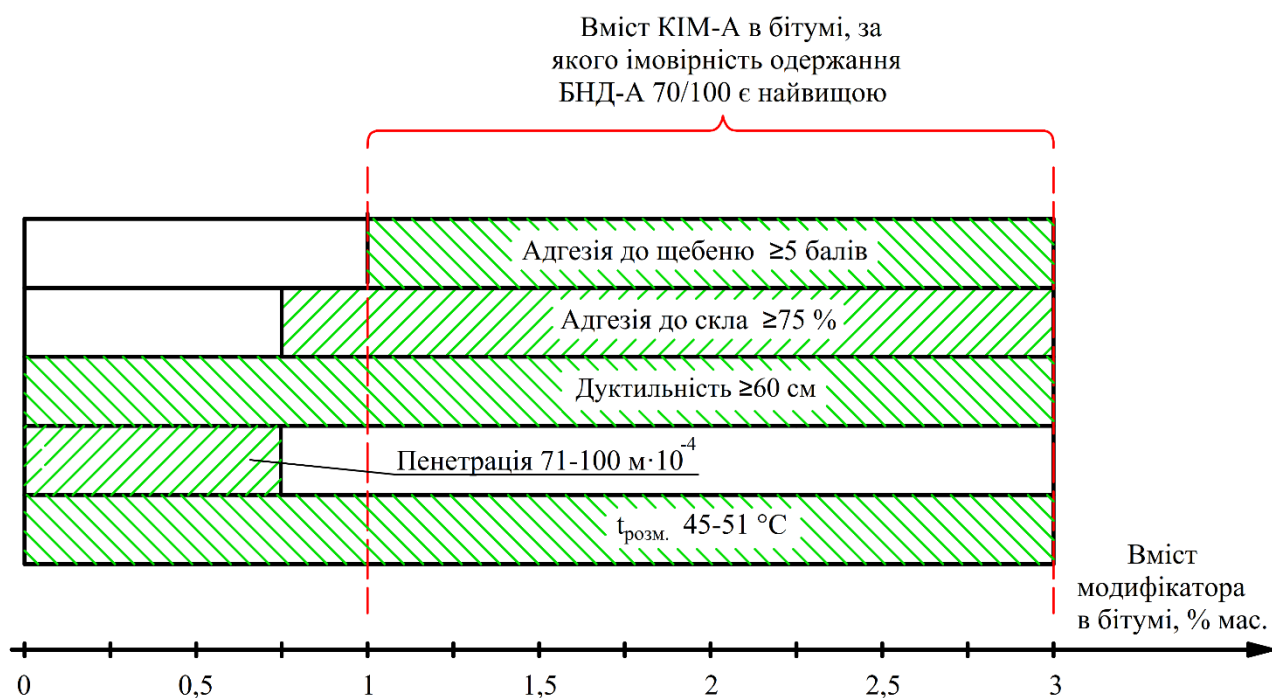


Рис. 5.8. Можливість отримання товарного модифікованого бітуму використовуючи КІМ-А2, синтезованого при кількості карбазолу в сировині 6,8 % мас. на ВКІФЗ

(заштриховані області вказують на досягнення необхідного значення показника згідно вимог нормативного документа)

Як видно з рис. 5.8 КІМ-А2 забезпечив необхідні значення показників адгезії при його кількості у бітумі $\geq 0,75-1,0$ % мас. Зміна дуктильності і температури розм'якшення знаходиться в допустимих межах для всіх модифікованих зразків бітуму. Пенетрація зменшується нижче допустимої межі при витраті КІМ-А2 понад 0,75 % мас.

5.2.2. Вплив кількості каталізатора. Вивчаючи вплив кількості каталізатора в реакційному середовищі на кількість і характеристики КІМ-А, змінювали масове співвідношення сировина : каталізатор (ВКІФЗ+карбазол : TiCl_4). Значення інших чинників були фіксовані (табл. 5.13). Синтез кумарон-інденового модифікатора з азотовмісними функційними групами здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1.

На рис. 5.9, 5.10 наведено результати вивчення впливу кількості каталізатора в реакційному середовищі на кількість і характеристики КІМ-А.

Таблиця 5.13

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу КІМ-А

Чинник	Значення
Кількість карбазолу, % мас. на смолоутворюючі компоненти / на ВКІФЗ	20,0/6,8
Температура, °C	100
Тривалість, хв.	40,0

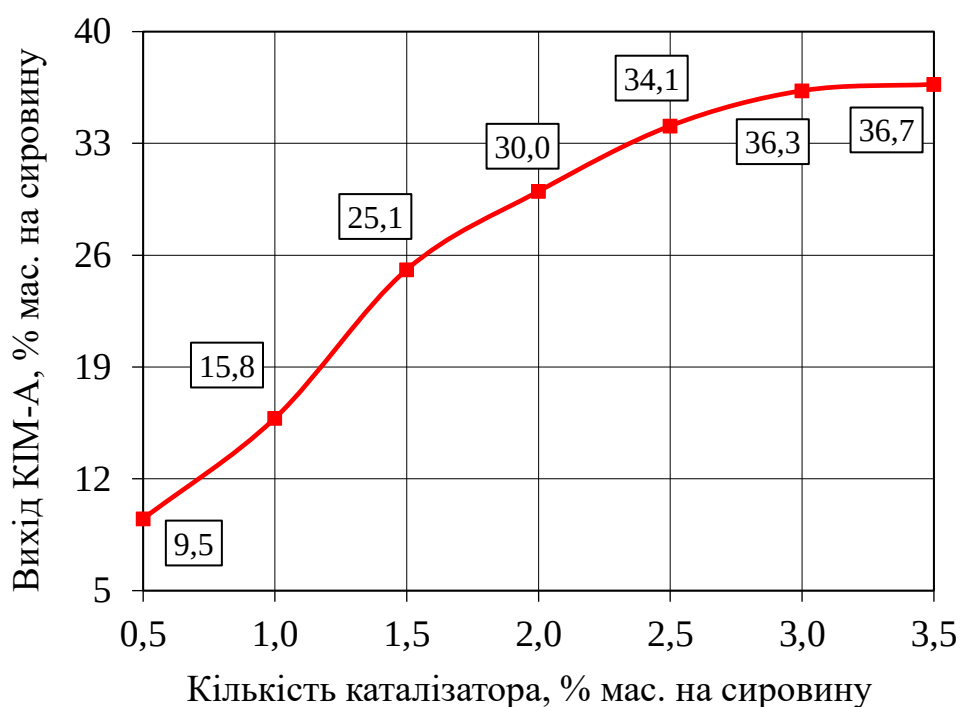


Рис. 5.9. Залежність виходу КІМ-А від кількості каталізатора

Аналіз даних, поданих на рис. 5.9, свідчить про те, що збільшення концентрації каталізатора у реакційному середовищі сприяє зростанню виходу модифікатора. Зокрема, при підвищенні вмісту TiCl_4 у реакційній суміші в межах 0,5–2,5 % мас. спостерігається інтенсивне зростання виходу КІМ-А. Далі збільшення виходу модифікатора поступово сповільнюється.

Значення температури розм'якшення КІМ-А проходить через мінімум (рис. 5.10). Імовірно, це пояснюється тим, що при невеликій кількості каталізатора (0,5 % мас. на ВКІФЗ + карбазол) його дія поширюється, першочергово, на інден, якого в сировині є найбільше серед всіх реакційно

здатних компонентів і який найшвидше вступає в олігомеризаційні процеси (Ionova et al., 2009; Mildenberg et al., 2008; Neiser and Gottweis, 1969). Тому отриманий модифікатор в більшій мірі є інденовим, а не кумарон-інден-карбазольним. При збільшенні кількості каталізатора $>0,5$ % мас. зростає кількість активних центрів і починають інтенсивно відбуватись процеси (ко)олігомеризації інших реакційноздатних сполук: кумарону, стирену, карбазолу. Як наслідок, утворюються продукти меншої молекулярної маси з меншою $t_{розм.}$ (рис. 5.10). Далі, при збільшенні кількості $TiCl_4$ у реакційній суміші понад 2,0 % мас. спостерігається зростання температури розм'якшення, при незначному збільшенні виходу смоли (рис. 5.9, 5.10). Це, імовірно, можна пояснити тим, що початково утворені (ко)олігомери об'єднуються між собою, утворюючи продукти більшої молекулярної маси з вищою температурою розм'якшення.

Таким чином можна зробити висновок, що для використовуваної сировини (ВКІФЗ і карбазол) 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 (ко)олігомеризаційні процеси.

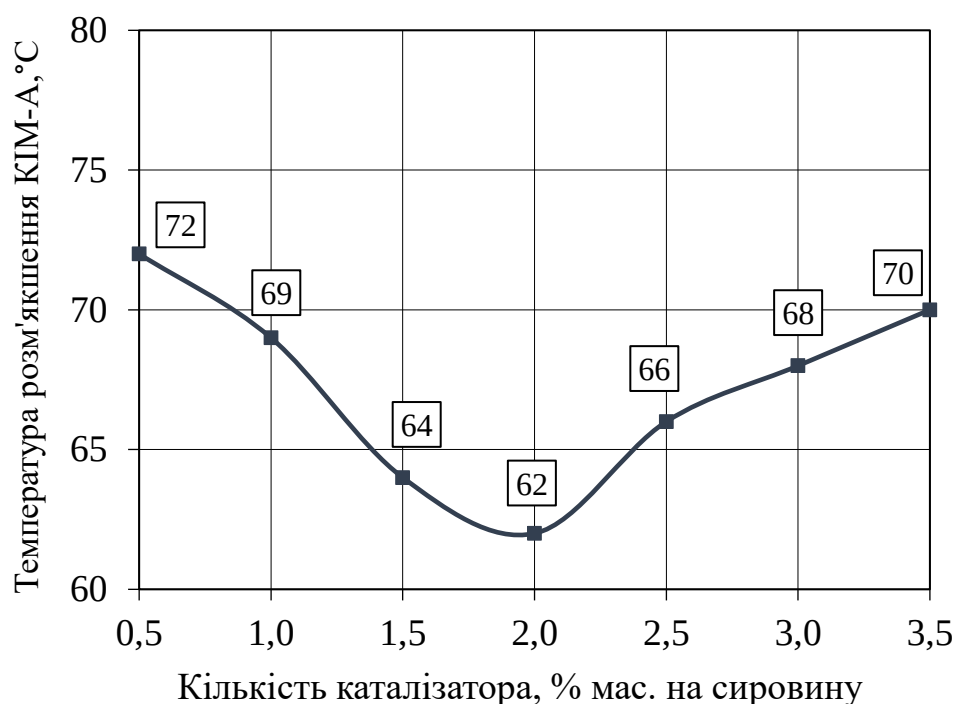


Рис. 5.10. Залежність температури розм'якшення КІМ-А від кількості каталізатора

Далі отриманими зразками КІМ-А здійснювали модифікування дорожнього нафтового бітуму (табл. 5.14 і 5.15).

Таблиця 5.14

Вплив кількості каталізатора в реакційному середовищі на термoplastичні властивості КІМ-А

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст КІМ-А у модифікованому бітумі ¹ , % мас.				
	0,0 ²	0,5	1,0	2,0	3,0
КІМ-А9 (кількість каталізатора – 0,5 ³)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	47	49	49
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	70	66	64	57
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	87	84	82	74
КІМ-А10 (кількість каталізатора – 1,0 ³)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	47	48	49
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	70	67	65	58
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	89	86	82	74
КІМ-А11 (кількість каталізатора – 1,5 ³)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	47	47	48
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	70	70	68	65
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	90	88	86	82
КІМ-А12 (кількість каталізатора – 2,0 ³)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	48	48
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	70	70	68	66
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	90	88	86	83
КІМ-А13 (кількість каталізатора – 2,5 ³)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	48	44
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	70	70	66	63
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	90	88	84	79

Продовження табл. 5.14

KIM-A2 (кількість каталізатора – 3,0 ³)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	46	46	47	48	49
Пенетрація за температури 25 °C, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	71	70	65	59
Дуктильність за температури 25 °C, м·10 ⁻² (см)	91	89	87	82	75
KIM-A14 (кількість каталізатора – 3,5 ³)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	46	46	47	49	49
Пенетрація за температури 25 °C, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	70	68	64	56
Дуктильність за температури 25 °C, м·10 ⁻² (см)	91	89	85	82	74

¹Умови змішування смоли з бітумом: температура – 180 °C; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

²Чистий немодифікований бітум (БНД4, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

³На сировину (ВКІФЗ + карбазол).

Таблиця 5.15

Вплив кількості каталізатора в реакційному середовищі на адгезійні властивості KIM-A

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст KIM-A у модифікованому бітумі ¹ , % мас.				
	0,0 ²	0,5	1,0	2,0	3,0
KIM-A9 (кількість каталізатора – 0,5 ³)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	41	46	51	62
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	2,5	3,0	3,5
KIM-A10 (кількість каталізатора – 1,0 ³)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	43	52	61	73
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	3,0	3,0	4,0

Продовження табл. 5.15

KIM-A11 (кількість каталізатора – 1,5 ³)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	42	56	67	80
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	3,0	3,5	4,0
KIM-A12 (кількість каталізатора – 2,0 ³)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	51	74	81	94
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	3,5	4,0	5,0
KIM-A13 (кількість каталізатора – 2,5 ³)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	56	85	93	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,0	5,0	4,5	5,0
KIM-A2 (кількість каталізатора – 3,0 ³)					
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
KIM-A14 (кількість каталізатора – 3,5 ³)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	62	88	95	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,5	4,5	5,0	5,0

¹Умови змішування смоли з бітумом: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

²Чистий немодифікований бітум (БНД4, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

³На сировину (ВКІФ3 + карбазол).

Аналізуючи дані, наведені на рис. 5.10 і табл. 5.14, можна стверджувати, що межа переходу модифікованого бітуму у пластично-рідкий стан змінюється так, як і для отриманих зразків КІМ-А. Так, температура розм'якшення і в'язучого, і КІМ-А2, КІМ-А9-КІМ-А14 проходить через мінімум. Оскільки твердість синтезованих зразків КІМ-А є більшою, ніж твердість вихідного бітуму, то пластичність модифікованого в'язучого погіршується. Спостерігається зменшення значення показників дуктильності і пенетрації. Це виражається все більше при зростанні співвідношення КІМ-А:бітум.

Як видно з табл. 5.15 збільшення кількості каталізатора покращує адгезію кумарон-інден-карбазольного модифікатора і, як наслідок, бітуму, модифікованого ним. При цьому, при кількості каталізатора в реакційному середовищі понад 2,5 % мас. (зразок КІМ-А13, КІМ-А2, КІМ-А14) зростання адгезії модифікованого бітуму суттєво сповільнюється.

На основі отриманих результатів (табл. 5.14, 5.14) можна зробити висновок, що оптимальною кількістю каталізатора в реакційному середовищі є значення в проміжку 2,5-3,0 % мас. на ВКІФЗ + карбазол. Подальше збільшення кількості $TiCl_4$ є недоцільним, оскільки якість модифікованого бітуму змінюється несуттєво. Далі для досліджень було прийнято значення 3,0 % мас.

Можливість отримання товарного модифікованого бітуму (марки БНД-А 70/100 згідно (СОУ 45.2-00018112-067:2011)) використовуючи в'язучий БНД4 і додаток КІМ-А2 (синтезований за участі 3,0 % мас. $TiCl_4$) показана в п.п. 5.2.1 на рис. 5.8.

5.2.3. Вплив температури. Вивчаючи вплив температури синтезу на кількість і характеристики КІМ-А, змінювали її значення у кожному наступному досліді. Значення інших чинників були фіксовані (табл. 5.16). Синтез кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1.

Таблиця 5.16

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу КІМ-А

Чинник	Значення
Кількість карбазолу, % мас. на смолоутворюючі компоненти / на ВКІФЗ	20,0/6,8
Кількість каталізатора, % мас. на сировину (ВКІФЗ + карбазол)	3,0
Тривалість, хв.	40,0

На рис. 5.11 і 5.12 наведено результати вивчення впливу температури синтезу на кількість і характеристики КІМ-А.

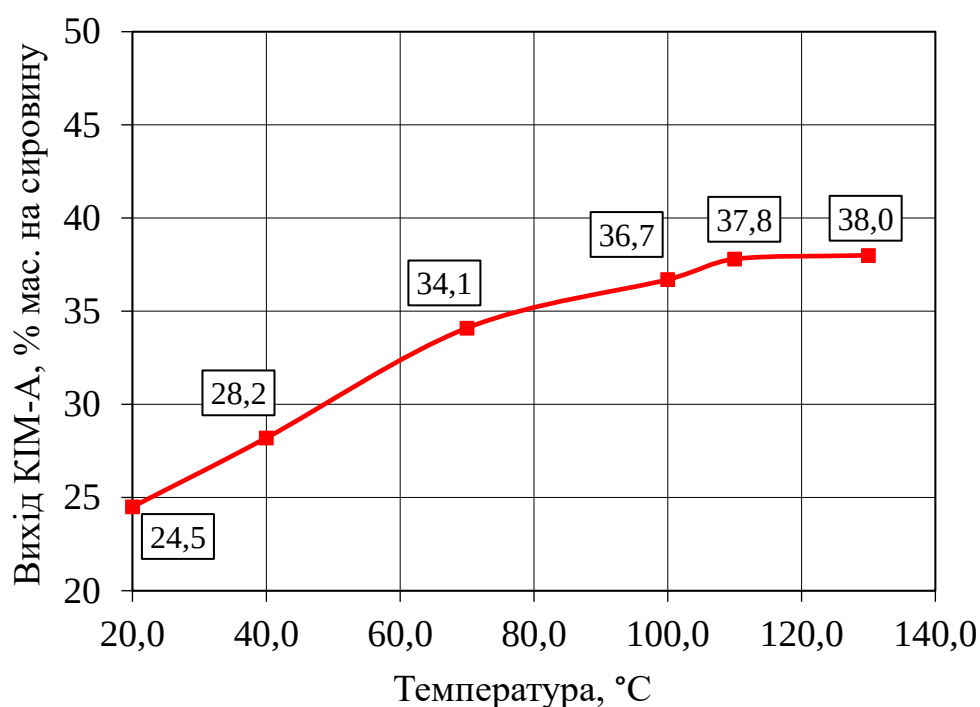


Рис. 5.11. Залежність виходу КІМ-А від температури синтезу

Збільшення температури синтезу забезпечує зростання кількості КІМ-А і зменшення його температури розм'якшення (рис. 5.11 і 5.12). Отримані результати співпадають із результатами впливу температури на кількість і властивості звичайного КІМ (п.п. 3.2.2). Проте, можна припустити, що ці закономірності для КІМ-А мають дещо інші причини, ніж для КІМ (внаслідок використання карбазолу в процесі синтезу), зокрема:

- підвищення температури сприяє прискоренню реакцій (ко)олігомеризації, що, у свою чергу, веде до зростання виходу продукту;

- карбазол повністю переходить у (ко)олігомерні продукти процесу. Якщо він бере участь в (ко)олігомеризації, то знаходиться в них у хімічно зв'язаному вигляді. Якщо ні, то у вільному стані розосереджується у смолі (умови відділення непрореагованої сировини від (ко)олігомеризату не забезпечують його відгонку від суміші (п.п. 5.1.2). Це дозволяє припустити, що присутність карбазолу при підвищених температурах сприяє залученню до складу (ко)олігомерів нових компонентів сировини (не лише кумарону, індену чи стирену), що також веде до збільшення виходу КІМ А;

- при збільшенні температури може проходити і термічна (ко)олігомеризація;

- у результаті дії перших двох чинників зростає кількість центрів (ко)олігомеризації, що призводить до утворення продуктів з нижчою молекулярною масою, а це зумовлює зниження температури розм'якшення модифікатора.

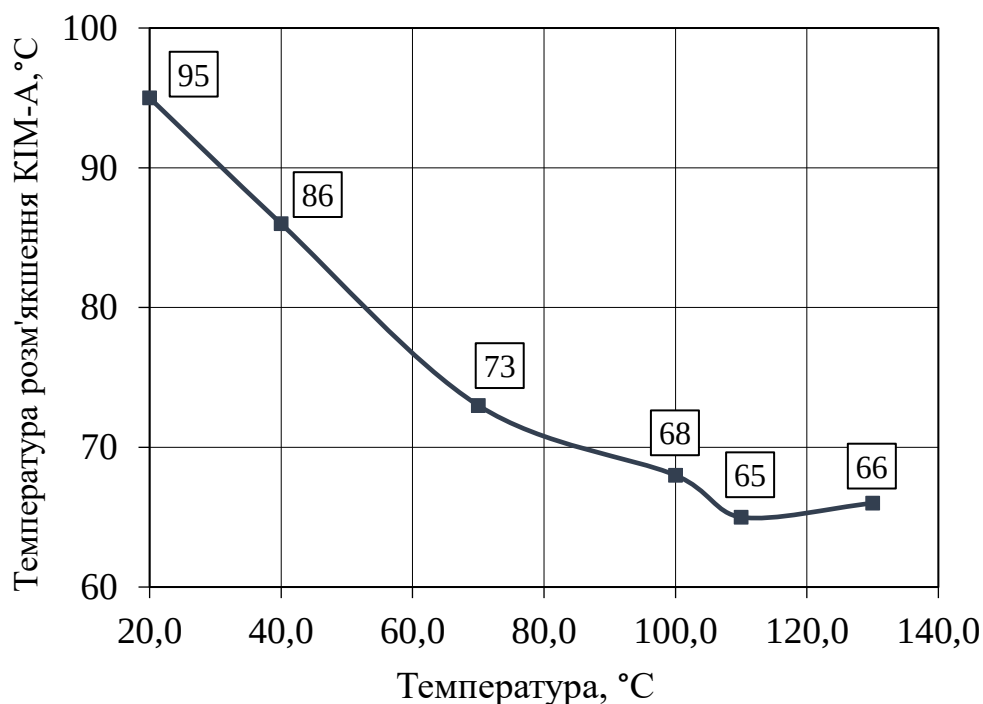


Рис. 5.12. Залежність температури розм'якшення КІМ-А від температури синтезу

Виходячи з необхідності отримати максимальну кількість модифікатора при належній його якості синтез КІМ-А необхідно здійснювати при температурі понад 100 °С. Однак, враховуючи мінімальні енергетичні витрати за умови досягнення максимально позитивного ефекту, оптимальною температурою процесу слід вважати діапазон 70-100 °С.

Далі отриманими зразками КІМ-А здійснювали модифікування дорожнього нафтового бітуму (табл. 5.17 і 5.18).

Таблиця 5.17

Вплив температури синтезу на термопластичні властивості КІМ-А

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст КІМ-А у модифікованому бітумі ¹ , % мас.				
	0,0 ²	0,5	1,0	2,0	3,0
КІМ-А15 (температура синтезу – кімн. (18-22 °С))					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	47	47	49	50
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	68	67	60	51
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	86	83	76	64
КІМ-А16 (температура синтезу – 40 °С)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	47	48
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	70	68	61	53
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	87	84	78	67
КІМ-А17 (температура синтезу – 70 °С)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	47	47	49
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	70	68	63	56
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	89	85	79	70
КІМ-А2 (температура синтезу – 100 °С)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	47	48	49
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	71	70	65	59
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	89	87	82	75

Продовження табл. 5.17

KIM-A18 (температура синтезу – 110 °С)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	47	47	48
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	70	68	67	66
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	90	89	87	83
KIM-A19 (температура синтезу – 130 °С)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	47	47	48
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	72	69	66	66
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	90	86	85	84

¹Умови змішування смоли з бітумом: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

²Чистий немодифікований бітум (БНД4, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Всі зразки KIM-A підвищують температуру розм'якшення бітуму і зменшують його пенетрацію й дуктильність (табл. 5.17). Тобто спостерігається аналогічний до KIM, але менш виражений вплив KIM-A на термопластичні властивості в'язучого.

Таблиця 5.18

Вплив температури синтезу на адгезійні властивості KIM-A

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст KIM-A у модифікованому бітумі ¹ , % мас.				
	0,0 ²	0,5	1,0	2,0	3,0
KIM-A15 (температура синтезу – кімн. (18-22 °С))					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	36	39	42	44
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,0	2,5	2,5	2,5

Продовження табл. 5.18

KIM-A16 (температура синтезу – 40 °C)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	43	47	50	55
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	2,5	3,0	3,0
KIM-A17 (температура синтезу – 70 °C)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	52	57	63	65
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,0	3,5	3,5	3,5
KIM-A2 (температура синтезу – 100 °C)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	59	86	94	98
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0
KIM-A18 (температура синтезу – 110 °C)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	59	84	95	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0
KIM-A19 (температура синтезу – 130 °C)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	60	89	91	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,5	5,0	4,5	5,0

¹Умови змішування смоли з бітумом: температура – 180 °C; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

²Чистий немодифікований бітум (БНД4, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Аналізуючи дані табл. 5.18 видно, що адгезія модифікованого бітуму, відносно вихідного, суттєво покращується при застосуванні КІМ-А, синтезованого за температури ≥ 100 °С (КІМ-А2, КІМ-А18, КІМ-А19). В цьому випадку карбазол, імовірно, в повній мірі бере участь у хімічних перетвореннях, що забезпечує зміну хімічної структури модифікатора і, як наслідок, формує його вплив на характеристики в'язучого. Можна стверджувати, що саме карбазол є тим компонентом вихідної реакційної суміші, який забезпечує покращення адгезійних властивостей отриманого модифікатора.

Вищеописані результати дозволяють зробити висновок, що КІМ-А необхідно синтезувати в температурному проміжку 70-130 °С. Далі для досліджень, виходячи з необхідності мінімальних енергетичних витрат, було прийнято значення 100 °С.

Можливість отримання товарного модифікованого бітуму (марки БНД-А 70/100 згідно (СОУ 45.2-00018112-067:2011)) використовуючи в'язучий БНД4 і додаток КІМ-А2 (одержаний при 100 °С) показана в п.п. 5.2.1 на рис. 5.8.

5.2.4. Вплив тривалості. Вивчаючи вплив тривалості синтезу на кількість і характеристики КІМ-А, змінювали її значення у серії проведених дослідів. Значення інших чинників були фіксовані (табл. 5.19). Синтез кумарон-інденового модифікатора з азотовмісними функційними групами здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.1.

Таблиця 5.19

Фіксовані значення змінних чинників процесу синтезу КІМ-А

Чинник	Значення
Кількість карбазолу, % мас. на смолоутворюючі компоненти / на ВКІФЗ	20,0/6,8
Кількість каталізатора, % мас. на сировину (ВКІФЗ + карбазол)	3,0
Температура, °С	100

На рис. 5.13 і 5.14 наведено результати вивчення впливу тривалості синтезу на кількість і характеристики КІМ-А.

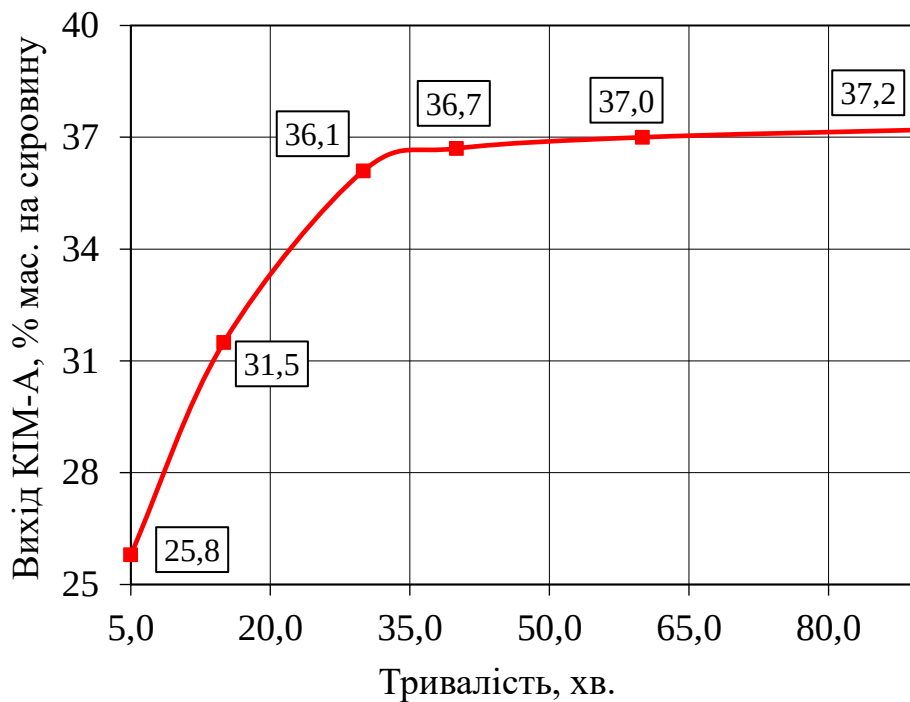


Рис. 5.13. Залежність виходу КІМ-А від тривалості синтезу

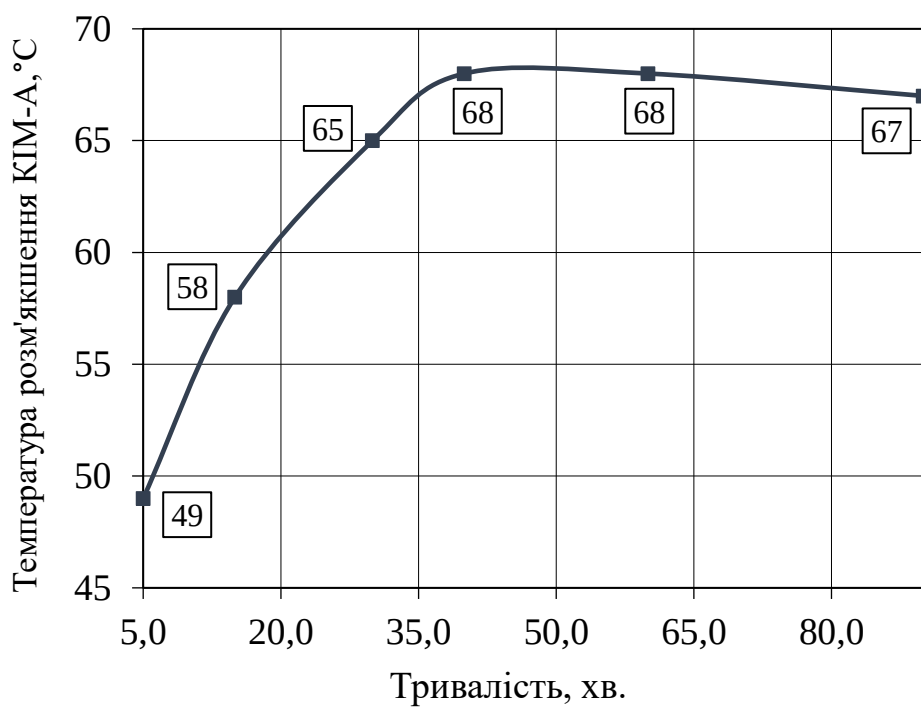


Рис. 5.14. Залежність температури розм'якшення КІМ-А від тривалості синтезу

З даних, наведених на рис. 5.13 видно, що основна кількість смоли утворюється в перші 30-40 хв. Далі вихід КІМ-А практично не змінюється. Така ж тенденція спостерігається для показника температури розм'якшення (рис. 5.14).

Що ж до модифікуючої здатності зразків КІМ-А, отриманих за різної тривалості синтезу, то результати додавання КІМ-А20 – КІМ-А24 і КІМ-А2 до дорожнього нафтового бітуму наведено в табл. 5.20 і 5.21.

Таблиця 5.20

Вплив тривалості синтезу на термопластичні властивості КІМ-А

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст КІМ-А у модифікованому бітумі ¹ , % мас.				
	0,0 ²	0,5	1,0	2,0	3,0
КІМ-А20 (тривалість синтезу – 5 хв.)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	46	46
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	70	70	71	71
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	90	91	90	90
КІМ-А21 (тривалість синтезу – 15 хв.)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	46	47
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	70	71	68	69
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	90	88	89	86
КІМ-А22 (тривалість синтезу – 30 хв.)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	47	47	48
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	70	68	67	65
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	90	88	85	82
КІМ-А2 (тривалість синтезу – 40 хв.)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	46	46	48	49
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	71	70	65	59
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	91	89	87	82	75

Продовження табл. 5.20

KIM-A23 (тривалість синтезу – 60 хв.)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	46	46	47	48	50
Пенетрація за температури 25 °C, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	69	69	64	59
Дуктильність за температури 25 °C, м·10 ⁻² (см)	91	88	87	82	73
KIM-A24 (тривалість синтезу – 90 хв.)					
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	46	46	47	49	50
Пенетрація за температури 25 °C, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71	70	68	62	58
Дуктильність за температури 25 °C, м·10 ⁻² (см)	91	88	86	81	75

¹Умови змішування смоли з бітумом: температура – 180 °C; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

²Чистий немодифікований бітум (БНД4, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

З табл. 5.20 видно, що, оскільки $t_{\text{розм.}}$ зразків KIM-A20 і KIM-A21 наближена до температури розм'якшення вихідного бітуму, то при їх використанні значення показників температури розм'якшення, дуктильності й пенетрації модифікованого бітуму, відносно вихідного, практично не змінюються. KIM-A2, KIM-A22, KIM-A23 і KIM-A24 мають вищу $t_{\text{розм.}}$ ніж вихідний в'язучий, тому вони суттєвіше впливають на термопластичні характеристики використовуваного бітуму (табл. 5.20).

Таблиця 5.21

Вплив тривалості синтезу на адгезійні властивості KIM-A

Показник якості модифікованого бітуму	Вміст KIM-A у модифікованому бітумі ¹ , % мас.				
	0,0 ²	0,5	1,0	2,0	3,0
KIM-A20 (тривалість синтезу – 5 хв.)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	41	37	61	63

Продовження табл. 5.21

Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	2,5	3,0	3,5
KIM-A21 (тривалість синтезу – 15 хв.)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	43	53	65	73
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	2,5	3,0	3,5	4,0
KIM-A22 (тривалість синтезу – 30 хв.)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	56	80	90	97
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,0	4,5	4,5	5,0
KIM-A2 (тривалість синтезу – 40 хв.)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	57	86	95	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,0	5,0	5,0	5,0
KIM-A23 (тривалість синтезу – 60 хв.)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	59	89	93	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,0	5,0	5,0	5,0
KIM-A24 (тривалість синтезу – 90 хв.)					
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	39	63	85	96	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0

¹Умови змішування смоли з бітумом: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

²Чистий немодифікований бітум (БНД4, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Позитивний вплив КІМ-А на адгезійні характеристики бітуму є максимальним при тривалості процесу 30 і більше хв. (табл. 5.21). З огляду на це можна зробити висновок, що при використуванні кількості карбазолу (20,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини) він повністю вступає в хімічні перетворення, пов'язані з формуванням структури смоли за, приблизно, 30-40 хв.

Тому, можна припустити, що оптимальною тривалістю синтезу КІМ-А (з позиції одержання модифікатора з максимально позитивними впливом на адгезійні характеристики бітуму) є 30-60 хвилин.

Можливість отримання товарного модифікованого бітуму (марки БНД-А 70/100 згідно (СОУ 45.2-00018112-067:2011)) використовуючи в'язучий БНД4 і додаток КІМ-А2 (синтезований протягом 40 хв) показана в п.п. 5.2.1 на рис. 5.8.

5.3. Експериментально-статистичне моделювання процесу одержання КІМ-А

Незмінними умовами одержання кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою є (п.п. 5.1):

- сировина вузького фракційного складу (ВКІФЗ) з температурними межами википання 140-190 °С і вмістом реакційноздатних компонентів (першочергово, стирену, кумарону і індену) близько 35 % мас.;
- каталізатор – TiCl_4 ;
- температура відділення (відгонки) непрореагованої сировини від (ко)олігомеризату близько 150 °С;

В підрозділі 5.2 досліджено і проаналізовано вплив змінних чинників на процес одержання КІМ-А. Змінюючи значення одного з чинників, при фіксованих інших були встановлені інтервали їх значень, в яких можна отримати модифікатор з необхідними характеристиками, зокрема:

- кількість карбазолу в сировинній суміші - 10,0-20,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти ВКІФЗ (стирен, кумарон, інден);
- кількість TiCl_4 в реакційній суміші – 2,5-3,0 % мас. на сировину (ВКІФЗ + карбазол);
- температура – 70-130 °С;
- тривалість – 30-60 хв.

Ці межі дозволили встановити лише характер впливу зазначених параметрів на процес синтезу КІМ-А і не вказали точних (оптимальних) умов, при яких варто його здійснювати. Так, на основі якісно-кількісного аналізу отриманих зразків модифікатора і аналізу його впливу на експлуатаційні характеристики дорожнього бітуму були висунуті припущення щодо оптимальних умов процесу (кількість TiCl_4 в реакційному середовищі – 3,0 % мас. на сировину; температура – 100 °С; тривалість – 40 хв.). Проте для підтвердження/спростування цих припущень була здійснено експериментально-статистичне моделювання (ЕСМ), яке описує залежності основних показників ефективності процесу (функцій відклику) від його чинників, і на базі якого можна прогнозувати оптимальні умови синтезу КІМ-А.

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

За мету при здійсненні ЕСМ процесу одержання кумарон-інден-карбазольного модифікатора ставили знаходження таких умов, за яких вдалося б досягнути допустимого значення основного показника ефективності процесу (основної функції відклику) – здатності КІМ-А покращувати адгезію дорожнього нафтового бітуму. Зрозуміло, що в процесі модифікування КІМ-А змішується з бітумом і показник адгезії визначається вже для модифікованого в'язучого, а не безпосередньо для КІМ-А. Тобто здійснюються два процеси: 1) синтез КІМ-А; 2) модифікування бітуму отриманим додатком. Проте, відомо (**Oliviero, 2017; Pstrowska, 2022**), що адгезійні властивості модифікованого бітуму, першочергово залежать від якості самого додатку. Тому можна вважати, що

змінні чинники процесу синтезу КІМ-А будуть впливати на адгезійні характеристики модифікатора і бітуму однаково.

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

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

- Y_1 – адгезія до скла бітуму, модифікованого КІМ-А, %;
- Y_2 – вихід КІМ-А, % мас. на сировину (ВКІФЗ + карбазол);
- X_1 – кількість карбазолу в сировині, % мас. на смолоутворюючі компоненти ВКІФЗ (стирен, кумарон, інден);
- X_2 – кількість каталізатора в реакційному середовищі, % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини (стирен, кумарон, інден, карбазол);
- X_3 – температура процесу, °C;
- X_4 – тривалість процесу, хв..

Для функцій відклику розробляли різні типи залежностей від чинників процесу та, у кінцевому випадку, вибрали нелінійні моделі, оскільки вони проявили найкращу відповідність експериментальним даним. Для побудови рівнянь вибраних функцій відклику (рівняння 5.1 і 5.2) було використано пакет прикладних програм STATISTICA та експериментальні дані, наведені у табл. 5.22.

$$\begin{aligned}
 Y_1 = & -1,94492 - 85,1541 \cdot X_1^2 - 0,225880 \cdot X_2^2 - 0,002504 \cdot X_3^2 - 0,010494 \cdot X_4^2 - \\
 & - 472,045 \cdot X_1 \cdot X_2 + 4,266124 \cdot X_1 \cdot X_3 + 136,7465 \cdot X_1 \cdot X_4 + 114,7884 \cdot X_2 \cdot X_3 - \\
 & - 50,3198 \cdot X_2 \cdot X_4 - 24,3031 \cdot X_3 \cdot X_4 - 36,4368 \cdot X_1 - 17,9484 \cdot X_2 + 129,9582 \cdot X_3 + \\
 & + 28,92276 \cdot X_4
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

$$\begin{aligned}
Y_2 = & -3,34077 - 142,609 \cdot X_1^2 - 0,475049 \cdot X_2^2 - 0,000674 \cdot X_3^2 - 0,002645 \cdot X_4^2 - \\
& - 791,883 X_1 \cdot X_2 + 7,125675 \cdot X_1 \cdot X_3 + 229,2557 \cdot X_1 \cdot X_4 + 192,5354 \cdot X_2 \cdot X_3 - \\
& - 84,4188 X_2 \cdot X_4 - 40,7578 X_3 \cdot X_4 - 61,2902 \cdot X_1 - 30,2053 \cdot X_2 + 217,2851 \cdot X_3 + \\
& + 48,19994 \cdot X_4
\end{aligned}
\quad (5.2)$$

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 ($Y_{ij}^{\text{пер}}$) та відносні похибки ЕСМ (ε_1 для Y_1 та ε_2 для Y_2), які також подано у табл. 5.22. Згідно методик, наведених у п.п. 2.4.3 проводили перевірку адекватності моделей використовуючи регресійні функції відклику.

Таблиця 5.22

Експериментальні дані, розрахункові значення функцій відклику та відносні похибки

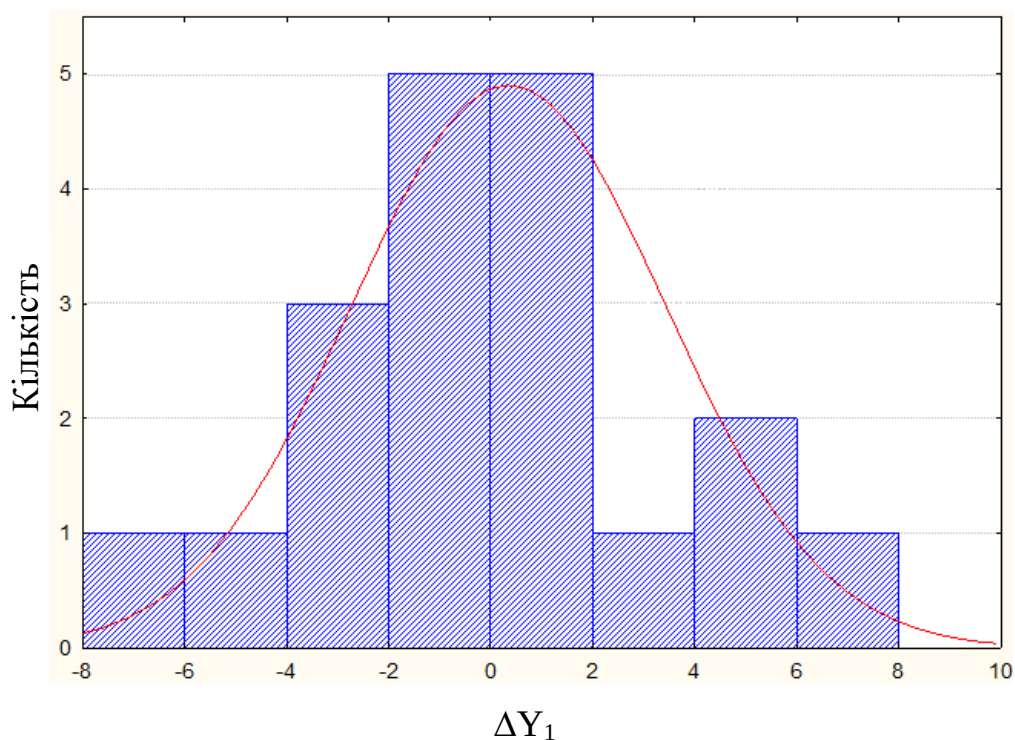
№ з/П	X_1 , % мас.	X_2 , % мас.	X_3 , °C	X_4 , хв.	Y_1 , %	$Y_1^{\text{пер}}$, %	Y_2 , % мас.	$Y_2^{\text{пер}}$, % мас.	Відносні похибки	
									ε_1	ε_2
1	20,0	7,9	100	40	86	78,46397	36,7	38,44387	0,0190	0,0475
2	5,0	7,9	100	40	48	48,00000	32,1	32,13000	0,0000	0,0000
3	10,0	7,0	100	40	64	64,00000	36,0	36,05000	0,0000	0,0000
4	20,0	1,3	100	40	46	44,60474	9,5	8,344780	0,0303	0,1216
5	20,0	2,6	100	40	52	52,83030	15,8	17,54648	0,0160	0,1070
6	20,0	3,9	100	40	56	60,29238	25,1	25,14251	0,0766	0,0013
7	20,0	5,2	100	40	74	66,99099	30,0	31,13287	0,0565	0,0360
8	20,0	6,6	100	40	85	73,35105	34,1	35,78835	0,0088	0,0495
9	20,0	6,6	100	40	88	73,35105	36,5	35,78835	0,0596	0,0206
10	20,0	6,6	20	40	39	36,58494	24,5	24,77268	0,0619	0,0091
11	20,0	6,6	40	40	47	48,78085	28,2	28,33511	0,0379	0,0030
12	20,0	6,6	70	40	57	63,31924	34,1	32,66811	0,1109	0,0434

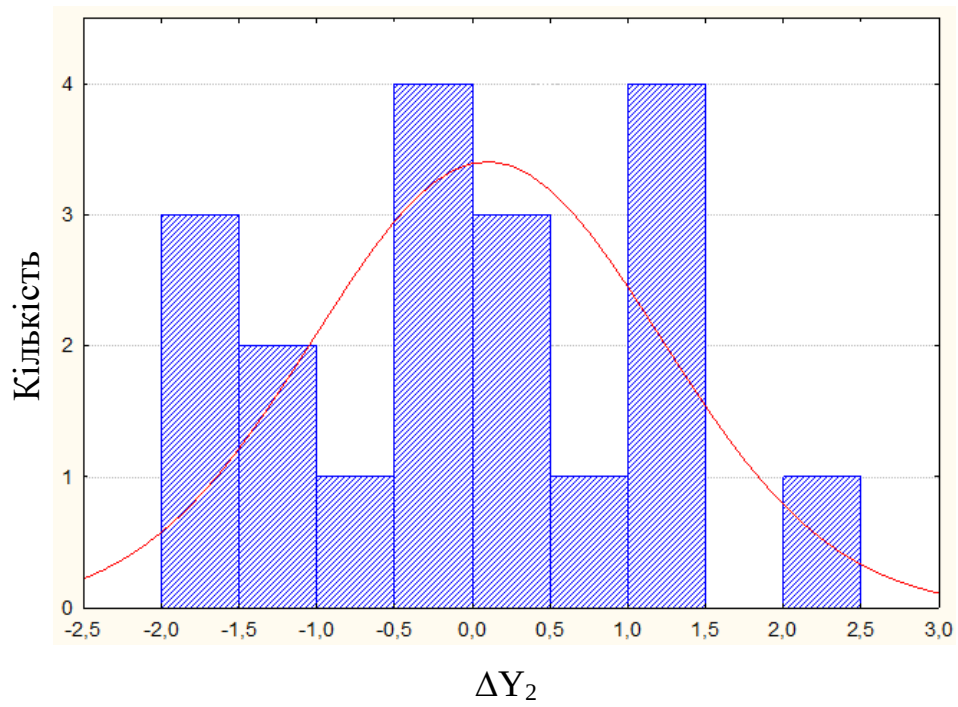
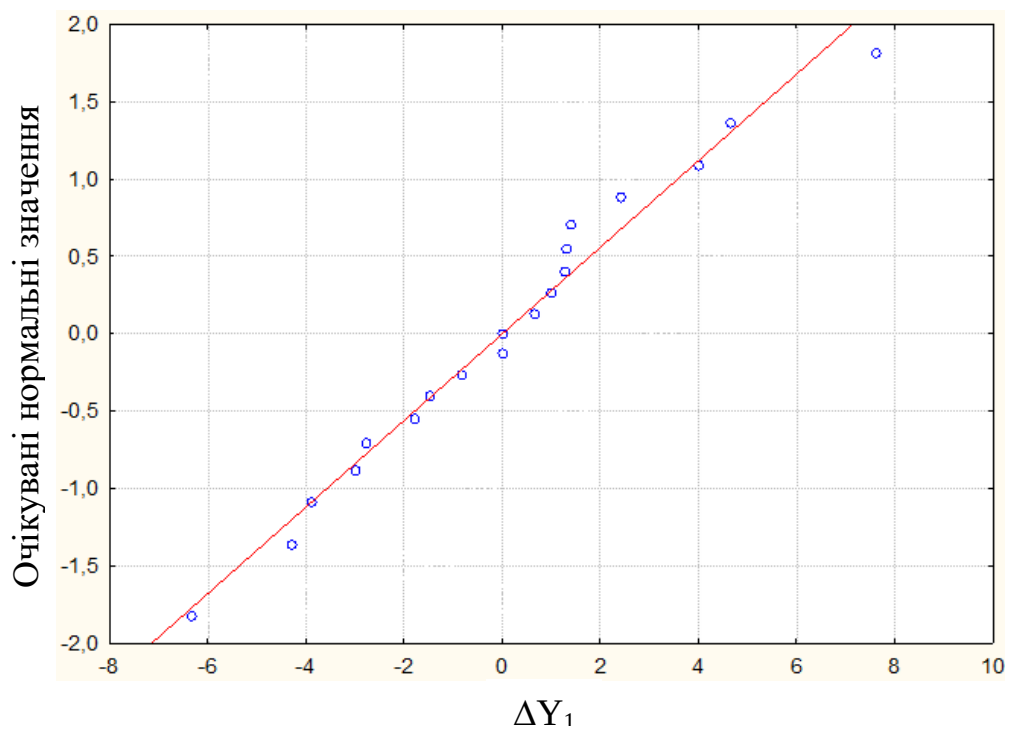
Продовження табл. 5.22

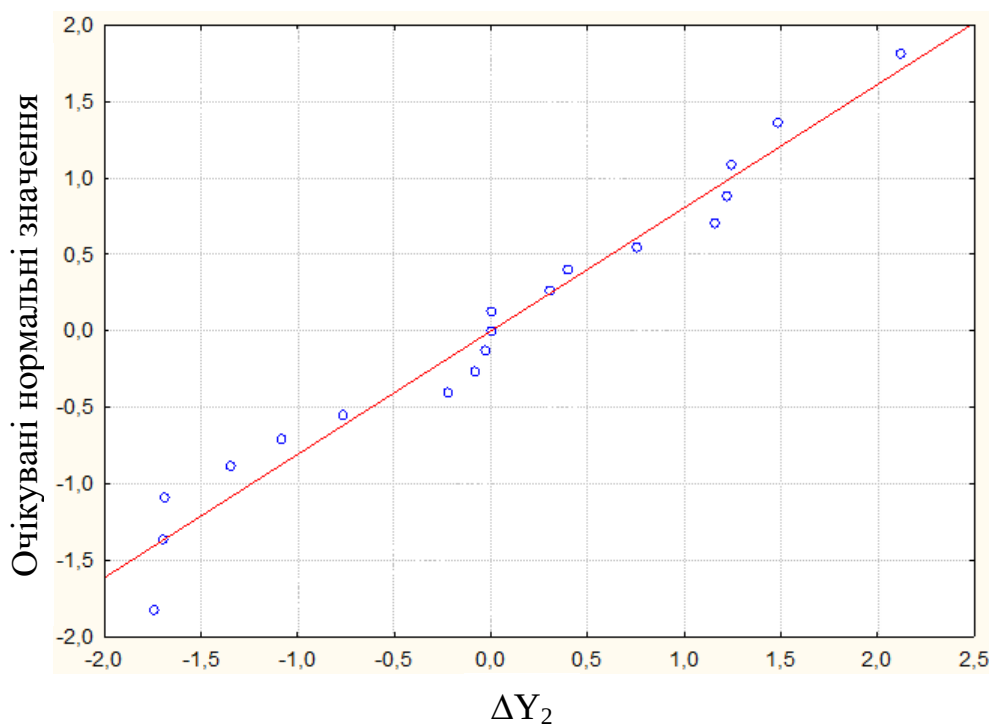
13	20,0	6,6	110	40	84	75,69352	37,8	36,55893	0,0170	0,0328
14	20,0	6,6	130	40	89	78,87628	38,0	37,69583	0,0517	0,0080
15	20,0	6,6	100	5	37	39,77561	25,8	27,15046	0,0750	0,0523
16	20,0	6,6	100	15	53	51,99202	31,5	30,27975	0,0190	0,0387
17	20,0	6,6	100	30	80	66,38149	36,1	33,98170	0,1030	0,0587
18	20,0	6,6	100	60	89	80,99392	37,0	37,81448	0,0384	0,0206
19	20,0	6,6	100	90	85	76,71766	37,2	36,88575	0,0164	0,0106
Середні відносні похибки апроксимації (ϵ)									0,0420	0,0348

Перевірка адекватності рівнянь 5.1 і 5.2 дозволила встановити наступні закономірності.

Основна частка залишків $\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{\text{пер}} - Y_{ij}$, зображених на гістограмах і пробіт-графіках (рис. 5.15–5.18), зосереджена навколо нуля, що вказує на першу обов’язкову ознаку адекватності одержаних рівнянь.

Рис. 5.15. Гістограма залишків ΔY_1

Рис. 5.16. Гістограма залишків ΔY_2 Рис. 5.17. Пробіт-графік залишків ΔY_1

Рис. 5.18. Пробіт-графік залишків ΔY_2

Середні відносні похибки апроксимації становлять: $\varepsilon_1 = 0,0420$ (4,20 %), $\varepsilon_2 = 0,0348$ (3,48 %). Згідно з **(Цегелик, 2011)** при $\varepsilon = 0-10$ % - точність прогнозу є висока, при $\varepsilon = 10-20$ % - добра, а при $\varepsilon = 20-50$ % - задовільна. Виходячи з цього можна стверджувати, що побудовані моделі мають високу відповідність експериментальним даним.

Розрахункові значення критерію Фішера дорівнюють: $F_1=15,63$; $F_2=38,13$.. Згідно з таблицею значень критерію Фішера **(Harter та Owen, 1973)** при рівні значимості $\alpha = 0,05$ вони становлять: $F_{1kr} = F_{2kr} = F(0,05; 18; 3)=2,96$, тобто є меншими від розрахункових. Це також 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 КІМ-А, статистичну значимість результатів та наявність сильного зв'язку між функціями відклику та вибраними чинниками керування процесом.

На основі рівнянь регресії (рівн. 5.1, 5.2) методом рівномірного пошуку значень функцій відклику (програма оптимізації наведене в дод. Г) знаходили оптимальні умови процесу, які зможуть забезпечити максимальний вихід КІМ-А та адгезію до скла бітуму, модифікованого КІМ-А. При цьому задані обмеження значень X_1 - X_4 , Y_1 і Y_2 , були наступними: $5,0 \leq X_1 \leq 20,0$; $1,0 \leq X_2 \leq 8,0$; $50 \leq X_3 \leq 150$; $5,0 \leq X_4 \leq 90,0$; $Y_1 \geq 75,0$; $30,0 \leq Y_2 \leq 40,0$.

Отримані значення оптимальних умов були наступними:

- кількість карбазолу в сировині – 19,50 % мас. на смолоутворюючі компоненти ВКІФЗ (стирен, кумарон, інден)
- кількість каталізатора в реакційному середовищі – 8,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини (стирен, кумарон, інден, карбазол);
- температура – 115 °С;
- тривалість – 46 хв.

5.4. Кінетична модель процесу одержання КІМ-А

Для встановлення основних кінетичних закономірностей протікання реакцій отримання кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою досліджували як впливає тривалість синтезу на вихід і характеристики (температуру розм'якшення) смоли при різних температурах процесу. Умови одержання зразків КІМ-А з вищевказаною метою наведено в табл. 5.23.

Отримані результати наведено на рис. 5.19 і 5.20.

Таблиця 5.23

Умови синтезу модифікатора КІМ-А

Умова/чинник	Тип/значення
Сировина	ВКІФ3 + карбазол
Кількість карбазолу, % мас. на сировину ¹	20,0/6,8
Каталізатор	TiCl ₄
Кількість каталізатора, % мас. на сировину ²	6,6/2,5
Температура, °C	70, 100, 130
Тривалість ³ , хв	5, 15, 30, 40, 60, 90

¹На смолоутворюючі компоненти ВКІФ3 (стирен, кумарон, інден) / на ВКІФ3.

²На смолоутворюючі компоненти сировини (стирен, кумарон, інден, карбазол) / на ВКІФ3 + карбазол.

³Після закінчення синтезу, від отриманого продукту під вакуумом відганяли непрореаговану сировину: верхня температурна межа відгонки – 150 °C; надлишковий тиск – 25 мм.рт.ст..

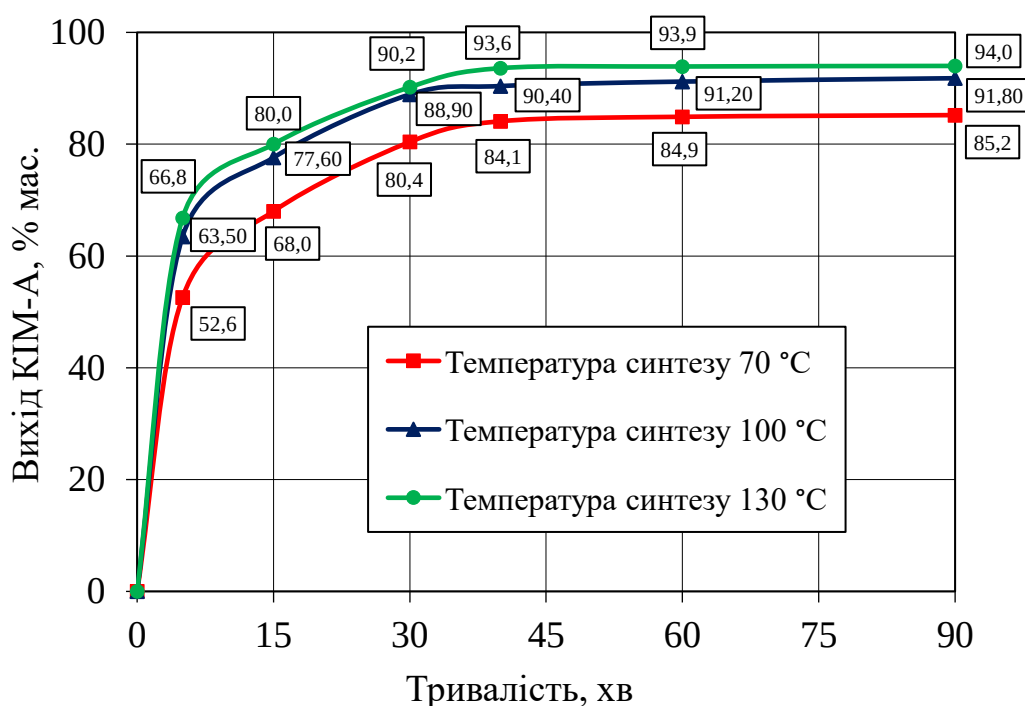


Рис. 5.19. Залежність виходу КІМ-А від тривалості синтезу при різних температурах процесу

(вихід модифікатора розраховували на смолоутворюючі компоненти сировини: стирен, інден, кумарон і карбазол)

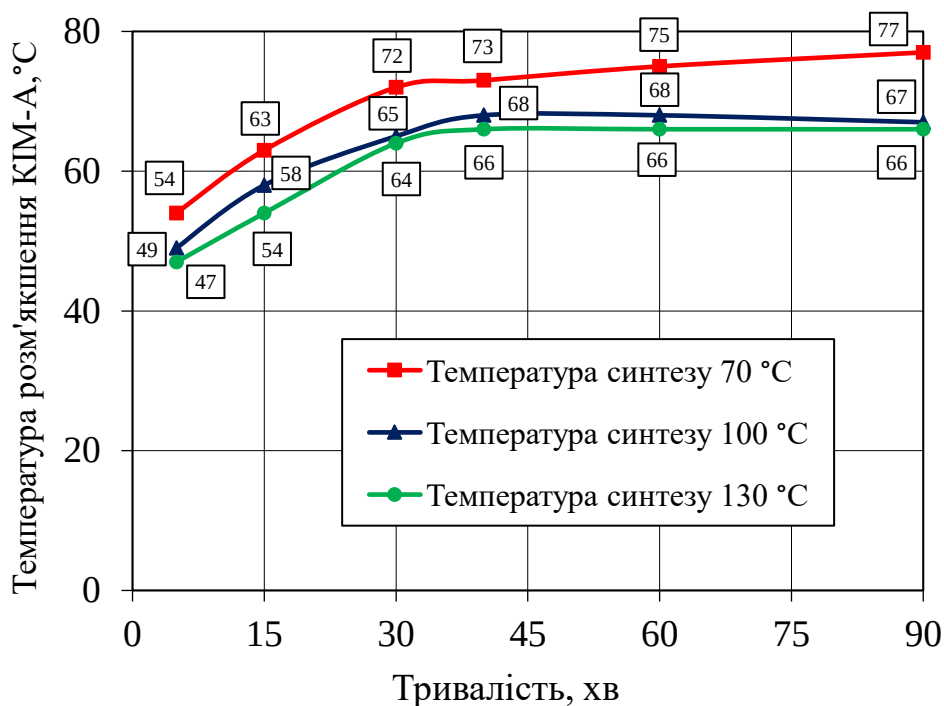


Рис. 5.20. Залежність температури розм'якшення КІМ-А від тривалості синтезу при різних температурах процесу

Аналізуючи характер отриманих кривих (рис. 5.19 і 5.20) можна зробити висновок, що хімічні перетворення реакційноздатних смолоутворюючих компонентів сировини (стирену, індену, кумарону і карбазолу) у (ко)олігомер (КІМ-А) в часовому вимірі проходить трьома стадіями:

- початок (ко)олігомеризації (до 5 хв); результат – утворення основної кількості смоли (рис. 5.19);
- продовження росту (ко)олігомерного ланцюга (5–40 хв); результат – поступовий вихід температури розм'якшення смоли на максимум (рис. 5.20);
- обрив ланцюга, завершення процесу (понад 40 хв); результат – вихід і $t_{\text{розм.}}$ КІМ-А залишаються практично незмінними (рис. 5.19 і 5.20).

Вищенаведені висновки підтверджуються даними джерел літератури (**Ginell and Simha, 1943; Kagiya and Izu, 1968; Kagiya et al., 1967; Verebelyi and Iván, 2012**), які присвячені вивченню олігомеризації різного роду мономерів. Так, на першій стадії (в нашому випадку до 5 хв.) відбуваються основні реакції перетворення мономерів в (ко)олігомери і швидкість реакції різко зростає; на

другій – спостерігаємо стаціонарний стан, (ко)олігомеризація відбувається практично при постійній швидкості; третя стадія – затухання реакцій внаслідок зменшення кількості вихідних мономерів. Проте такі закономірності більш характерні для ініційованої олігомеризації однотипного мономеру, яка відбувається за радикально-ланцюговим механізмом, що неможна сказати про суміш різнотипних мономерів (стирен, інден, кумарон, карбазол) в досліджуваній реакційній суміш. Тут слід звернути увагу на швидкість олігомеризації наявних речовин і їх кількість у сировині. Найвищу швидкість олігомеризації має інден. Враховуючи це, а також те, що частка індену від смолоутворюючих компонентів становить 75-80 % мас. (п.п. 2.1.1) можна припустити, що в, приблизно, перші 5 хв відбувається олігомеризація переважно одного мономеру – індену.

Виходячи з того, що кількість КІМ-А і її характеристики (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 (**Ginell and Simha, 1943; Kagiya and Izu, 1968; Kagiya et al., 1967; Verebelyi and Iván, 2012**). За показник, який характеризує швидкість реакції (ступінь перетворення сировини), приймають конверсію, відношення початкової і текучої концентрації (ко)олігомеру, епоксидне число, логарифм величини, оберненої до текучої концентрації вихідного мономеру. 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 (ко)олігомеризації смолоутворюючих компонентів ВКІФЗ і карбазолу на основі даних, наведених на рис. 5.19 і 5.20, побудовано кінетичні залежності, відповідно, для першого (рис. 5.21) і другого порядків (рис. 5.22).

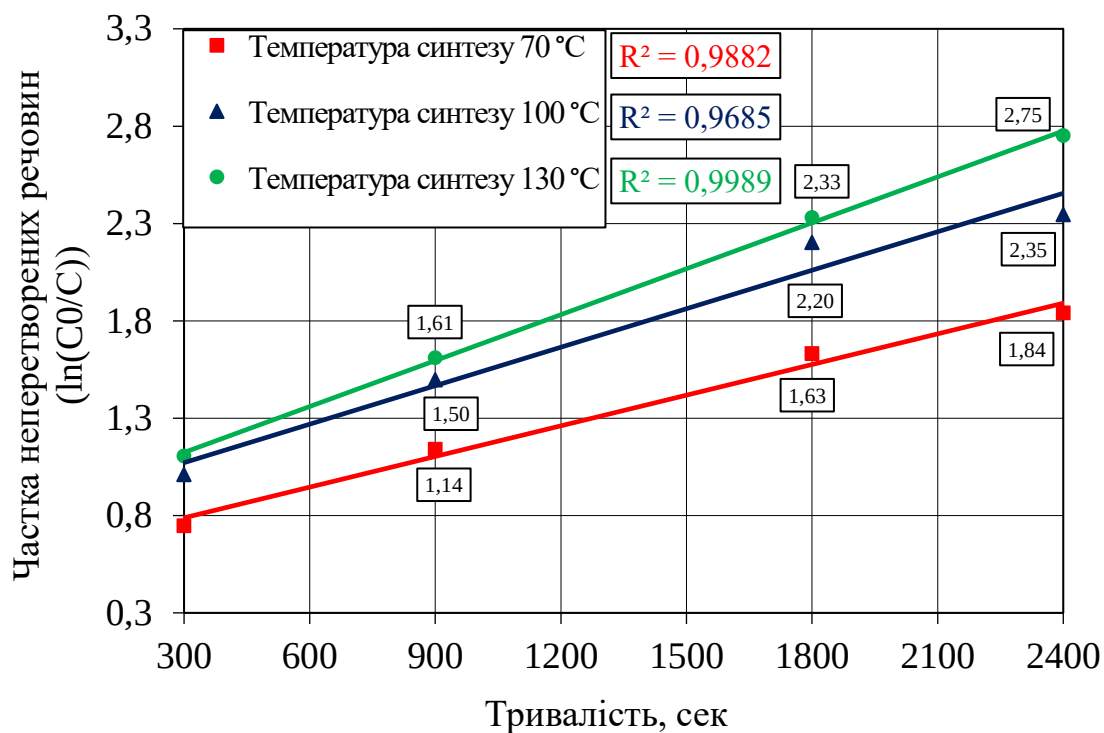


Рис. 5.21. Залежність частки неперетворених речовин (C) від тривалості процесу (τ) у координатах $\ln(C_0/C) - f(\tau)$ для реакцій першого порядку

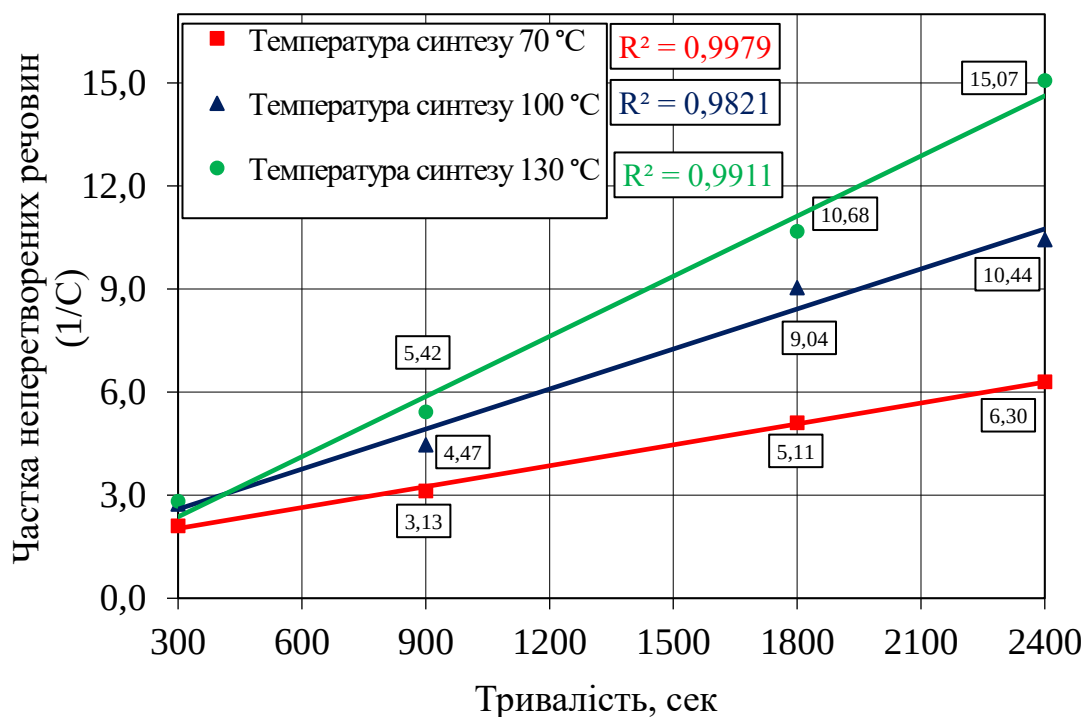


Рис. 5.22. Залежність частки неперетворених речовин (C) від тривалості процесу (τ) у координатах $1/C - f(\tau)$ для реакцій другого порядку

З отриманих даних видно, що порядок реакцій процесу (ко)олігомеризації реакційноздатних речовин ВКІФЗ і карбазолу для різних температур очевидно є різним. Однозначно стверджувати, що це перший чи другий порядок, очевидно, неможливо. При температурах 70 °С і 100 °С – шведше другий порядок, при 130 °С – перший. На це вказує значення коефіцієнтів детермінації (рис. 5.21, 5.22). Проте, оскільки КІМ-А з оптимальним співвідношенням якості:кількість отримується в діапазоні нижчих температур (100-115 °С), то можна вважати, що вище вказані хімічні перетворення відбуваються більше за другим порядком.

Далі за рівнянням 2.24, використовуючи дані рис. 5.22, в часовому інтервалі 300–2400 секунд розраховували ефективну константу швидкості реакцій ($k_{\text{еф.}}$). Результати розрахунків подано в табл. 5.24.

Таблиця 5.24

Розрахунок ефективної константи швидкості реакцій

Температурний інтервал, °С	0–70	70–100	100–130
$k_{\text{еф.}}, \text{с}^{-1}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$5,83 \cdot 10^{-3}$

Після того, використовуючи розраховану $k_{\text{еф.}}$ (табл. 5.24) графічно визначали ефективну енергію активації ($E_{\text{еф.}}$, рис. 5.23).

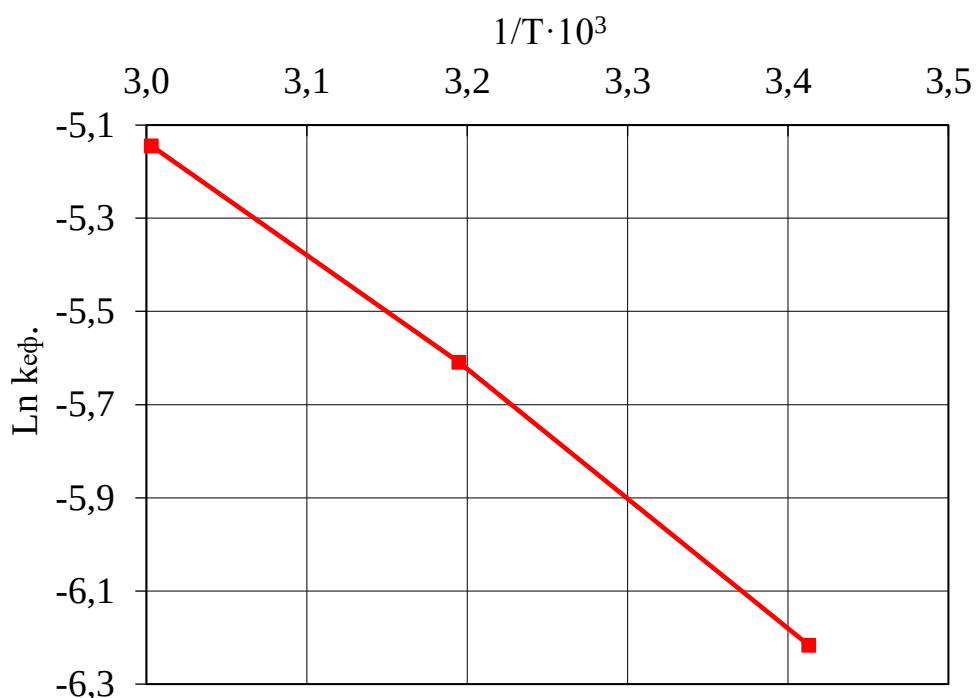


Рис. 5.23. Залежність ефективної константи швидкості від температури у координатах $\ln k_{\text{еф.}} - 1/T$

Як видно з рис. 5.23 залежність ефективної константи швидкості від температури у координатах $\ln k_{\text{еф.}} - 1/T$ має прямолінійний характер, що підтверджує виконання рівняння Арреніуса. В такому випадку енергію активації визначаємо із тангенсу кута нахилу прямої за формулою 2.26:

$$E_{\text{еф.}} = -8,314 \cdot (-2545,26) \approx 21200 \text{ Дж/моль.}$$

Встановлене таким чином значення ефективної енергії активації процесу (ко)олігомеризації ВКІФ3 і карбазолу за присутності TiCl_4 в інтервалі температур 70-130 °С та часовому проміжку 5-40 хв. цілком корелюється із значеннями енергій активацій катіонної (ко)лігомеризації, які, як правило, не перевищують 85 кДж/моль (**Ionova et al., 2009; Kanaoka et al., 2002; Neiser and Gottweis, 1969**).

Таким чином, для реакцій (ко)лігомеризації смолутворюючих компонентів ВКІФ3 і карбазолу (температурний інтервал 70–130 °С, часовий проміжок 5-40 хв, кількість каталізатора TiCl_4 – 3 % мас. на сировину) при відомих значеннях $E_{\text{еф.}}$, $k_{0\text{еф.}}$, C_0 і τ_0 рівняння (2.27) залежність виходу КІМ-А від температури та тривалості процесу набуде вигляду:

$$Y_2^{70-130} = 100 - \frac{100}{2,06 \cdot (\tau - 300) \cdot e^{\frac{-2545}{T}}} \quad (5.3)$$

5.5. Кумарон-інденовий модифікатор з азотовмісною функційною групою, отриманий в оптимальних умовах

Для підтвердження правильності даних, отриманих експериментальним чином в знайдених оптимальних умовах процесу (п.п. 5.3) було синтезовано зразок кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою. Кількісно-якісні характеристики цієї смоли (вихід і температура розм'якшення) були визначені в лабораторних умовах, а також розраховані за допомогою експериментально-статистичної (рівняння (5.1) і (5.2)) та кінетичної (рівняння 5.3) моделей. У табл. 5.25 наведено порівняння розрахункових і експериментальних значень.

Таблиця 5.25

Прогнозовані і експериментальні значення характеристик КІМ-А

Показник	Значення		
	Експериментальне	Прогнозоване згідно рівнянь (5.1) і (5.2)	Прогнозоване згідно рівняння (5.3) ¹
Зразок КІМ-А25			
Вихід КІМ-А, % мас.	36,8	38,4	32,7
Адгезія до скла бітуму, модифікованого КІМ-А, %	85	83,58	—

¹ Рівняння 5.3 дозволяє розрахувати вихід КІМ-А на смолоутворюючі компоненти сировини (стирен, кумарон, інден, карбазол); отримане значення становить 86,06 % мас., що дорівнює 32,71 % мас. на ВКІФЗ+карбазол.

5.6. Дослідження складу КІМ-А

Отримані результати щодо синтезу КІМ-А дозволяють припустити, що карбазол є хімічним, а не фізичним компонентом сировинної суміші. Тобто, у досліджуваних умовах реакційноздатні компоненти ВКІФЗ в присутності карбазолу вступають в хімічні перетворення з утворенням якісно нового продукту – кумарон-інден-карбазольної смоли. Для підтвердження чи спростування цього припущення було виконано певні дослідження щодо характеристик і складу КІМ-А.

Однією з перших якісно-експлуатаційних характеристик, яка дозволяє зробити певні висновки щодо структури (ко)олігомерних продуктів є їх твердість. У випадку кумарон-інден-карбазольної смоли як модифікатора бітумів – це показник температури розм'якшення. Звичайні кумарон-інденові смоли є термопластами (Mildenberg, 2008; Neiser, 1969; Pyshyev, 2016). Їм притаманна достатньо висока твердість (за кімнатної температури це тверді, крихкі речовини). Тільки при суттєвому підвищенні температури (понад 90-100 °С) кумарон-інденові смоли починають переходити в пластичний стан. Це

підтверджується значенням показника температури розм'якшення, яке для звичайних кумарон-інденових смол становить $>90-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (табл. 5.26). Поряд з цим, отримані експериментальні дані засвідчили, що залучення в синтез карбазолу, призводить до суттєвого зменшення $t_{\text{розм.}}$ отримуваних КІМ-А, порівняно з КІМ (табл. 5.26).

Таблиця 5.26

Температури розм'якшення досліджуваних смол

Зразок смоли	Походження	Температура розм'якшення, $^{\circ}\text{C}$
Кумарон-інденові смоли		
KIM4	Виробництво фірми «Shanghai ZZ New Material Tech. Co., Ltd» (Китай).	91
KIM6	Одержана у лабораторії в НУ «ЛП» (розділ 3)	97
KIM24	Виробництво фірми «Shanghai ZZ New Material Tech. Co., Ltd» (Китай).	105
KIM22	Одержана у лабораторії в НУ «ЛП» (розділ 3)	135
KIM25	Одержана у лабораторії в ДП «УХІН», (м. Харків).	186
Кумарон-інден-карбазольні смоли		
KIM-A20	Одержані у лабораторії в НУ «ЛП» (в діапазоні оптимальних значень чинників процесу, розділ 5).	49
KIM-A21		58
KIM-A12		62
KIM-A18		65
KIM-A2		68
KIM-A6		79

Це може бути викликано двома причинами:

- карбазол розчиняється у отримуваній смолі;

• карбазол вступає в хімічні перетворення і отримуються (ко)олігомери меншої молекулярної маси, аніж у випадку його відсутності у сировині синтезу.

У першому випадку (карбазол розчиняється у смолах) вихід смол збільшувався би пропорційно до вмісту карбазолу у вихідній сировині. Проте, виходи смол, отриманих в однакових умовах з однакової сировини (табл. 5.27), вказують на те, що карбазол хімічно взаємодіє з сировиною.

Таблиця 5.27

Аналіз виходів отриманих зразків KIM і KIM-A відносно сировини

Смола	Вміст реакційноздатних компонентів у реакційному середовищі			Вихід смоли (X_4), % мас.
	індену, кумарону і стирену ¹ (X_1), % мас.	карбазолу ¹ (X_2), % мас.	($X_3=X_1+X_2$), % мас.	
KIM23	33,8	—	33,8	30,2 ²
KIM-A1	31,6	6,4	38,0	47,9 ³

¹Без каталізатора.

²На вузьку інден-кумаронову фракцію.

³На вузьку інден-кумаронову фракцію + карбазол.

Як видно з табл. 5.27, для аналізованих KIM23 і KIM-A1 (синтезованих за однакових чинників процесу) спостерігаються суттєво різні результати щодо отриманої їх кількості. У випадку кумарон-інденового модифікатора (KIM23) його вихід є менший, ніж кількість реакційноздатних компонентів ($X_4 < X_3$). Це свідчить про те, що стирен, інден і кумарон повністю не вступають в (ко)олігомеризаційні процеси. Для KIM-A1, навпаки, — $X_4 > X_3$. Можна припустити, що залучення карбазолу в процес синтезу сприяє вищому ступеню хімічного перетворення індену, кумарону і стирену (у цьому випадку $X_4=X_3$) при одночасному залученні в процес (ко)олігомеризації інших компонентів сировини ($X_4 > X_3$), можливо, ароматичних вуглеводнів та/чи речовин з потрійними зв'язками (Barata, 2021; Xia, 2020).

Для встановлення структури і підтвердження хімічної участі карбазолу в формуванні KIM-A проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження. Результати

наведені на рис. 5.24-5.27. Для зручності аналізу отримані ІЧ-спектри суміщено на одному рисунку – рис. 5.28.

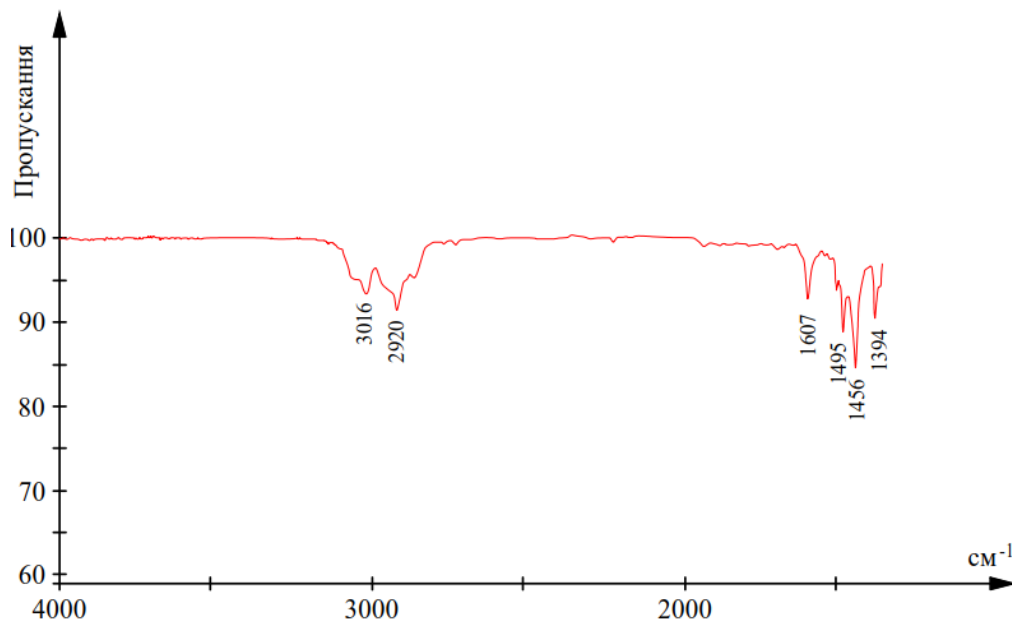


Рис. 5.24. ІЧ-спектр вузької кумарон-інденової фракції 140-190 °С (ВКІФЗ)

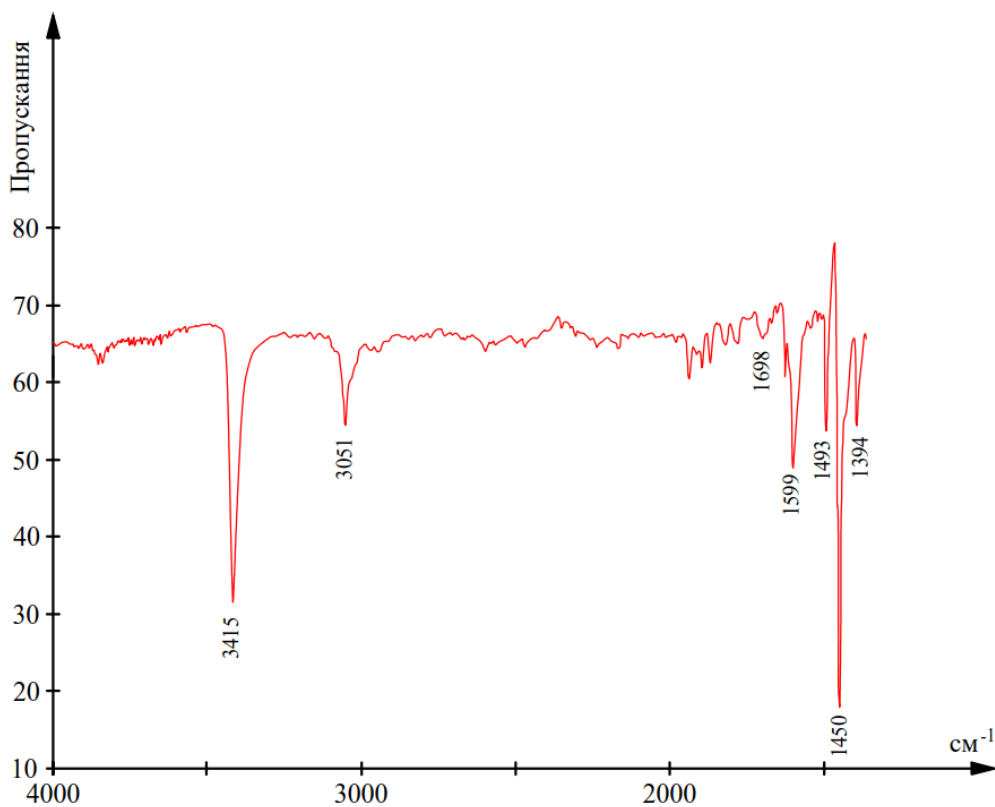


Рис. 5.25. ІЧ-спектр карбазолу

Аналіз спектрів ВКІФЗ (рис. 5.24) і карбазолу (рис. 5.25) підтверджує вміст у них функційних груп і фрагментів, притаманних стирену, індену, кумарону та карбазолу (табл. 5.24).

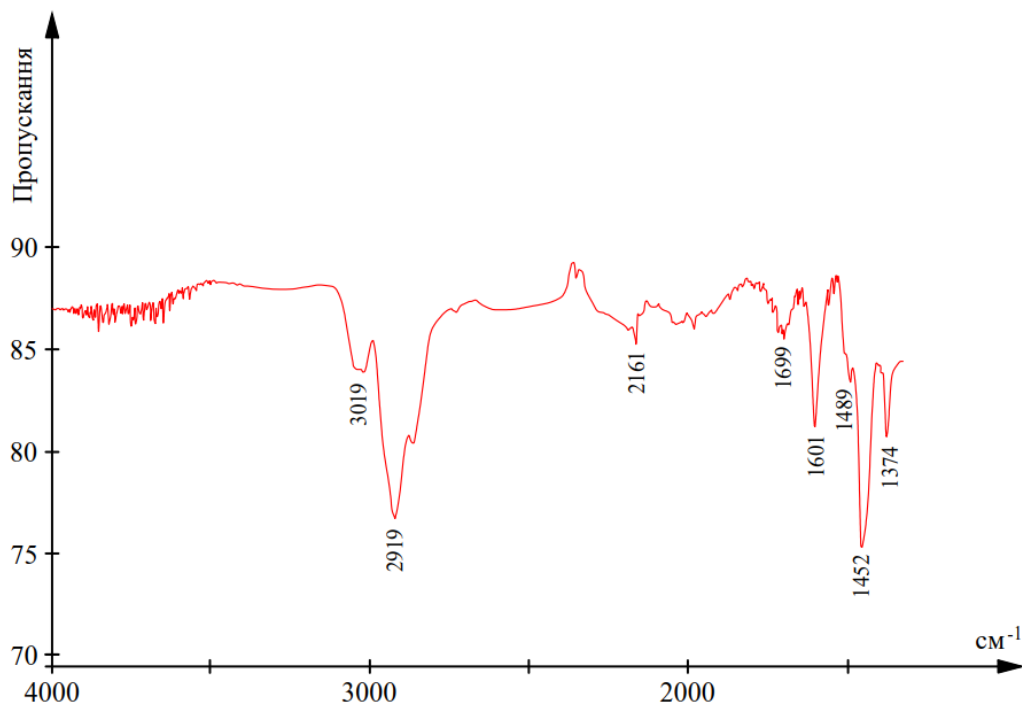


Рис. 5.26. ІЧ-спектр кумарон-інденового модифікатора (зразок КІМ4)

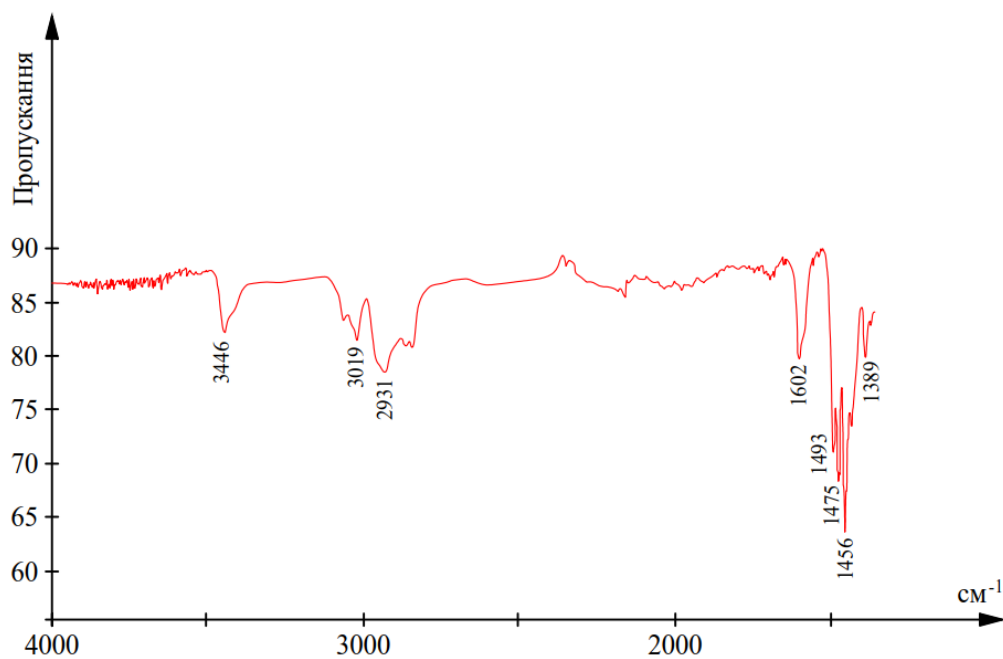


Рис. 5.27. ІЧ-спектр кумарон-інден-карбазольного модифікатора (зразок КІМ-А2)

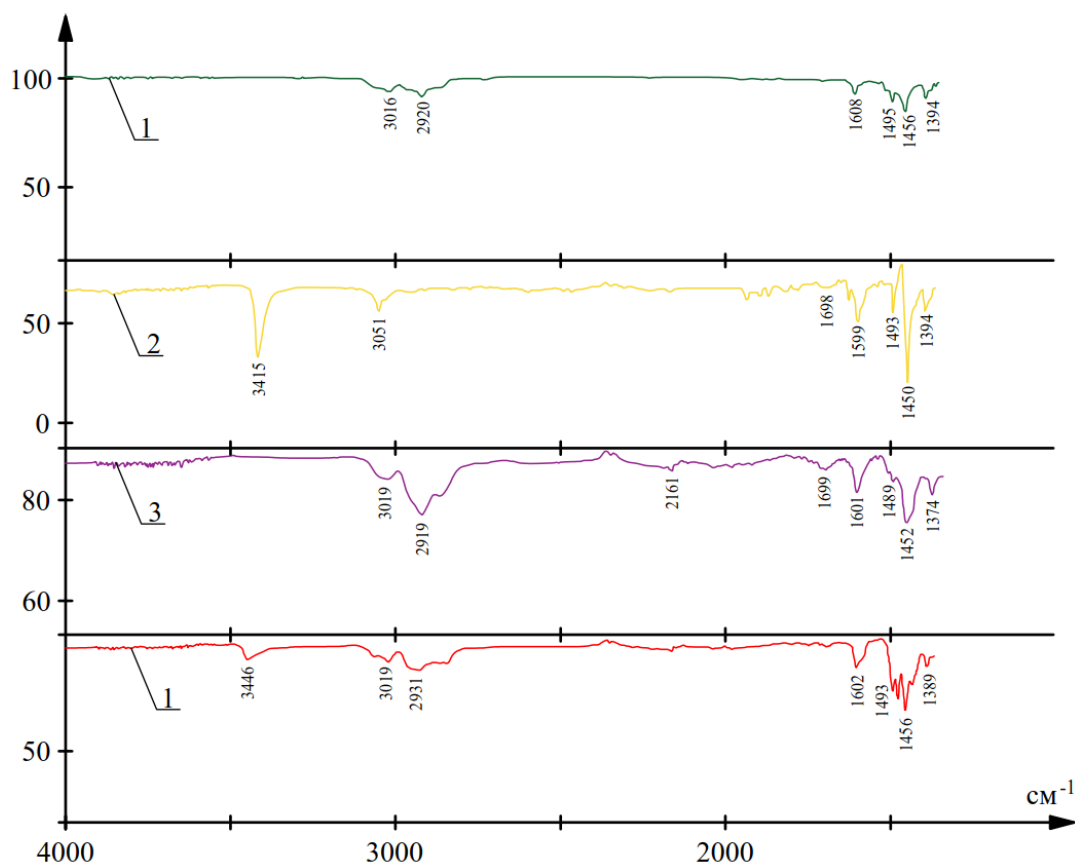


Рис. 5.28. ІЧ-спектри: 1 – ВКІФЗ; 2 – карбазолу; 3 – КІМ4; 4 – КІМ-А2

Таблиця 5.28

Характерні відмінності та типові значення піків ІЧ-спектрів
ВКІФЗ, карбазолу, КІМ4 та КІМ-А2

№	Показник	Значення				Висновок щодо приналежності піку (Munteanu, 2005; Noskov, 1969; Xu, 2005)
		ВКІФЗ	Карбазол	КІМ4	КІМ-А2	
1.	Хвильове число, cm^{-1}	–	3414	–	3446	ν (N–H) в пірольному кільці
2.	Хвильове число, cm^{-1}	3016	3050	3019	3019	ν (C–H) в бензольному кільці
3.	Хвильове число, cm^{-1}	2920	–	2919	2931	ν (C–H) асиметричний в CH_2 групах

Продовження табл. 5.28

4.	Хвильове число, см^{-1}	2158	—	2161	—	$\nu (\text{C} \equiv \text{C})$ в алкіні
5.	Хвильове число, см^{-1}	1696	1698	1699	1696	$\nu (\text{C}=\text{C})$ в бензольному кільці або $\nu (\text{C}-\text{H})$ в циклоалкеновому кільці
6.	Хвильове число, см^{-1}	1607	1599	1601	1603	$\nu (\text{C}=\text{C})$ в бензольному кільці
7.	Хвильове число, см^{-1}	1495	1493	1489	1493	
8.	Хвильове число, см^{-1}	1456	1450	1452	1456	
9.	Хвильове число, см^{-1}	1393	1394	1374	1389	

При цьому, між КІМ та КІМ-А (рис. 5.26-5.28, табл. 5.28) спостерігаються суттєві відмінності. КІМ-А містить пірольне кільце та відносно менше груп CH_2 , алкінових фрагментів і циклоалкенових кілець. Обидва продукти характеризуються приблизно однаковим вмістом ароматичних кілець. Тому можна припустити, що присутність карбазолу в сировинній суміші сприяє зменшенню стирену в (ко)олігомеризаті. Очевидно, що карбазол не просто диспергується/розчиняється у смолі, а приєднується до неї у місцях присутності циклоалкенових, ненасичених CH_2 і алкінових груп.

Зменшення вмісту CH_2 груп і наявність азотовмісних компонентів значно покращує адгезійні властивості КІМ-А (порівняно з КІМ).

5.7. Модифікування дорожнього нафтового бітуму КІМ-А

Попередні результати модифікування дорожнього бітуму отриманими в різних умовах зразками КІМ-А (п.п. 5.1 і 5.2) показали, що він володіє значно кращими адгезійними характеристиками, ніж КІМ. Проте, для підтвердження можливості застосування кумарон-інден-карбазольної смоли як товарного адгезійного модифікатора (який, при співрозмірному з промисловими адгезивами дозуванні дозволяє отримати товарний модифікований бітум)

зразком КІМ-А25 (синтезованим у встановлених в п.п. 5.3 оптимальних умовах) було промодифіковано дорожній нафтовий бітум марки БНД 70/100 (БНД4, п.п. 2.1.3). Умови змішування були такі ж, як при модифікуванні бітуму звичайним КІМ, а саме:

- температура – 180 °С;
- тривалість – 60 хв.;
- модифікований критерій Рейнольдса (інтенсивність змішування) - 109500.

В табл. 5.29 наведено результати додавання зразку КІМ-А25 до бітуму.

Таблиця 5.29

Модифікування дорожнього бітуму БНД 70/100 кумарон-інденовим модифікатором з азотовмісною функційною групою

№ з/п	Показник	Вимоги ¹ до БМПА 70/100-55	Вимоги ² до БНД-А 70/100	Значення для вихідного бітуму ⁵	Значення для модифікованого бітуму при вмісті КІМ-А25 в ньому					
					0,1 % мас.	0,5 % мас.	1,0 % мас.	1,5 % мас.	2,0 % мас.	7,0 % мас.
1	Однорідність	У БМП не повинно спостерігатись згустків та частинок полімеру	—	Однорідний (+)	+	+	+	+	+	+
2	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	≥55	45-51	46	46	46	46	47	47	52
3	Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71-100	71-100	71	71	71	70	66	64	42
4	Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	—	≥60	91	92	91	89	85	83	57
5	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	≥75	≥75	39	43	58	85	89	96	100
6	Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	≥4,5	5,0	2,5	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0	5,0
7	Адгезія низькотемпературна, %	—	—	—	31	44	74	83	91	97

Продовження табл. 5.29

8	Зміна властивостей після прогрівання за методом RTFOT ³									
	- зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	—	≥ 4,0	2,0	2,0	2,5	4,0	4,5	4,5	4,5
	- зчеплюваність з поверхнею скла, %	—	≥ 60	31	33	48	75	78	82	92
	- зміна температури розм'якшеності, °C	≤ 6	— ⁴	7,2	7,5	6,8	4,8	4,3	4,5	5,7
	- залишкова пенетрація, %	≥ 65	— ⁴	64,8	66,4	71,9	78,3	79,8	80,9	76,3
	- зміна маси після прогрівання, %	—	— ⁴	0,128	0,233	0,193	0,312	0,279	0,377	0,230

¹Згідно (ДСТУ 9116:2021).

²Згідно (СОУ 45.2-00018112-067:2011; ДСТУ 4044:2019).

³Згідно (ДСТУ EN 12607-1:2015).

⁴Є рекомендованими, їх визначають у разі приготування асфальтобетонних та бітумомінеральних сумішей, модифікованих бітумних в'язучих та бітумних емульсій.

⁵Чистий немодифікований бітум (БНД4, характеристики наведені в п.п. 2.1.3).

Як видно з табл. 5.29 у КІМ-А, порівняно з КІМ, значно слабше виражений термопластичний модифікуючий ефект. Так, зі збільшенням вмісту КІМ-А в бітумі його температура розм'якшення збільшується, а penetрація зменшується доволі слабо. Це пояснюється невисокою $t_{\text{розм.}}$ модифікатора (зокрема, для зразка КІМ-А25 – 71 °С).

Загалом, розглядати КІМ-А як термопластичний модифікатор – не коректно, оскільки навіть при його вмісті в модифікованому бітумі на рівні 7,0 % мас. не вдалось забезпечити необхідну температуру розм'якшення (орієнтуючись на марку БМПА 70/100-55 згідно **(ДСТУ 9116:2021)**). При цьому penetрація і дуктильність впали нижче дозволеного значення (табл. 5.29).

Якщо розглядати КІМ-А як адгезійний додаток, то для отримання товарного бітуму, модифікованого адгезійними модифікаторами, в нашому випадку марки БНД-А 70/100, необхідно користуватись вимогами нормативних документів, які стосуються саме адгезивів, зокрема, СОУ 45.2-00018112-067:2011 і ДСТУ 4044:2019. Тоді, аналізуючи дані, наведені в табл. 5.29, можна стверджувати, що необхідних значень всіх адгезійних показників вдається отримати при вмісті КІМ-А в бітумі $\geq 1,0$ % мас. При меншій його кількості у в'язучому показники адгезії не відповідають вимогам до марки БНД-А 70/100 згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011. При додаванні КІМ-А в бітум понад 1,0 % мас. погіршення penetрації виходить за допустимі межі згідно вимог до БНД-А 70/100 відповідного нормативного документа (**ДСТУ 4044:2019**).

Таким чином, можна зробити висновок про позитивний ефект від введення в структуру кумарон-інденового модифікатора азотовмісної функційної групи. Очевидно, саме остання забезпечила зменшення дозування модифікатора з 7,0 % мас (для КІМ, табл. 3.23) до 1,0 % мас. (для КІМ-А табл. 5.29). Така витрата досліджуваного модифікатора є співрозмірною з витратою промислових адгезійних додатків (залежно від типу – 0,1-2,0 % мас.) (**AkzoNobel, 2013; Солодкий і Сідун, 2021**).

Як було зазначено в попередній частині роботи (п.п. 4.1-4.3) адгезійний ефект модифікування бітуму кумарон-інденовими додатками, зокрема і КІМ-А,

найбільш коректно оцінювати за покращенням адгезійних показників відносно вихідного бітуму (п.п. 2.4.5.).

Слід зауважити, що для реальної оцінки адгезійної ефективності додатків даний показник розраховували для бітуму модифікованого такою кількістю додатку, яка співрозмірна з середньою витратою промислових адгезійних додатків – 1,0 % мас. Для порівняння розраховували покращення адгезійних показників вихідного бітуму, які необхідні для виконання вимог **(СОУ 45.2-00018112-067:2011)**.

Результати розрахунку покращення адгезійних показників, а також ефективності досліджуваних модифікаторів наведено в табл. 5.30-5.32.

Таблиця 5.30

Необхідне покращення адгезійних показників вихідного бітуму відносно вимог нормативного документу **(СОУ 45.2-00018112-067:2011)**

Вихідний бітум	Значення покращення адгезії	
	зі склом (A_{C1+}), %	зі щебенем ($A_{Щ1+}$), %
БНД1	63,0	66,7
БНД4	92,3	100,0

Таблиця 5.31

Досягнуте покращення адгезійних показників модифікованого бітуму відносно вихідного

Вихідний бітум	Значення покращення адгезії	
	зі склом (A_{C2+}), %	зі щебенем ($A_{Щ2+}$), %
БНД1, модифікований 1,0 % мас. КІМ	8,7	3,4
БНД4, модифікований 1,0 % мас. КІМ-А	117,9	100,0

Таблиця 5.32

Ефективність досліджуваних модифікаторів

Модифікатор	Ефективність відносно зчеплюваності	
	зі склом, % $\frac{A_{C2+} \cdot 100}{A_{C1+}}$	зі щебенем, % $\frac{A_{\text{Щ}2+} \cdot 100}{A_{\text{Щ}1+}}$
KIM	13,8	5,1
KIM-M ¹	52,4	15,0
KIM-K ²	59,5	25,0
KIM-E ³	76,2	25,0
KIM-A	127,7	100,0

¹Дані з табл. 4.23.²Дані з табл. 4.7.³Дані з табл. 4.14.

З отриманих результатів видно, що досягнуте покращення адгезійних показників модифікованого бітуму відносно вихідного є значно вищим у випадку використання як модифікатора KIM-A, порівняно з KIM (табл. 5.31). Це свідчить про ефективність введення в структуру кумарон-інденового модифікатора азотовмісної функційної групи. При цьому 1,0 % мас. цілком, а у випадку адгезії до скла з надлишком, вистачає для досягнення необхідного покращення адгезійних показників вихідного бітуму відносно вимог нормативного документу (**СОУ 45.2-00018112-067:2011**) (табл. 5.30, 5.31).

Щодо ефективності, то серед усіх досліджуваних кумарон-інденових додатків найбільш ефективним, з огляду на здатність зчіплюватись з поверхнею мінерального матеріалу, виявився саме KIM-A (табл. 5.32).

Підсумовуючи отримані результати модифікування дорожнього бітуму KIM-A можна сказати, що карбазол (азотовмісна функційна група) позитивно вплинув на його адгезійні характеристики. При цьому досягнутого покращення виявилось достатньо для можливого промислового застосування KIM-A як

адгезійного додатку з позиції його витрати в процесі модифікування і, як наслідок, конкурування з використовуваними на даний час адгезивами.

5.8. Отримання асфальтобетону з використанням дорожнього нафтового бітуму, модифікованого КІМ-А

Останнім етапом досліджень у створенні кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою було одержання асфальтобетонної суміші і випробування відповідного їй кінцевого покриття – асфальтобетону за участі бітуму, модифікованого КІМ-А. Для цього використовували дорожній нафтовий бітум марки БНД 70/100 (БНД4 згідно п.п. 2.1.3), звичайний і модифікований 1,0 % мас. зразком КІМ-А25 (БНД-А 70/100 згідно п.п. 5.7).

Склад асфальтобетонної суміші наведений в табл. 5.33.

Таблиця 5.33

Склад асфальтобетонної суміші

Матеріал	Вміст матеріалу, % 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)	10,0
Разом	100,00
Бітум БНД4 або Бітум БНД4 + 1,0 % мас. КІМ-А25	6,5

В табл. 5.34 наведено фізико-механічні властивості асфальтобетонів марки АСГ.Др.Щ.А.НП.І.

Таблиця 5.34

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

№ з/п	Назва показника	Значення показника для асфальтобетону з використанням:	
		БНД4	БНД4 + 1,0 % мас. КІМ-А25
1	Середня густина, г/см ³	2,33	2,36
2	Водонасичення, % за об'ємом	1,08	0,64
3	Межа міцності при стиску, МПа, за температури:		
	20 °С	4,3	5,1
	50 °С	2,2	2,3

Як видно з табл. 5.34 модифікування дорожнього бітуму 1,0 % мас. досліджуваного КІМ-А покращує фізико-механічні властивості отриманого асфальтобетону марки АСГ.Др.Щ.А.НП.І. Так, при засосуванні КІМ-А зменшується показник водонасичення, а межа міцності при стиску за температури 20 °С підвищується. Це свідчить про кращі адгезійні властивості модифікованого гарячого асфальтобетону відносно немодифікованого.

5.9. Висновки до розділу

Введення в структуру кумарон-інденового модифікатора азотовмісної функційної групи (її носій – карбазол) є доцільним; модифікований кумарон-інден-карбазольним додатком бітум володіє значно кращими адгезійними властивостями, ніж вихідний бітум чи бітум з додатками КІМ.

Температура відгонки непрореагованої сировини від (ко)олігомеризату суттєво впливає на кількість і характеристики КІМ-А. Її значення на рівні 150 °С забезпечує достатньо високий і вихід додатку, і його характеристики (адгезійні).

Вивчено вплив основних чинників на процес одержання КІМ-А. Для забезпечення максимального виходу продукту з належними характеристиками (першочергово, позитивний вплив на адгезійні характеристики бітуму) їх значення повинні бути наступними: кількість карбазолу в реакційній суміші – 10,0-20,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини (співвідношення карбазол:смолоутворюючі компоненти повинно становити 1:5-10); кількість каталізатора в реакційному середовищі – 2,5-3,0 % мас. на сировину (ВКІФЗ + карбазол); температура – близько 70-130 °С; тривалість – 30-60 хв.

Розроблено математичні залежності функцій відклику від чинників керування процесом одержання кумарон-інден-карбазольного модифікатора, на основі яких встановлено оптимальні умови цього процесу, а саме: вміст карбазолу в сировині – 19,50 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини (стирен, кумарон, інден); кількість каталізатора в реакційному середовищі – 8,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти (стирен, кумарон, інден, карбазол); температура процесу – 115 °С; тривалість процесу – 46 хв.

Досліджено кінетичні закономірності процесу одержання КІМ-А, зокрема, у температурному інтервалі 70–130 °С для реакцій (ко)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-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою.

Встановлено характер впливу кумарон-інден-карбазольного модифікатора на характеристики дорожнього бітуму. Так, у КІМ-А, порівняно з КІМ, значно слабше виражений термопластичний модифікуючий ефект. Навіть при його вмісті в модифікованому бітумі на рівні 7,0 % мас. не вдалось забезпечити

необхідну для марки БМПА 70/100-55 температуру розм'якшення. Введення в структуру КІМ азотовмісної функційної групи максимально позитивно вплинуло на адгезійні характеристики в'язучого. Остання забезпечила зменшення дозування модифікатора з 7,0 % мас (для КІМ) до 1,0 % мас. (для КІМ-А) з огляду на одержання товарного модифікованого бітуму марки БНД-А 70/100. Така витрата є співрозмірною з витратою промислових адгезійних додатків.

Проведено випробування бітуму, модифікованого КІМ-А. Зокрема, приготовано асфальтобетонну суміш, відповідний їй асфальтобетон і проаналізованого його характеристики (підтверджено актом випробування, додаток Е).

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Pyshyev, S., **Prysiazhnyi, Y.**, Bilushchak, H., Korchak, B., Pochapska, I., & Yavorskyi, O. (2025). Creation of experimental-statistical and kinetic models of the coumarone-indene-carbazole resin production process. Results in Engineering, 25, 103689. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.103689>
2. Pyshyev, S., **Prysiazhnyi, Y.**, Demchuk, Y., Borbeyiyong, G. I., & Vytrykush, N. (2025). Adhesive modifiers for bitumen obtained from coumarone-indene fractions of liquid coal coking products. International Journal of Adhesion and Adhesives, 138, 103933. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2024.103933>
3. **Prysiazhnyi, Y.**, Borbeyiyong, G. I., & Pyshyev, S. (2022). Preparation and application of coumarone-indene-carbazole resin as a modifier of road petroleum bitumen 1. Influence of carbazole: raw materials ratio. Chemistry & Chemical Technology, 16, 284. <https://doi.org/10.23939/chcht16.02.284>
4. **Prysiazhnyi, Y.**, Borbeyiyong, G. I., Korchak, B., Pyshyev, S., Shved, M., & Matlakh, Y. (2023). Obtaining and use of coumarone-indene-carbazole resin as a modifier of road petroleum bitumen. 2. Setting the type and amount of catalyst. Chemistry & Chemical Technology, 17(2), 450-459. <https://doi.org/10.23939/chcht17.02.450>

5. Pyshyev, S., **Prysiashnyi, Y.**, Borbeyiyong, G. I., Chervinsky, T., Kułazyński, M., & Grytsenko, Y. (2021). Effect of raw material composition on the properties of road asphalt modifier obtained from liquid coal coking products. *Przemysl Chemiczny*, 100(7), 680-684. <https://doi.org/10.15199/62.2021.7.9>
6. **Присяжний, Ю.В.**, Пиш'єв, С.В., Гурі Ісайя Борбеййонг, Червінський, Т.І., Корчак, Б.О. (2020). Визначення можливості отримання адгезійної добавки до дорожніх бітумів з рідких продуктів коксування вугілля з використанням карбазолу. *ВуглеХімічний журнал*, (6), 27-36. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2020-0-6-27-36>
7. **Присяжний, Ю. В.**, Борбеййонг, Г. І., Пиш'єв, С. В., & Корж, Д. В. (2022). Вплив температури на процес одержання кумарон-інден-карбазольного модифікатора дорожніх нафтових бітумів. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 5(1), 49-55. <https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.049>
8. **Присяжний, Ю.В.**, Пиш'єв, С.В., Гриценко, Ю.Б., Матлах, Ю.В. (2023). Дослідження природи кумарон-інден-карбазольної смоли, що одержується з рідких продуктів коксування вугілля. *ВуглеХімічний журнал*, (4), 18-25. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-4-18-25>
9. **Присяжний, Ю.В.**, Пиш'єв, С.В. (2024). Випробування кумарон-інден-карбазольної смоли та модифікованих нею бітумів. *ВуглеХімічний журнал*, (1), 26-33. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2024-0-1-26-33>
10. Гурі Ісайя Борбеййонг, **Присяжний Ю.В.**, Пиш'єв С.В., Мірошниченко Д.В. (2022). Спосіб одержання модифікатора дорожніх нафтових бітумів (Патент України на корисну модель №151857). Національний університет «Львівська політехніка».

РОЗДІЛ 6. ОДЕРЖАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ ПЛАСТИФІКУЮЧОГО ДОДАТКУ ДО ДОРОЖНІХ БІТУМІВ

На основі проведених і проаналізованих в 3 розділі дисертаційної роботи експериментальних досліджень було вирішено класифікувати кумарон-інденовий модифікатор як термопластичний додаток до дорожніх бітумів, який максимально позитивно впливає на їх температуру розм'якшення. При цьому, зі зростанням $t_{\text{розм.}}$, закономірно, погіршуються дуктильність і пенетрація в'язучого. Для нівелювання негативного впливу КІМ на дуктильність і пенетрацію бітуму до нього необхідно також додавати пластифікатор. Встановлено, що серед доступних речовин найбільш дієвими пластифікаторами є гудрон західноукраїнських нафт (ГЗН) і залишковий екстракт селективного очищення (ЗЕСО). Обое є органічними речовинами з доволі високим вмістом оливних компонентів ароматично-нафтової основи і обое є продуктами переробки нафти.

Проте, ці добавки дещо зменшують температуру розм'якшення і адгезію модифікованого КІМ бітуму. Тому існує проблема пошуку альтернативних пластифікаторів. З огляду на це було висунуто припущення, що доступною і відносно недорогою сировиною для їх отримання може бути низькоякісне (високосірчисте) вугілля, покладами якого Україна володіє достатньою мірою (Амоша, 2013; Білецький, 2011; Довгий, 2001; Зур'ян і Ляшок, 2019; Костик, 2021; Саранчук, 2003).

Роботи (Prysiashnyi et al., 2014; Pysh'yev et al., 2012; Pysh'yev et al., 2012; Pysh'yev et al., 2013; Pysh'yev et al., 2014; Пиш'ев і Присяжний, 2011; Пиш'ев та ін. 2011; Пиш'ев та ін. 2012) показали, що одним з перспективних методів вилучення сірки з вугілля є його низькотемпературна газифікація (НГ) чи оксидатійне знесірчення (ОЗ). Її суть полягає в селективному перетворенні сірки (першочергово, піритної) паро-повітряною сумішшю при температурі 425-450 °С. Цільовим продуктом даної технології є низькосірчисте вугілля. При цьому також утворюються гази знесірчення і смола розкладу. Остання – це суміш

продуктів розкладу органічної маси вугілля. За консистенцією і зовнішнім виглядом – це коричнева чи темно-коричнева, в'язка, слаботекуча чи нерухома речовина. Виходячи з цих візуальних ознак, а також ґрунтуючись на органічному походженні смоли можна припустити, що вона містить достатню кількість рідких ароматичних сполук і тому може використовуватись як пластифікатор дорожніх бітумів, при цьому дешевший за промислові аналоги.

З огляду на вищесказане даний розділ присвячений вивченню можливості одержання пластифікуючого додатку до дорожніх бітумів з низькоякісного (високосірчистого) вугілля. Для цього необхідно було вирішити наступні завдання:

- вибрати умови отримання смоли (умови процесу низькотемпературної газифікації вугілля);
- вивчити вплив чинників на процес отримання смоли (процес НГ вугілля);
- встановити оптимальні умови процесу отримання смоли (процесу НГ вугілля);
- проаналізувати характер впливу смоли, отриманої низькотемпературною газифікацією вугілля на характеристики дорожнього бітуму.

Слід зазначити, що напрям проведення процесу низькотемпературної газифікації в контексті отримання пластифікатора дещо відрізнявся від уже вивченого ОЗ, де основною метою було отримання низькосірчистого вугілля (Prysiashnyi et al., 2014; Pysh'yev et al., 2012; Pysh'yev et al., 2012; Pysh'yev et al., 2013; Pysh'yev et al., 2014; Пиш'ев і Присяжний, 2011; Пиш'ев та ін. 2011; Пиш'ев та ін. 2012). Так, виконання перших двох вище вказаних етапів передбачало отримання, першочергово, максимальної кількості смоли з необхідною її якістю. При цьому характеристики отримуваних зразків смоли порівнювали з характеристиками залишкового екстракту селективного очищення, який був вибраний, як один з оптимальних (найбільш дієвих) пластифікаторів при модифікуванні дорожнього бітуму КІМ. Тобто ЗЕСО

використали як еталонний пластифікатор, на якість якого потрібно рівнятися при отриманні смоли низькотемпературної газифікації вугілля.

6.1. Вибір умов отримання

Досвід, отриманий з вивчення процесу ОЗ (**Prysiashnyi et al., 2014; Pysh'yev et al., 2012; Pysh'yev et al., 2012; Pysh'yev et al., 2013; Pysh'yev et al., 2014; Пиш'єв і Присяжний, 2011; Пиш'єв та ін. 2011; Пиш'єв та ін. 2012**) показав, що незмінними умовами його здійснення є:

- тип сировини;
- розмір частинок сировини;
- лінійна швидкість руху оксиданту.

У згаданих роботах було встановлено, що найбільший вихід смоли отримується при використанні бурого вугілля. З огляду на це було прийнято рішення в дослідженнях використовувати саме буре вугілля.

Щодо розмірів сировини, то використовували фракцію бурого вугілля, розміром зерна 0,1-0,25 мм. При газифікації фракції до 0,1 мм найлегші частинки вугілля здатні виноситись з леткими продуктами реакцій і попадати у смолу, чим погіршують її якість. При збільшенні розмірів зерен вугілля понад 0,5 мм частина утворених летких продуктів осідає у його порах, що призводить до зменшення кількості отримуваної смоли.

Процес НГ вугілля є гетерофазним (реакції відбуваються між газами та твердими тілами). Його загальна швидкість, першочергово, залежить від швидкості доставки реагенту (оксиданту) до поверхні твердого тіла (вугілля), яка, своєю чергою, визначається лінійною швидкістю руху оксиданту. На основі аналізу робіт (**Prysiashnyi et al., 2014; Pysh'yev et al., 2012; Pysh'yev et al., 2012; Pysh'yev et al., 2013; Pysh'yev et al., 2014; Пиш'єв і Присяжний, 2011; Пиш'єв та ін. 2011; Пиш'єв та ін. 2012**) дослідження здійснювали при лінійній швидкості руху оксиданту не менше 0,0250 м/с. Саме таке її значення, при крупності зерна вугілля 0,1-0,25 мм, забезпечує оптимальні значення показників

гідродинаміки процесу (він не лімітується швидкістю доставки оксиданту до частинок вугілля).

Підсумовуючи вищесказане незмінні умови процесу НГ вугілля (процесу одержання смоли) були вибрані наступні:

- тип сировини – буре вугілля;
- розмір частинок сировини – 0,1-0,25 мм;
- лінійна швидкість руху оксиданту – 0,0250 м/с.

6.2. Вплив чинників на процес отримання

Змінними чинниками, які впливають на процес низькотемпературної газифікації вугілля, зокрема, визначають глибину (ступінь) перетворення його органічної матриці, кількість та характеристики цільового продукту, енергетичні й матеріальні витрати тощо, у випадку отримання смоли є:

- склад оксиданту;
- кратність витрати оксиданту;
- температура;
- тривалість.

З огляду на вищесказане, даний підрозділ дисертаційної роботи присвячений вивченню впливу цих чинників на процес НГ вугілля в незмінних умовах (табл. 6.1), що були визначенні в п.п 6.1.

Таблиця 6.1

Незмінні умови низькотемпературної газифікації

Умова	Тип/значення
Сировина	Буре вугілля
Розмір частинок сировини	0,1-0,25 мм
Лінійна швидкість руху оксиданту ¹	0,0250 м/с

¹Оксидант – суміш повітря і водяної пари.

6.2.1. Вплив складу оксиданту. Як було зазначено вище оксидантом в досліджуваному процесі є суміш повітря і водяної пари. Вивчаючи вплив складу оксиданту на кількість і характеристики отримуваної смоли, змінювали об'ємне співвідношення водяна пара : повітря в кожному наступному досліді. Значення інших чинників були фіксовані (табл. 6.2). Низькотемпературну газифікацію здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.2.

Таблиця 6.2

Фіксовані значення змінних чинників процесу НГ

Чинник	Значення
Температура, °C	425
Тривалість, хв.	15,0
Кратність витрати оксиданту, м ³ /(год·кг)	2,4

На рис. 6.1 і в табл. 6.3 наведено результати вивчення впливу складу оксиданту в процесі НГ на кількість і характеристики отримуваної смоли.

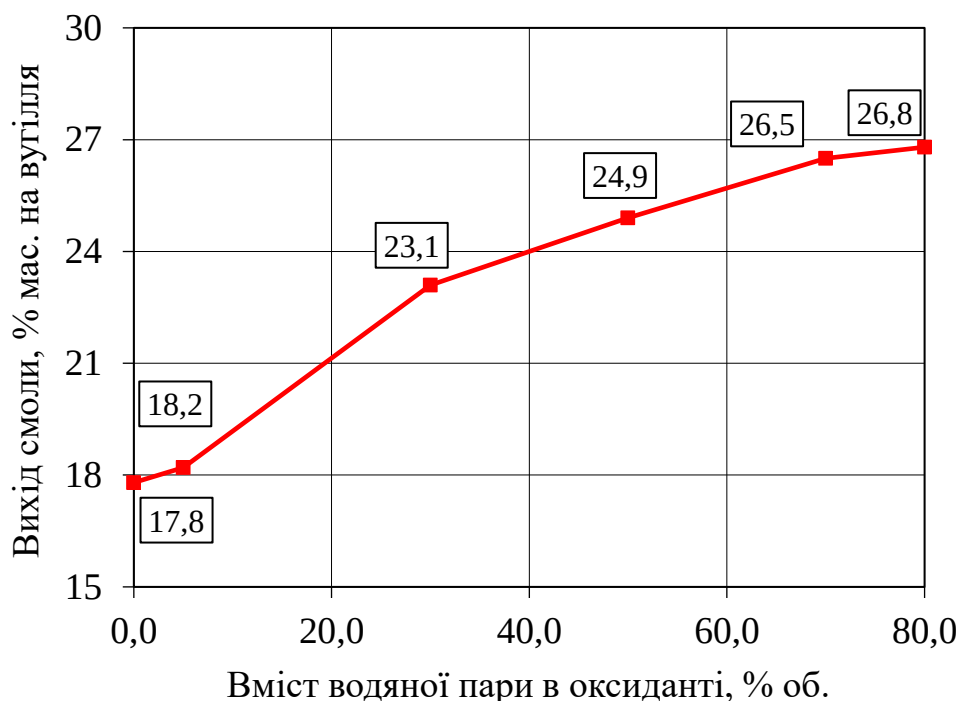


Рис. 6.1. Залежність виходу смоли від складу оксиданту

Як видно з рис. 6.1, при збільшенні вмісту водяної пари (в.п.) в оксиданті

зростає кількість утвореної смоли розкладу органічної частини вугілля. Це, імовірно, пояснюється тим, що додавання водяної пари до оксиданту зменшує реакції вигорання ОМВ за температури процесу 425 °С. Ця тенденція має доволі стрімкий характер до 70 % об. водяної пари в оксиданті. Подальше додавання в.п. до повітря дуже слабо впливає на вихід цільового продукту.

Слід зауважити, що перед дослідженням характеристик смоли розкладу її попередньо очищали від твердих частинок вугілля методом фільтрування (п.п. 2.2.2). Характеристики смоли наведені у табл. 6.3.

Таблиця 6.3

Вплив складу оксиданту на характеристики смоли

Зразок смоли/показник	Значення для ЗЕСО ¹	Значення для зразка смоли, отриманого при вмісті водяної пари в оксиданті, % об.					
		0,0	5,0	30	50	70	80
Зразок смоли	—	СМ1	СМ2	СМ3	СМ4	СМ5	СМ6
Густина при 20 °С, кг/м ³	987,30	1060	1057	1053	1049	1048	1046
В'язкість кінематична, мм ² /с:							
за температури 50 °С	128,40	134,10	131,33	129,45	129,10	126,14	124,79
за температури 80 °С	27,85	34,01	33,90	33,37	32,60	33,08	31,94
за температури 100 °С	11,80	17,31	18,24	16,57	16,01	16,53	15,31
Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.	—	1,67	1,64	1,51	1,40	1,34	1,36

¹ Залишковий екстракт селективного очищення оливних фракцій, табл. 2.10.

Як видно із таблиці 6.3, при збільшенні кількості водяної пари в оксиданті спостерігається зменшення густини і кінематичної в'язкості смоли розкладу ОМВ. Це пов'язано з тим, що водяна пара запобігає реакціям деструкції, як вугілля, в цілому, так і його високонденсованих структур. Додавання водяної пари до повітря практично не впливає на вміст сірки у смолі. Так, останній у вихідному вугіллі становить 4,12 % мас. Проведення процесу без водяної пари

забезпечує зменшення сірки у смолі до 1,68 % мас., а 80 % об. в.п. – до 1,37 % мас.

Якщо порівнювати отримані зразки смоли (СМ1-СМ6) із залишковим екстрактом селективного очищення оливних фракцій (табл. 6.3), то видно, що найбільш схожими до ЗЕСО є зразки СМ5 і СМ6, отримані при вмісті в.п. в оксиданті на рівні 70 і 80 % об., відповідно. Подальші дослідження проводили при вмісті водяної пари в оксиданті 70 % об., оскільки таке значення забезпечує найкраще співвідношення вихід смоли : якість смоли.

6.2.2. Вплив температури. Вивчаючи вплив температури на кількість і характеристики отримуваної смоли, змінювали її значення у кожному наступному досліді. Значення інших чинників були фіксовані (табл. 6.4). Низькотемпературну газифікацію здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.2.

Таблиця 6.4

Фіксовані значення змінних чинників процесу НГ

Чинник	Значення
Тривалість, хв.	15,0
Вміст водяної пари в оксиданті, % об.	70
Кратність витрати оксиданту, м ³ /(год·кг)	2,4

На рис. 6.2 і в табл. 6.5 наведено результати вивчення впливу температури процесу НГ на кількість і характеристики отримуваної смоли.

З рис. 6.2 видно, що при збільшенні температури процесу кількість утвореної смоли розкладу органічної маси вугілля зростає. Це можна пояснити тим, що температура інтенсифікує реакції окиснення і розкладу ОМВ. Вихід смоли виходить на максимум при температурі процесу 425 °С, а далі практично не змінюється.

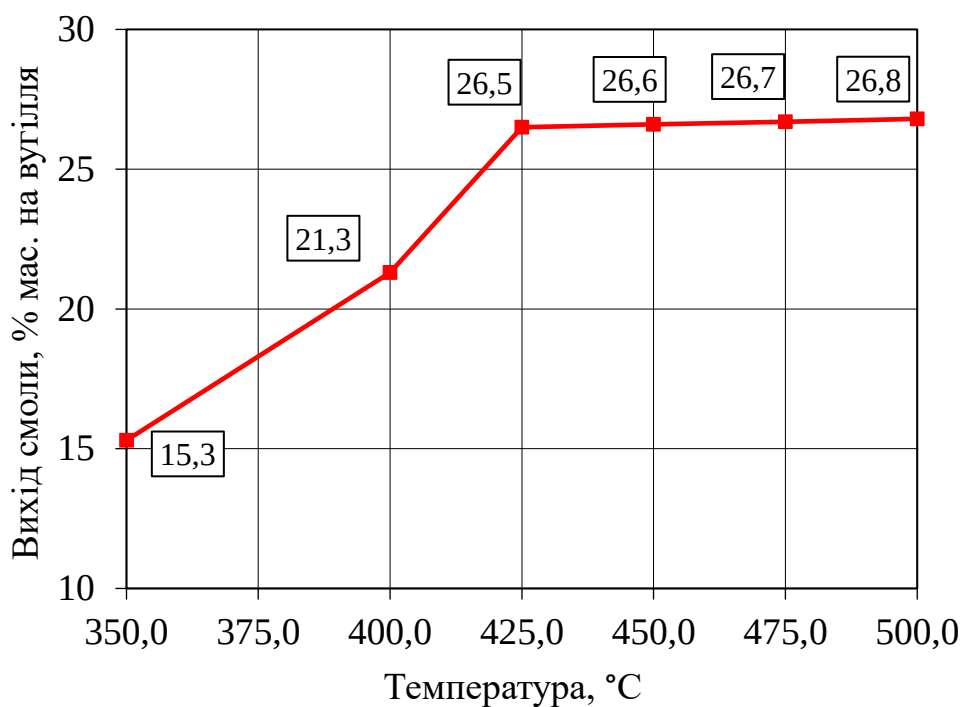


Рис. 6.2. Залежність виходу смоли від температури процесу

Таблиця 6.5

Вплив температури на характеристики смоли

Зразок смоли/показник	Значення для ЗЕСО ¹	Значення для зразка смоли, отриманого при температурі процесу, °C					
		350	400	425	450	475	500
Зразок смоли	—	СМ7	СМ8	СМ5	СМ9	СМ10	СМ11
Густина при 20 °C, кг/м ³	987,30	1019	1032	1048	1054	1060	1072
В'язкість кінематична, мм ² /с:							
за температури 50 °C	128,40	119,39	123,88	126,14	128,95	133,05	135,11
за температури 80 °C	27,85	29,20	30,16	32,07	33,32	34,17	34,78
за температури 100 °C	11,80	13,95	14,31	15,52	15,97	16,31	16,47
Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.	—	1,71	1,52	1,34	1,28	1,21	1,19

¹ Залишковий екстракт селективного очищення оливних фракцій, табл. 2.10.

З табл. 6.5 видно, що при збільшенні температури процесу спостерігається зростання густини та кінематичної в'язкості смоли розкладу ОМВ. Зростання температури сприяє реакціям розкладу висококонденсованих органічних структур сировини. Щодо вмісту сірки у смолі, то підвищення температури понад 350 °С дуже слабо впливає на зміну даного показника, орієнтуючись на вміст сірки у вихідному вугіллі (4,12 % мас.).

Якщо порівнювати отримані зразки смоли (СМ5, СМ7-СМ11) із залишковим екстрактом селективного очищення оливних фракцій (табл. 6.5), то видно, що найбільш схожими до ЗЕСО є зразки СМ5, СМ7, СМ8, отримані при 350, 400 і 425 °С відповідно. Проте, оскільки вихід СМ7 і СМ8 є надто низьким (рис. 6.2), то подальші дослідження проводили при температурі 425 °С.

6.2.3. Вплив кратності витрати оксиданту. Вивчаючи вплив кратності витрати оксиданту (КВО) на кількість і характеристики отримуваної смоли, змінювали її значення у кожному наступному досліді. Значення інших чинників були фіксовані (табл. 6.6). Низькотемпературну газифікацію здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.2.

Таблиця 6.6

Фіксовані значення змінних чинників процесу НГ

Чинник	Значення
Температура, °С	425
Тривалість, хв.	15,0
Вміст водяної пари в оксиданті, % об.	70

На рис. 6.3 і в табл. 6.7 наведено результати вивчення впливу кратності витрати оксиданту в процесі НГ на кількість і характеристики отримуваної смоли.

З рис. 6.3 видно, що збільшення кратності витрати оксиданту призводить до зростання виходу смоли. Тобто, при збільшенні КВО посилюються реакції

розкладу ОМВ, про що свідчить збільшення кількості утворюваної смоли в інтервалі значень КВО 1,2 – 2,4 м³/(год·кг) на 9,40 % мас. Далі збільшувати кількість оксиданту в системі недоцільно, оскільки збільшення виходу смоли в інтервалі значень КВО 2,4 – 4,8 м³/(год·кг) становить всього 0,9 % мас.

Таблиця 6.7

Вплив кратності витрати оксиданту на характеристики смоли

Зразок смоли/показник	Значення для ЗЕСО ¹	Значення для зразка смоли, отриманого при КВО, м ³ /(год·кг)				
		1,2	1,8	2,4	3,6	4,8
Зразок смоли	—	СМ12	СМ13	СМ5	СМ14	СМ15
Густина при 20 °С, кг/м ³	987,30	1035	1039	1048	1053	1065
В'язкість кінематична, мм ² /с:						
за температури 50 °С	128,40	124,05	124,39	126,14	128,77	129,49
за температури 80 °С	27,85	31,07	31,84	32,07	32,95	33,67
за температури 100 °С	11,80	14,86	15,10	15,52	15,84	16,01
Вміст загальної сірки (S _t ^d), % мас.	—	1,17	1,26	1,34	1,61	1,87

¹ Залишковий екстракт селективного очищення оливних фракцій, табл. 2.10.

З табл. 6.7 видно, що при збільшенні кратності витрати оксиданту спостерігається зростання густини та кінематичної в'язкості смоли розкладу ОМВ. Зростання КВО сприяє реакціям розкладу висококонденсованих органічних структур сировини. Щодо вмісту сірки у смолі, то при збільшенні КВО понад 1,2 м³/(год·кг) він починає дещо зростати.

Якщо порівнювати отримані зразки смоли (СМ5, СМ12-СМ15) із залишковим екстрактом селективного очищення оливних фракцій (табл. 6.7), то видно, що найбільш схожими до ЗЕСО є зразки СМ5, СМ12 і СМ13, отримані при КВО 1,2, 1,8, 2,4 м³/(год·кг) відповідно. Проте, оскільки вихід СМ12 і СМ13

є надто низьким (рис. 6.3), то подальші дослідження проводили при кратності витрати оксиданту на рівні $2,4 \text{ м}^3/(\text{год} \cdot \text{кг})$.

6.2.4. Вплив тривалості. Вивчаючи вплив тривалості процесу на кількість і характеристики отримуваної смоли, змінювали її значення у кожному наступному досліді. Значення інших чинників були фіксовані (табл. 6.8). Низькотемпературну газифікацію здійснювали згідно методики, поданої в п.п. 2.2.2.

Таблиця 6.8

Фіксовані значення змінних чинників процесу ОЗ

Чинник	Значення
Температура, °C	425
Кратність витрати оксиданту, $\text{м}^3/(\text{год} \cdot \text{кг})$	2,4
Вміст водяної пари в оксиданті, % об.	70

На рис. 6.4 і в табл. 6.9 наведено результати вивчення впливу тривалості процесу НГ на кількість і характеристики отримуваної смоли.

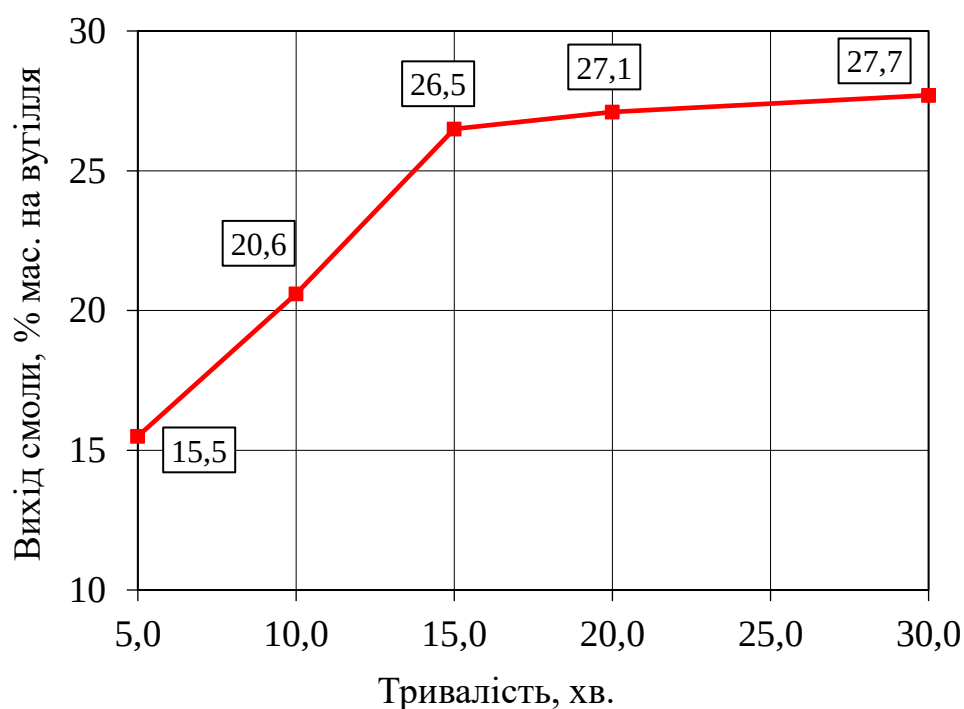


Рис. 6.4. Залежність виходу смоли від тривалості процесу

Таблиця 6.9

Вплив тривалості процесу на характеристики смоли

Зразок смоли/показник	Значення для ЗЕСО ¹	Значення для зразка смоли, отриманого при тривалості, хв				
		5	10	15	20	30
Зразок смоли	—	СМ16	СМ17	СМ5	СМ18	СМ19
Густина при 20 °С, кг/м ³	987,30	1031	1039	1048	1054	1060
В'язкість кінематична, мм ² /с:						
за температури 50 °С	128,40	121,13	124,59	126,14	128,96	134,72
за температури 80 °С	27,85	29,95	31,11	32,07	32,84	34,11
за температури 100 °С	11,80	13,11	14,63	15,52	15,77	16,17
Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.	—	1,81	1,51	1,34	1,29	1,27

¹ Залишковий екстракт селективного очищення оливних фракцій, табл. 2.10.

З рис. 6.4 видно, що при збільшенні тривалості процесу зростає вихід смоли. При цьому дана тенденція має доволі стрімкий характер до тривалості на рівні 15 хв. Далі кількість утвореної смоли збільшується незначно. Пояснюється це тим, що у перші 15 хв домінують реакції деструкції ОМВ, а зі збільшенням часу проведення процесу понад 15 хв інтенсифікуються інші типи хімічних перетворень, зокрема, реакції вигорання вугілля за температури проведення процесу (425 °С).

З табл. 6.9 видно, що при збільшенні тривалості процесу спостерігається зростання густини та кінематичної в'язкості смоли розкладу ОМВ. Продовження процесу сприяє реакціям розкладу висококонденсованих органічних структур сировини. Щодо вмісту сірки у смолі, то збільшення тривалості понад 5 хв дуже слабо впливає на зміну даного показника, орієнтуючись на вміст сірки у вихідному вугіллі (4,12 % мас.).

Якщо порівнювати отримані зразки смоли (СМ5, СМ16-СМ19) із залишковим екстрактом селективного очищення оливних фракцій (табл. 6.9), то видно, що найбільш схожими до ЗЕСО є зразки СМ5, СМ16, СМ17, отримані при тривалості процесу 5, 10 і 15 хв відповідно. Проте, оскільки вихід СМ16 і СМ17 є надто низьким (рис. 6.4), то оптимальною тривалістю процесу НГ доцільно вважати значення на рівні 15 хв.

6.3. Оптимальні умови процесу

На основі проведених і описаних в п.п. 6.2 досліджень близькими до оптимальних умовами процесу НГ, з огляду на отримання смоли розкладу органічної маси вугілля, можна вважати:

- тип сировини – буре вугілля;
- розмір частинок сировини – 0,1-0,25 мм;
- лінійна швидкість руху оксиданту – 0,0250 м/с;
- кратність витрати оксиданту – 2,4 м³/(год·кг);
- вміст водяної пари в оксиданті – 70 % об.;
- температура – 425 °С;
- тривалість – 15 хв.

Слід зазначити, що такі значення умов процесу є справедливими виключно для вибраного для досліджень бурого вугілля. Також вони були вибрані виходячи з необхідності забезпечити максимальний вихід смоли розкладу, при її відносно низькій в'язкості і густині.

Кількісні та якісні характеристики отриманої за таких умов смоли наведені в табл. 6.10.

Таблиця 6.10

Кількісні та якісні характеристики смоли

Показник	Значення для ЗЕСО ¹	Значення для зразка смоли СМ5 ²
Вихід, % мас. (на вугілля)	—	26,5
Густина при 20 °С, кг/м ³	987,30	1048
В'язкість кінематична, мм ² /с:		
за температури 50 °С	128,40	127,15
за температури 80 °С	27,85	33,08
за температури 100 °С	11,80	16,53
Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.	—	1,35

¹ Залишковий екстракт селективного очищення оливних фракцій, табл. 2.10.

² Зразок, отриманий в оптимальних умовах.

6.4. Застосування смоли як пластифікуючого додатку до дорожніх бітумів

Як було сказано на початку даного розділу, візуальні ознаки, а також органічне походження смоли дають можливість припустити, що вона може використовуватись як пластифікатор дорожніх бітумів. Дане припущення підтверджується схожістю смоли за своїми характеристиками до вже використовуваного (п.п. 3.8) як пластифікатор залишкового екстракту селективного очищення оливних фракцій (табл. 6.10).

Для досліджень використовували:

- дорожній нафтовий бітум марки БНД 60/90 (БНД1 згідно табл. 2.7);
- кумарон-інденовий модифікатор, отриманий в оптимальних умовах (зразок КІМ22, п.п. 3.5);
- смолу низькотемпературної газифікації бурого вугілля, отриману в оптимальних умовах (зразок СМ5, п.п. 6.3);
- залишковий екстракт селективного очищення оливних фракцій (п.п. 2.1.4).

Результати модифікування наведені в табл. 6.11.

Як видно (табл. 6.11), модифікування бітуму КІМ (без використання пластифікатора) дозволяє значно підвищити температуру розм'якшення. Проте, поряд з цим, погіршуються пластичні властивості в'язучого (його пенетрація і дуктильність). Додавання пластифікатора (смоли розкладу, зразок СМ5) покращує пластичні властивості модифікованого бітуму, при цьому практично не зменшується його температура розм'якшення. Закономірно, що збільшення дозування пластифікатора приводить до зростання пенетрації і дуктильності отриманої суміші.

Порівнюючи ефективність смоли і залишкового екстракту селективного очищення як пластифікуючих додатків при однаковому їх дозуванні, бачимо, що ЗЕСО є дещо ефективнішим з позиції покращення пластичних властивостей модифікованого бітуму. Проте він суттєвіше зменшує його температуру розм'якшення. Також варто відзначити, що використання смоли деструкції бурого вугілля як пластифікатора, на відміну від ЗЕСО, дещо покращує адгезійні властивості бітуму, модифікованого КІМ.

Таблиця 6.11

Модифікування дорожнього бітуму КІМ разом з пластифікуючими добавками

№ з/п	Тип пластифікатора	Склад модифікованого ¹ бітуму, % мас. на суміш			Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	Адгезія до скла, %	Адгезія до щебеню, бал
		бітум	КІМ22	пластифікатор					
1 ²	—	100,00	—	—	47	62	75	46	3,0
2 ²	—	93,00	7,0	—	54	38	36	94	5,0
3	СМ5	86,0	7,0	7,0	52	42	40	95	5,0
4	СМ5	85,0	7,0	8,0	52	47	46	97	5,0
5	СМ5	84,0	7,0	9,0	51	62	48	100	5,0
6	СМ5	83,0	7,0	10,0	51	65	47	100	5,0
7	Залишковий екстракт селективного очищення	85,0	7,0	8,0	49	55	55	84	4,0

¹Умови модифікування: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 117050.

²Дані табл. 3.23.

6.5. Висновки до розділу

З огляду на необхідність отримання максимальної кількості смоли розкладу органічної частини вугілля, вибрано незмінні умови процесу його низькотемпературної газифікації, зокрема: тип сировини – буре вугілля; розмір частинок сировини – 0,1-0,25 мм; лінійна швидкість руху оксиданту – 0,0250 м/с.

Вивчено вплив основних чинників на процес низькотемпературної газифікації бурого вугілля. Для забезпечення якомога більшого виходу смоли з, одночасно, належною якістю (максимально наближеною до еталонного пластифікатора) їх значення повинні бути наступними: кратність витрати оксиданту – 2,4 м³/(год·кг); вміст водяної пари в оксиданті – 70 % об.; температура – 425 °С; тривалість – 15 хв.

В близьких до оптимальних умов процесу був отриманий зразок смоли у кількості 26,5 % мас. на вугілля, який характеризувався густиною 1048 кг/м³, вміст загальної сірки 1,35 % мас., кінематичною в'язкістю при 80 °С – 33,08 мм²/с, а при 100 °С – 16,53 мм²/с.

Вивчено можливість використання смоли розкладу органічної частини бурого вугілля як пластифікатора дорожнього бітуму. Додавання смоли до бітуму, модифікованого КІМ покращує його пластичні властивості, при цьому практично не зменшує температуру розм'якшення. Збільшення дозування пластифікатора призводить до зростання penetрації і дуктильності отриманої суміші.

Встановлено, що з позиції підвищення дуктильності і penetрації ефективність смоли, як пластифікуючого додатку, дещо нижча, ніж ефективність залишкового екстракту селективного очищення (еталонного пластифікатора); з позиції зменшення температури розм'якшення – навпаки.

Встановлено, що смола, на відміну від ЗЕСО, дещо покращує адгезійні властивості бітуму, модифікованого КІМ.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Pyshyev, S., **Prysiakhnyi, Y.**, Shved, M., Namiesnik, J., & Bratychak, M. (2017). State of the art in the field of emission reduction of sulphur dioxide produced during coal combustion. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(24), 2387-2414. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1426968>
2. Pyshyev, S., **Prysiakhnyi, Y.**, Shved, M., Kułazyński, M., & Miroshnichenko, D. (2018). Effect of hydrodynamic parameters on the oxidative desulphurisation of low rank coal. *International Journal of Coal Science & Technology*, 5, 213-229. <https://doi.org/10.1007/s40789-018-0205-6>
3. Gunka, V., Shved, M., **Prysiakhnyi, Y.**, Pyshyev, S., & Miroshnichenko, D. (2019). Lignite oxidative desulphurization: notice 3—process technological aspects and application of products. *International Journal of Coal Science & Technology*, 6(1), 63-73. <https://doi.org/10.1007/s40789-018-0228-z>
4. **Prysiakhnyi, Y.**, Pyshyev, S., Shved, M., Pochapska, I., Niavkevych, M. (2024). Plasticizing Additive to Road Bitumens Based on High-Sulfur Brown Coal. *Chemistry & Chemical Technology*, 18(4), 623-629. <https://doi.org/10.23939/chcht18.04.623>
5. Пиш'єв, С. В., **Присяжний, Ю. В.**, Швед, М. Є. (2016) Встановлення областей перебігу реакцій перетворення сірки під час оксидативного знесірчення низькометаморфізованого вугілля. *Технологічний аудит та резерви виробництва*, 3/3 (29), 48-53. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2016.70858>
6. Швед М.Є., Пиш'єв С.В., Присяжний Ю.В., Гриценко Ю.Б. (2017). Спосіб одержання пластифікатора для дорожніх бітумів (Патент України на корисну модель №116280). Національний університет «Львівська політехніка».

РОЗДІЛ 7. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОДЕРЖАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ МОДИФІКУЮЧИХ І ПЛАСТИФІКУЮЧОГО ДОДАТКІВ ДО ДОРОЖНІХ БІТУМІВ

Після проведення експериментальних досліджень, для оцінки можливого промислового виробництва і застосування модифікуючих і пластифікуючого додатків до дорожніх бітумів необхідно розробити технологічні засади цих процесів. Для цього потрібно:

- скласти матеріальний баланс;
- запропонувати принципову технологічну схему;
- проаналізувати економічну доцільність пропонованих технологій.

7.1. Матеріальний баланс

Під час складання матеріальних балансів було комплексно враховано як усі стадії технологічного процесу виробництва модифікаторів, пластифікатора та їх подальшого використання для модифікації бітуму, так і наявні ресурси сировини та прогнозовану потребу в готовій продукції.

7.1.1. Виробництво КІМ. Щодо першого, то технологічні стадії промислового виробництва кумарон-інденового модифікатора і змішування його з дорожнім бітумом відповідатимуть лабораторним етапам (п.п. 2.2.1 і 2.2.3), а саме:

- ректифікація сировини (виділення вузької кумарон-інденової фр. 140-190 °С з широкої кумарон-інденової фракції);
- осушення ВКІФ і видалення з неї піридинових основ шляхом боробки 72 %-ою H_2SO_4 ;
- синтез КІМ;
- промивання отриманого продукту водою до нейтральної реакції;

- відділення непрореагованої сировини від модифікатора вакуумною дистиляцією;

- модифікування дорожнього бітуму кумарон-інденовим додатком.

Щодо другого, то згідно статистичних джерел інформації (**GMK Center, 2022; GMK Center, 2023**) під час війни в Україні суттєво скоротилося виробництво металургійного коксу і останні 2-3 воно становить 2,5-4,5 млн. тонн/рік. Разом з коксом, як нецільовий продукт, отримується 100-225 тис. тонн кам'яновугільної смоли і «сирого бензолу» (близько 4,0-5,0 % мас. від кількості коксу).

За умови повної переробки смоли та «сирого бензолу», потенційний обсяг широкої кумарон-інденової фракції (що включає «важкий бензол» і легку фракцію смоли) з температурним інтервалом кипіння від 100-120 °C до 180-210 °C становить приблизно 2,0–11,25 тис. тонн на рік, що відповідає близько 2,0–5,0 % мас. від сумарної кількості смоли та «сирого бензолу».

Відповідно до запропонованого вище алгоритму виробництва КІМ з широкої кумарон-інденової фракції (ШКІФ) необхідно шляхом ректифікації виділити вузьку кумарон-інденову фракцію (ВКІФ). В табл. 7.1 подано матеріальний баланс ректифікації ШКІФ.

Таблиця 7.1

Матеріальний баланс ректифікації¹ широкої кумарон-інденової фракції

Стаття	Кількість	
	% мас.	тис. тонн/рік
Поступило:		
широка інден-кумаронова фракція (ШКІФ1)	100,00	6,60
Отримано:		
фр. п.к - 140 °C	12,95	0,86
фр. 140 - 190 °C (ВКІФ1)	72,60	4,79
фр. > 190 °C	14,45	0,95
Разом	100,00	6,60

¹Втратами в процесі ректифікації нехтуємо.

Слід зауважити, що вихід ВКІФ залежить, першочергово, від вмісту у ШКІФ необхідних реакційноздатних кумарону, індену й стирену. Для складання матеріального балансу ректифікації ШКІФ використано проведений в п.п. 2.1.1 аналіз використовуваної в лабораторних дослідженнях широкої кумарон-інденової фракції (ШКІФ1), а її кількість прийнято на рівні 6,6 тис. тонн/рік (середнє значення від потенційного ресурсу – 2,0-11,25 тис. тонн/рік).

Далі, виходячи з доступного ресурсу сировини для синтезу КІМ було встановлено чи вистачить її у випадку промислового виробництва модифікатора. Для цього, перш за все, необхідно було знати потребу у товарному модифікованому дорожньому бітумі в Україні.

Згідно **(IBEF, 2022; Tilasto, 2024; UNdata, 2024)** останні 2-3 роки споживання дорожнього бітуму в Україні становило близько 300-500 тис. тонн/рік. Частка модифікованого бітуму становила приблизно 30 % - це 120 тис. тонн/рік. Зрозуміло, що це загальна кількість модифікованого бітуму, на який припадають всі типи модифікаторів за напрямом дії (термопласти, еластопласти, адгезиви, комплексні добавки та ін.), виробником тощо. Проте, для моделювання максимальних промислових масштабів, припустимо, що всі 120 тис. тонн/рік дорожнього бітуму будуть промодифіковані КІМ. Оптимальна витрата модифікатора, на основі експериментальних результатів, наведених в 3 розділі становить 7,0 % мас. Разом з КІМ в бітум необхідно додавати пластифікатор (ГЗН, ЗЕСО чи СМ) у кількості близько 8 % мас.

В табл. 7.2 наведено матеріальний баланс модифікування дорожнього бітуму кумарон-інденовим додатком. З нього видно, що максимально необхідна кількість КІМ становить 8,4 тис. тонн/рік. Далі, виходячи з цієї цифри, в табл. 7.3 наведено розрахунок матеріального балансу отримання кумарон-інденового модифікатора. При цьому матеріальний баланс передбачає наступну стадійність процесу: стадія осушення ВКІФ і видалення з неї піридинових основ внаслідок змішування з 72 %-ою сульфатною кислотою; стадія синтезу КІМ (з врахуванням вакуумної перегонки).

Таблиця 7.2

Матеріальний баланс модифікування¹ дорожнього нафтового бітуму КІМ

Стаття	Кількість	
	% мас.	тис. тонн/рік
Поступило:		
бітум	85,00	102,00
модифікатор (КІМ)	7,00	8,40
пластифікатор (ГЗН, ЗЕСО чи СМ)	8,00	9,60
Разом	100,00	120,00
Отримано:		
модифікований бітум	100,00	120,0
Разом	100,00	120,0

¹Втратами в процесі модифікування нехтуємо.

Таблиця 7.3

Матеріальний баланс отримання¹ кумарон-інденового модифікатора

Стаття	Кількість,	
	% мас.	тис. тонн/рік
Стадія оброблення сульфатною кислотою		
Поступило:		
фр. 140-190 °С (ВКІФ1)	98,00	22,85
сульфатна кислота	2,00	0,47
Разом	100,00	23,32
Одержано:		
очищена ВКІФ1	96,10	22,41
відпрацьована сульфатна кислота	3,90	0,91
Разом	100,00	23,32

Продовження табл. 7.3

Стадія одержання КІМ (з врахуванням промивання водою і вакуумної дистиляції)		
Поступило:		
очищена ВКІФ ¹	19,34	22,41
TiCl ₄	0,66	0,76
промивна рідина (вода)	80,00	92,68
Разом	100,00	115,85
Одержано:		
КІМ	7,25	8,40
відгін	12,75	14,77
промивна рідина (вода)	80,00	92,68
Разом	100,00	115,85

¹Втратами в процесі одержання КІМ нехтуємо.

Як видно з табл. 7.3 для одержання максимально необхідної кількості кумарон-інденового модифікатора (8,40 тис. тонн/рік) необхідно 22,85 тис. тонн/рік вузької кумарон-інденової фракції. В цей же час дані, наведені в табл. 7.1 демонструють, що наявний зараз вітчизняний ресурс ВКІФ (4,79 тис. тонн/рік) покриває близько 20 % від необхідної її кількості. Проте, зважаючи на те, що у випадку промислового виробництва і застосування КІМ, він навряд чи повністю витіснить використовувані зараз товарні модифікатори дорожніх бітумів, то доступної кількості сировини (ВКІФ) буде достатньо для початку виробництва КІМ у промислових масштабах. Якщо виникне необхідність у додатковій кількості сировини, то її можна буде задовільнити за рахунок імпорту, наприклад, з країн Європейського Союзу.

7.1.2. Виробництво КІМ-А. Технологічні стадії промислового виробництва кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою і

змішування його з дорожнім бітумом такі ж, як і у випадку отримання КІМ (п.п. 7.1.1).

Для складання матеріального балансу виробництва КІМ-А приймаємо такий же, як і для КІМ наявний вітчизняний ресурс широкої кумарон-інденової фракції («важкого бензолу» і легкої фракції смоли), а саме – 2,0-11,25 тис. тонн/рік, середнє значення 6,6 тис. тонн/рік (п.п. 7.1.1).

Оскільки при отриманні КІМ-А невід’ємним сировинним компонентом, окрім ВКІФ, є карбазол, то також було проведено оцінку його ресурсу в Україні на даний час. Як було сказано в першому розділі дисертаційної роботи карбазол, як і кумарон-інденова фракція є продуктом переробки нецільових продуктів коксування вугілля. Зокрема, він є компонентом антраценової фракції смоли коксування (**Братичак, 2006**). Вміст антраценової фракції в кам’яновугільній смолі становить 19,5-29,0 % мас., вміст карбазолу в антраценовій фракції – 1,5-2,5 % мас. (**Братичак, 2006**). Відповідно, використовуючи вищенаведені кількісні статистичні дані щодо виробництва кам’яновугільної смоли в Україні розраховано, що ресурс карбазолу становить 0,3-1,6 тис. тонн в рік. Для наступних розрахунків прийнято середнє значення – 0,95 тис. тонн в рік.

В табл. 7.4 наведено матеріальний баланс першого етапу виробництва КІМ-А – ректифікації ШКІФ. Він був розрахований на основі проведеного в п.п. 2.1.1 аналізу використовуваної в лабораторних дослідженнях широкої кумарон-інденової фракції (ШКІФ2).

Таблиця 7.4

Матеріальний баланс ректифікації¹ широкої кумарон-інденової фракції

Стаття	Кількість	
	% мас.	тис. тонн/рік
Поступило:		
широка інден-кумаронова фракція (ШКІФ2)	100,00	6,60

Продовження табл. 7.4

Отримано:		
фр. п.к - 140 °С	23,15	1,53
фр. 140 - 190 °С (ВКІФЗ)	68,05	4,49
фр. > 190 °С	8,80	0,58
Разом	100,00	6,60

¹Втратами в процесі ректифікації нехтуємо.

Далі, виходячи з доступного ресурсу сировини для синтезу КІМ-А було встановлено чи вистачить її у випадку промислового виробництва модифікатора. Для цього, перш за все, був складений матеріальний баланс модифікування дорожнього бітуму кумарон-інден-карбазольним додатком (табл. 7.5). Слід зауважити, що використана при його розрахунку потреба у модифікованому бітумі в Україні на рівні 120 тис. тонн/рік була обґрунтована в п.п. 7.1.1. Для моделювання максимальних промислових масштабів, було прийнято, що всі 120 тис. тонн/рік дорожнього бітуму будуть промодифіковані КІМ-А. Оптимальна витрата модифікатора, на основі експериментальних результатів, наведених в 5 розділі становить 1,0 % мас.

Таблиця 7.5

Матеріальний баланс модифікування¹ дорожнього нафтового бітуму КІМ-А

Стаття	Кількість	
	% мас.	тис. тонн/рік
Поступило:		
бітум	99,0	118,80
модифікатор (КІМ-А)	1,00	1,20
Разом	100,00	120,00
Отримано:		
модифікований бітум	100,00	120,0
Разом	100,00	120,0

¹Втратами в процесі модифікування нехтуємо.

З табл. 7.5 видно, що максимально необхідна кількість КІМ-А становить 1,2 тис. тонн/рік. Далі, виходячи з цієї цифри, в табл. 7.6 наведено розрахунок матеріального балансу отримання кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою. При цьому матеріальний баланс передбачає наступну стадійність процесу: стадія осушення ВКІФ і видалення з неї піридинових основ внаслідок змішування з 72 %-ою сульфатною кислотою; стадія синтезу КІМ-А (з врахуванням вакуумної перегонки).

Таблиця 7.6

Матеріальний баланс отримання¹ кумарон-інден-карбазольного модифікатора

Стаття	Кількість,	
	% мас.	тис. тонн/рік
Стадія оброблення сульфатною кислотою		
Поступило:		
фр. 140-190 °С (ВКІФЗ)	98,0	3,01
сульфатна кислота	2,0	0,06
Разом	100,00	3,07
Одержано:		
очищена ВКІФЗ	95,80	2,94
відпрацьована сульфатна кислота	4,20	0,13
Разом	100,00	3,07
Стадія одержання КІМ-А (з врахуванням промивання водою і вакуумної дистиляції)		
Поступило:		
очищена ВКІФЗ	18,04	2,94
карбазол	1,35	0,22
TiCl ₄	0,61	0,1
промивна рідина (вода)	80,00	13,04

Продовження табл. 7.6

Разом	100,00	16,30
Одержано:		
КІМ-А	7,36	1,20
відгін	12,64	2,06
промивна рідина (вода)	80,00	13,04
Разом	100,00	16,30

¹Втратами в процесі одержання КІМ-А нехтуємо.

Як видно з табл. 7.6 для одержання максимально необхідної кількості КІМ-А (1,2 тис. тонн/рік) необхідна наступна кількість сировини:

- вузька кумарон-інденова фракція (ВКІФЗ) – 3,01 тис. тонн/рік;
- карбазол – 0,22 тис. тонн/рік.

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

- вузька кумарон-інденова фракція (ВКІФЗ) – 4,49 тис. тонн/рік;
- карбазол – 0,95 тис. тонн/рік.

7.1.3. Виробництво пластифікатора. Метою складання матеріального балансу процесу отримання пластифікатора (смоли низькотемпературної газифікації бурого вугілля) було:

- встановлення теоретично-максимальної кількості сировини, яка необхідна для здійснення виробництва в промислових масштабах;
- порівняння наявного ресурсу вітчизняної сировини з необхідною, згідно матеріального балансу, її кількістю.

Згідно проведеного в п.п. 7.1.1 статистичного аналізу за останні 2-3 роки споживання модифікованого дорожнього бітуму в Україні становило близько 120 тис. тонн/рік. Це загальна кількість модифікованого бітуму, на який припадають всі типи модифікаторів за напрямом дії (термопласти, еластопласти,

адгезиви, комплексні добавки та ін.), виробником тощо. Проте, для моделювання максимальних промислових масштабів, припустимо, що всі 120 тис. тонн/рік дорожнього бітуму будуть промодифіковані термопластами (у тому числі КІМ), разом з якими у бітум необхідно додавати пластифікатор. Припустимо, що це буде виключно смола низькотемпературної газифікації бурого вугілля (СМ). Згідно (Солодкий і Сідун, 2021) максимальне дозування термопластичних і пластифікуючих додатків у процесі модифікування становить 8 % мас. і 20 % мас. відповідно. На основі цих даних було складено матеріальних баланс модифікування дорожнього бітуму, який наведений в табл. 7.7.

Таблиця 7.7

Матеріальний баланс модифікування¹ дорожнього бітуму з використанням СМ

Стаття	Кількість	
	% мас.	тис. тонн/рік
Поступило:		
бітум	72,00	86,40
модифікатор (термопласт)	8,00	9,60
пластифікатор (СМ)	20,00	24,00
Разом	100,00	120,00
Отримано:		
модифікований бітум	100,00	120,0
Разом	100,00	120,0

¹Втратами в процесі модифікування нехтуємо.

Як видно з табл. 7.7, максимально необхідна кількість СМ становить 24 тис. тонн/рік. Далі, виходячи з цієї цифри, а також на основі результатів експериментальних досліджень, описаних в 6 розділі дисертаційної роботи був складений матеріальний баланс процесу отримання пластифікатора СМ (табл. 7.8). Слід зауважити, що при його розрахунку було враховано стадійність процесу, а саме: стадія низькотемпературної газифікації бурого вугілля; стадія фільтрування смоли.

Таблиця 7.8

Матеріальний баланс отримання¹ пластифікатора СМ

Стаття	Кількість,	
	% мас.	тис. тонн/рік
Стадія низькотемпературної газифікації бурого вугілля		
Поступило:		
буре вугілля	63,89	91,02
оксидант (паро-повітряна суміш)	36,11	51,44
Разом	100,00	142,46
Одержано:		
знесірчене буре вугілля	40,34	57,47
смола, забруднена вугіллям	16,98	24,19
гази знесірчення	18,62	26,53
вода	24,06	34,27
Разом	100,00	142,46
Стадія фільтрування смоли		
Поступило:		
смола, забруднена вугіллям	100,00	24,19
Разом	100,00	24,19
Одержано:		
смола очищена (СМ)	99,20	24,00
вугілля	0,80	0,19
Разом	100,00	24,19

¹Втратами в процесі отримання СМ нехтуємо.

З отриманих даних (табл. 7.8) видно, що для виробництва максимально необхідної кількості СМ потрібно 91,02 тис. тонн/рік бурого вугілля. Така кількість сировини без проблем може бути забезпечена наявними в Україні ресурсами. Так, згідно (Miroshnichenko et al., 2022; Україна: видобувна

промисловість, 2022) основні поклади бурого вугілля, які зосереджені в Дніпровському буровугільному басейні, становлять близько 2,5-3 млрд. тонн. При цьому, на даний час воно практично не використовується, оскільки є сірчистим і високосірчистим: містить від 3 до 7 % мас. сірки (в середньому 3,5-4,2 % мас.) (Miroshnichenko et al., 2022; Sinitsyna et al., 2022; Пиш'єв і Братичак, 2015; Смирнов та ін., 2011).

7.2. Принципова технологічна схема

Отримані результати експериментальних досліджень і їх математична обробка (оптимальні умови процесів, їх матеріальні баланси, стадійність тощо) стали основою для створення принципової технологічної схеми виробництва і застосування модифікуючих і пластифікуючого додатків до дорожніх бітумів.

Під час розробки технології були враховані найбільш матеріаловитратні умови реалізації, зокрема передбачено будівництво установки як самостійного промислового об'єкта. Відповідно, вона має бути забезпечена власним ємнісно-резервуарним парком, теплообмінним і насосним обладнанням, а також відповідною транспортною інфраструктурою. Очевидно, що інтеграція окремих стадій виробничого процесу (синтез модифікаторів, виготовлення пластифікаторів, модифікація бітуму) у структуру діючих нафтопереробних або коксохімічних підприємств може суттєво знизити капітальні витрати завдяки використанню їхньої наявної інфраструктури та обладнання.

Таким чином, на основі вищесказаного і з урахуванням структури експериментальних досліджень (рис. 2.1), була розроблена блок-схема установки виробництва додатків (KIM, KIM-A, CM) і модифікування ними дорожнього бітуму. Вона наведена на рис. 7.1. Далі, в п.п. 7.2.1-7.2.3 запропоновані принципові технологічні схеми окремих її вузлів, а саме:

- вузла виробництва KIM і KIM-A;
- вузла виробництва CM;

- вузла виробництва модифікованих дорожніх бітумів.

Слід зауважити, що при розробці відповідних принципових технологічних схем були враховані такі особливості:

- частина процесів – безперевні, частина – періодичні;
- фр. п.к - 140 °С, фр. >190 °С, відпрацьована H_2SO_4 , відгін, технічна вода – нецільові продукти виробництва КІМ і КІМ-А;
- знесірчене вугілля, гази знесірчення, технічна вода – нецільові продукти виробництва СМ.

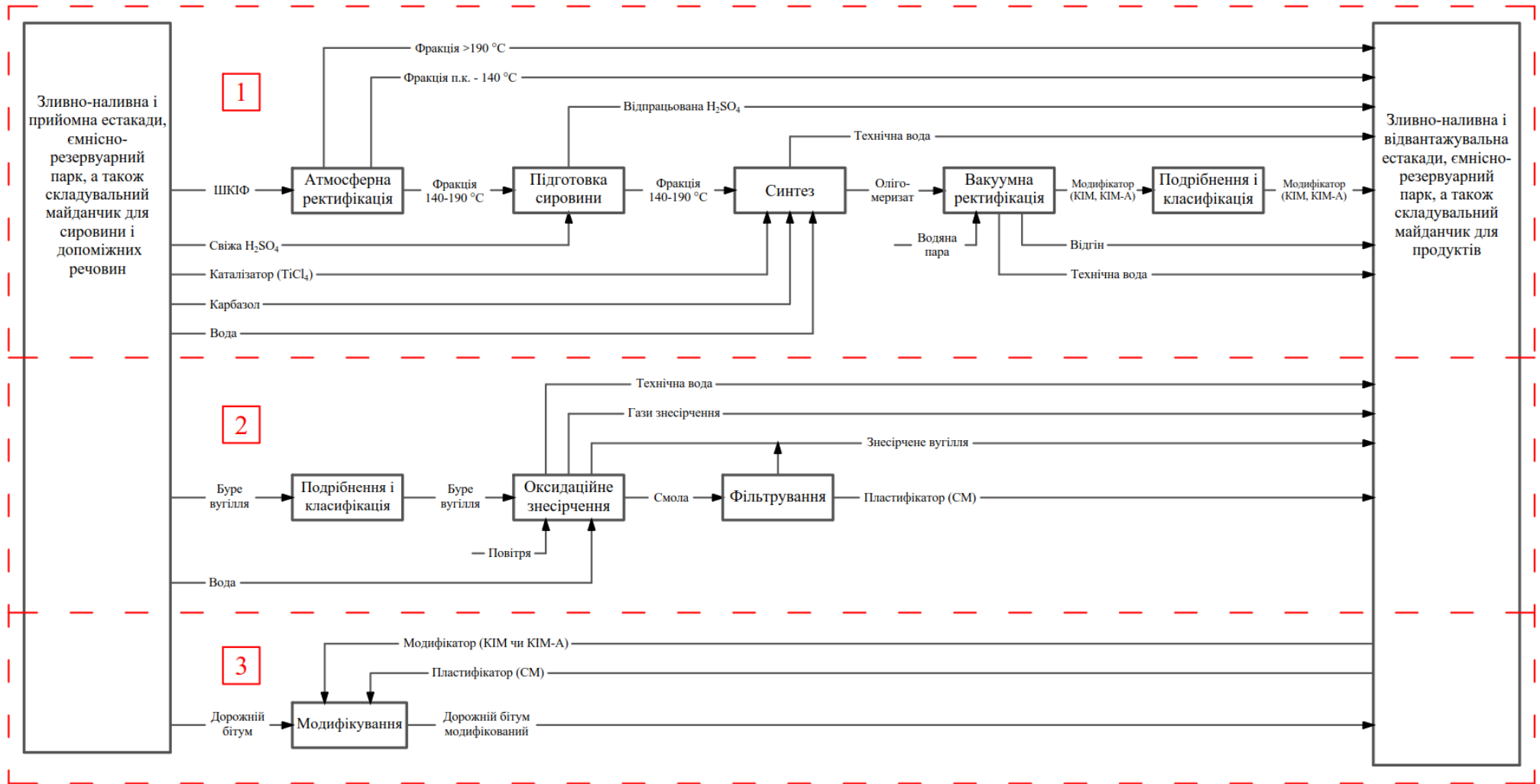


Рис. 7.1. Блок-схема установки виробництва додатків і модифікування ними дорожнього бітуму

1 - вузол виробництва KIM і KIM-A; **2** - вузол виробництва CM; **3** - вузол виробництва модифікованих бітумів.

7.2.1. Вузол виробництва KIM і KIM-A. На даний час технологія виробництва полімерних продуктів в цілому, і різноманітні принципові технологічні схеми зокрема, є досконало вивченими і промислово впровадженими. Багато технічних аспектів цих процесів детально описано в джерелах літератури, наприклад, (Gupta, 2008; Mildenberg et al., 2008; Subramanian, 2015; Братичак, 2008, Братичак та ін., 2016). Тим не менше, на рис. 7.2 наведена пропонована принципова технологічна схема вузла виробництва модифікаторів (KIM і KIM-A) з урахуванням його інтегрування в загальну схему виробництва і застосування додатків до дорожніх бітумів (рис. 7.1).

Сировина (ШКІФ) подається на установку за допомогою насоса Н-1. Після цього вона проходить через теплообмінники Т-1 та Т-2, де здійснюється її підігрів за рахунок тепла, що відводиться від продуктів атмосферної ректифікаційної колони К-1. У разі необхідності додатковий нагрів до заданої температури здійснюється в трубчастій печі П-1. Після цього сировина у парорідинному стані подається до колони К-1 для проведення процесу розділення.

Верхній продукт колони (фракція з температурою початку кипіння до 140 °С) конденсується у водяному конденсаторі-холодильнику КХ-1, після чого через ємність Є-1 насосом Н-2 частково відводиться з установки, а решта повертається до колони у вигляді холодного зрошення. Із нижньої частини колони К-1 виводиться фракція з температурою кипіння понад 190 °С. Частина цієї фракції, після випаровування в рибойлері Рб-1, повертається назад у колону як гарячий струмінь, а інша частина охолоджується в теплообміннику Т-1 і за допомогою насоса Н-3 через ємність Є-2 виводиться з процесу. Збоку колони К-1 виводиться вузька кумарон-інденова фракція (у межах 140-190 °С), яка охолоджується в теплообміннику Т-2 та надходить до ємностей-накопичувачів Є-3, Є-4, Є-5. Із цих ємностей частина ВКІФ повертається до колони як циркуляційне зрошення, а інша частина направляється до змішувача Зм-1.

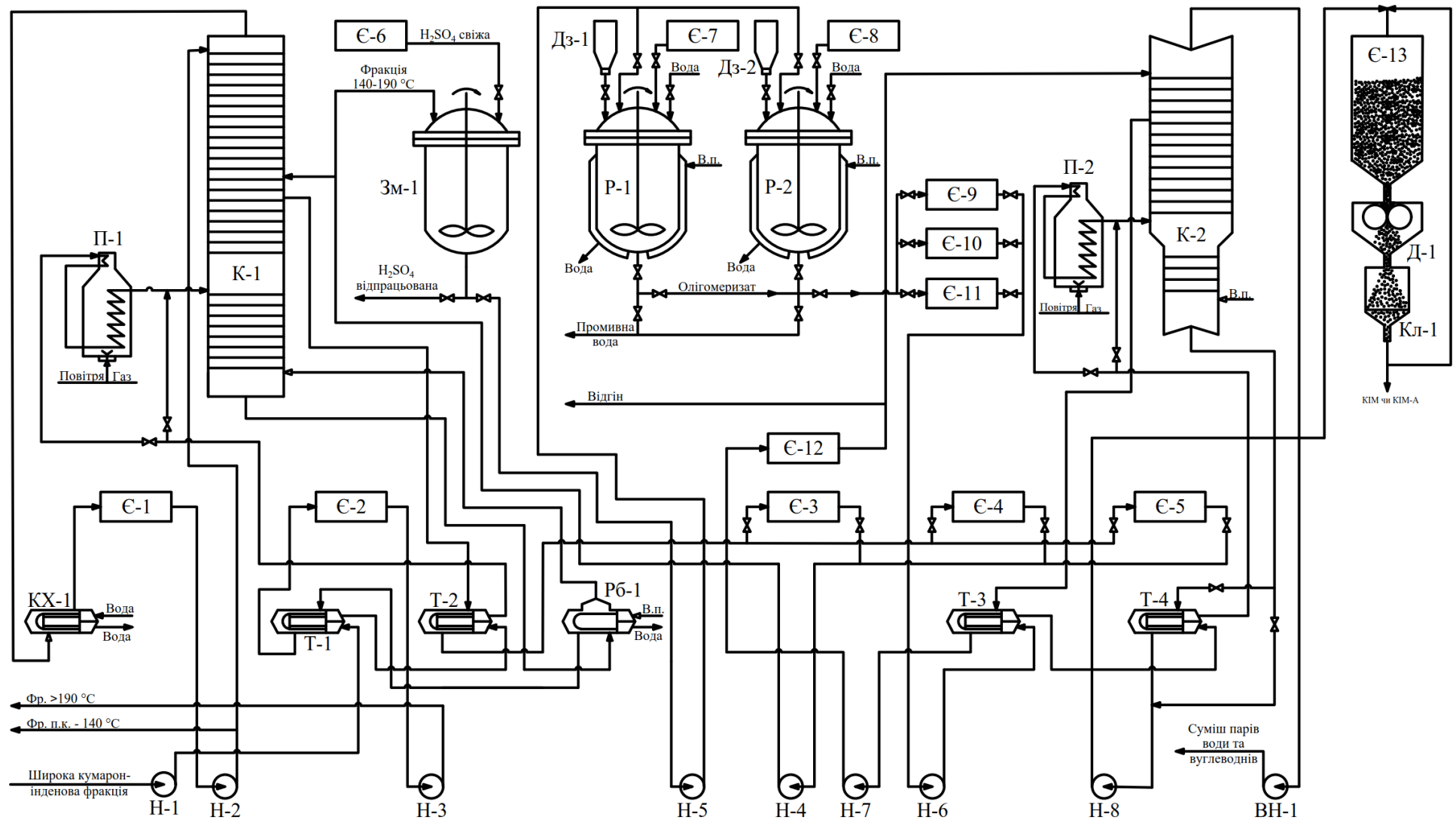


Рис. 7.2. Принципова технологічна схема вузла виробництва модифікаторів (KIM і KIM-A)

Цей апарат призначений для осушення вузької кумарон-інденової фракції (ВКІФ) та видалення з неї піридинових основ шляхом змішування із 72 %-ю H_2SO_4 . Кислота дозовано подається до змішувача Зм-1 із ємності Є-6. У результаті інтенсивного перемішування ВКІФ із кислотою утворюється двофазна система, що розділяється внаслідок різниці густин. Спершу зі змішувача виводиться важча фаза – відпрацьована кислота (H_2SO_4 з домішками води та піридинових основ), після чого відокремлюється легша фаза — очищена ВКІФ, яка за допомогою насоса Н-5 подається до реакційного апарата – реактора Р-1 або Р-2.

До реактора почергово подаються вузька кумарон-інденова фракція (ВКІФ) та каталізатор. У разі синтезу КІМ-А до реакційної системи додатково вводиться карбазол, подача якого здійснюється за допомогою дозаторів Дз-1 і Дз-2. Каталізатор подається з ємностей Є-7 та Є-8. Кожен реактор оснащено сорочкою для обігріву, де в якості теплоносія може використовуватися водяна пара або нафтова олива. Для підтримання оптимальних температурних умов та інтенсивного перемішування реакційної маси апарати обладнані мішалками.

Після завершення синтезу до реактора вводиться дистильована вода, що забезпечує промивання утвореного (ко)оліголімеризату до досягнення нейтрального значення рН, а також сприяє його охолодженню. У результаті, завдяки різниці густин, система розділяється на дві фази: спочатку зі змішувача виводиться важча фаза – промивна вода, після чого відокремлюється легша фаза – (ко)оліголімеризат, який надходить у ємності Є-9, Є-10, Є-11. Звідти продукт насосом Н-6 прокачується через теплообмінники Т-3 та Т-4, де відбувається його попередній нагрів за рахунок тепла, що відводиться від продуктів вакуумної ректифікаційної колони К-2. У разі потреби суміш додатково нагрівається в трубчастій печі П-2 до необхідної температури, після чого в паро-рідинному стані подається до колони К-2 для подальшого розділення.

Вакуум у колоні К-2 створюється за допомогою вакуумного насоса ВН-1. Збоку колони виводиться непрореагована вуглеводнева частина сировини (відгін), яка охолоджується у теплообміннику Т-3 та, за допомогою насоса Н-7,

через ємність Є-12 частково виводиться з установки. Балансова кількість відгону повертається до К-2 у вигляді холодного зрошення. З нижньої частини колони К-2 відбирається очищений (ко)оліголімеризат, що являє собою готовий продукт – КІМ або КІМ-А. За потреби модифікатор охолоджується у теплообміннику Т-4 до температури, за якої він набуває рухомого стану, і насосом Н-8 подається в ємність-бункер Є-13. Звідти модифікатор пересипається у дробарку Д-1, де здійснюється подрібнення. Частинки КІМ або КІМ-А необхідного розміру відокремлюються за допомогою сита-класифікатора Кл-1, а надмірно великі фракції повертаються назад до бункера Є-13. Готовий товарний модифікатор накопичується і зберігається на складі, звідки відвантажується споживачам. Частина продукції у потрібному обсязі направляється до вузла виробництва модифікованих дорожніх бітумів.

Варто зазначити, що стадії синтезу модифікатора та промивання (ко)оліголімеризату є періодичними процесами тривалістю близько 2-4 годин. Натомість операції з виділення ВКІФ із ШКІФ у колоні К-1 та відгону летких компонентів із (ко)оліголімеризату в колоні К-2 здійснюються у безперервному режимі. З метою узгодження режимів роботи в технологічній схемі передбачено наявність кількох реакторів, що працюють паралельно, із попередньо спланованою послідовністю запуску, яка гарантує безперервну роботу ректифікаційних колон К-1 і К-2. Для забезпечення стабільності процесу також передбачено акумулюючі ємності: Є-3, Є-4, Є-5 – для зберігання запасу ВКІФ, та Є-9, Є-10, Є-11 – для накопичення (ко)оліголімеризату.

В табл. 7.9 наведено значення основних технологічних параметрів виробництва модифікаторів (КІМ і КІМ-А).

Таблиця 7.9

Значення основних технологічних параметрів виробництва КІМ і КІМ-А

№ з/п	Технологічна лінія / потік / процес	Значення параметрів		
		Температура, °С	Тиск, МПа	Тривалість, хв
1	Вхід широкої кумарон-інденової фракції в колону К-1	180-200	0,13-0,15	Безперервно

Продовження табл. 7.9

2	Вихід фр. п.к.-140 °С з колони К-1	130-150	0,11-0,12	
3	Вихід фр. 140-190 °С з колони К-1	140-170	0,12-0,13	
4	Вихід фр. >190 °С з колони К-1	210-230	0,16-0,17	
5	Вхід/вихід фр. 140-190 °С в/з змішувача Зм-1	0-30	0,11-0,12	5-10
6	Вхід/вихід H ₂ SO ₄ в/з змішувача Зм-1	0-30	0,11-0,12	1-3
7	Очищення фр. 140-190 °С в змішувачі Зм-1	0-30	0,1	20-40
8	Вхід фр. 140-190 °С в реактор Р-1 (Р-2)	0-30	0,11-0,12	5-10
9	Вхід карбазолу в реактор Р-1 (Р-2)	0-30	0,1	1-3
10	Вхід каталізатора в реактор Р-1 (Р-2)	0-30	0,11-0,12	1-3
11	Вхід води в реактор Р-1 (Р-2)	5-30	0,11-0,12	5-10
12	Вихід (ко)олігомеризату з реактора Р-1 (Р-2)	20-30	0,11-0,12	5-10
13	Вихід води з реактора Р-1 (Р-2)	20-30	0,11-0,12	5-10
14	Синтез КІМ в реакторі Р-1 (Р-2)	37	0,1	40
15	Синтез КІМ-А в реакторі Р-1 (Р-2)	115	0,1	46
16	Вхід (ко)олігомеризату в колону К-2	140-160	0,11-0,12	Безперервно
17	Вихід суміші парів води і вуглеводнів з колони К-2	105-115	0,002-0,003	
18	Вихід відгону з колони К-2	120-130	0,004-0,005	
19	Вихід КІМ чи КІМ-А з колони К-2	110-130	0,005-0,006	Безперервно
20	Накопичення, подрібнення і класифікація КІМ чи КІМ-А в Є-13, Д-1 і Кл-1	0-30	0,1	

7.2.2. Вузол виробництва СМ. Принципова технологічна схема вузла виробництва пластифікатора (СМ) наведена на рис. 7.3. При її розробленні за основу були взяті схеми низькотемпературної газифікації різних типів кам'яного вугілля (Гулька, 2012; Присяжний, 2012; Шевчук, 2009), де основною метою було отримати низькосірчисте тверде паливо.

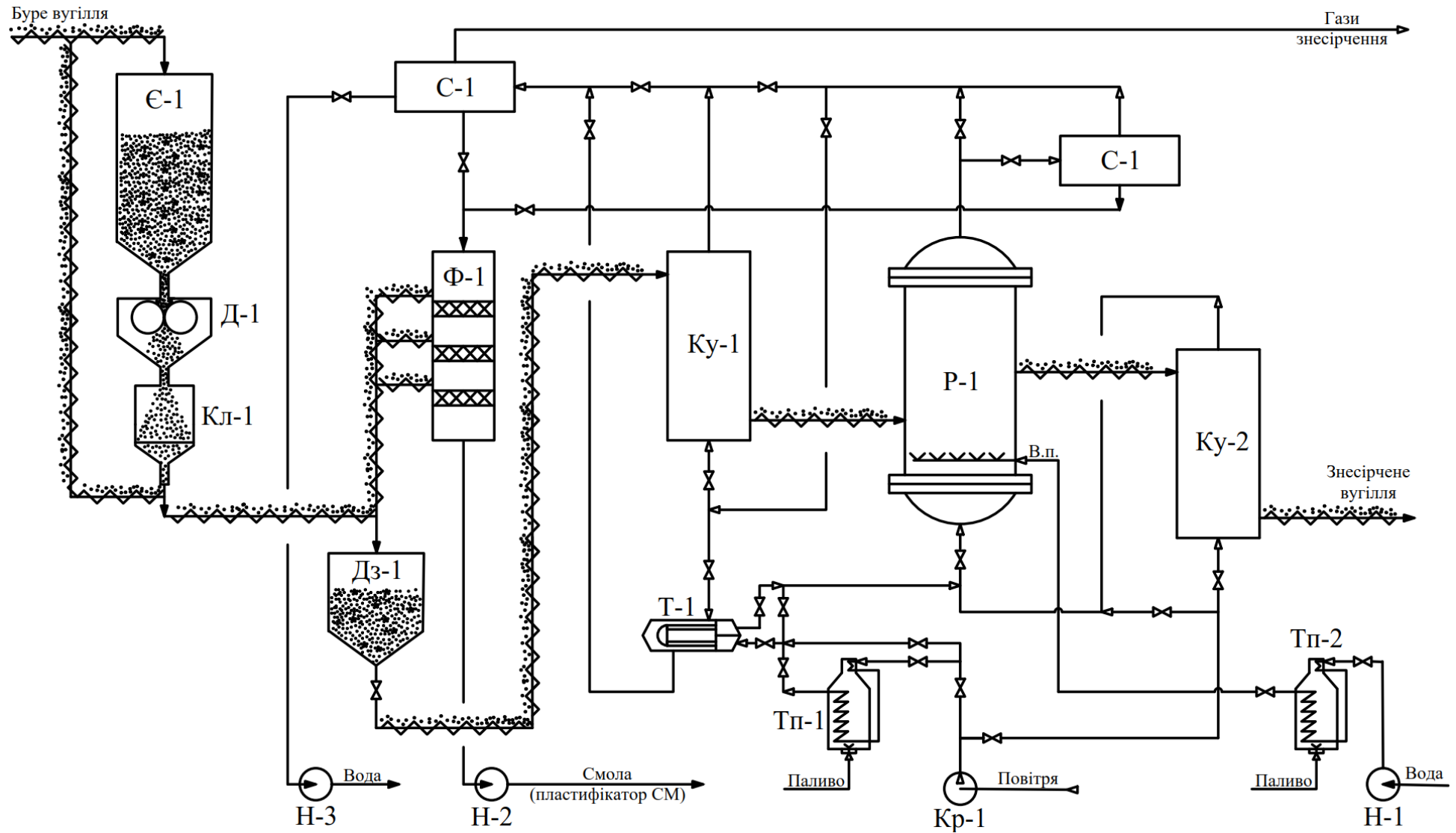


Рис. 7.3. Принципова технологічна схема вузла виробництва пластифікатора (СМ)

Сировина (буре вугілля) зі складувального майданчика поступає в бункер-накопичувач Є-1. Звідси вугілля направляється (транспортером, наприклад, стрічковим) на подрібнення в дробарку Д-1. Далі в класифікаторі Кл-1 від подрібненого вугілля відділяється необхідна фракція 0,1-0,25 мм, яка збирається в бункері-дозаторі Дз-1. Некондиційні фракції вугілля після Кл-1 повертаються назад в Є-1.

З Дз-1 подрібнене вугілля подається у котел-утилізатор тепла Ку-1, де нагрівається до 250-300 °С за рахунок охолодження газів знесірчення. Нагріте вугілля зсипається, приблизно, в середню частину реактора Р-1. Тут, в киплячому шарі, відбувається його низькотемпературна газифікація внаслідок контактування з оксидантом (паро-повітряною сумішшю), який подається в нижню частину реактора. Паро-повітряна суміш складається з повітря і води. Повітря надходить на установку за допомогою компресора КР-1. Воно нагрівається до температури процесу (400-450 °С) в топці Тп-1, теплообміннику Т-1 та/або в котлі-утилізаторі тепла Ку-2. Вода надходить на установку за допомогою насоса Н-1. Вона перетворюється у водяну пару і нагрівається до температури процесу (400-450 °С) в топці Тп-2.

Знесірчене вугілля виходить збоку реактора Р-1, охолоджується в котлі-утилізаторі тепла Ку-2 і виводиться з установки. Зверху Р-1 виходить суміш газів знесірчення, смоли розкладу органічної частини вугілля і водяної пари. Спочатку вона проходить через сепаратор С-1, де за температури, наближеної до температури процесу (400-450 °С) відділяються найважчі компоненти смоли. Далі гази знесірчення, решта смоли і водяна пара проходять через котел-утилізатор Ку-1 та/або теплообмінник Т-1 де віддають своє тепло вихідному бурому вугіллю і повітрю відповідно. Після того в сепараторі С-2 відбувається розділення цієї суміші на окремі продукти: гази знесірчення, воду і смолу. Гази знесірчення і вода виводяться з установки (остання за допомогою насоса Н-3). Смола з сепараторів С-1 і С-2, одним потоком, проходить через фільтр Ф-1, де від неї відділяються частинки вугілля, винесені газоподібними продуктами з реактора Р-1. Отриманий фільтрат є пластифікатором (СМ) дорожніх бітумів.

Вугілля з фільтра Ф-1 доміщується до основного потоку сировини перед бункером-дозатором Дз-1.

В табл. 7.10 наведено значення основних технологічних параметрів виробництва пластифікатора (СМ).

Таблиця 7.10

Значення основних технологічних параметрів виробництва СМ

№ з/п	Технологічна лінія / потік / процес	Значення параметрів		
		Температура, °C	Тиск, МПа	Тривалість, хв
1	Зберігання вугілля в бункері Є-1	-30-(+30)	0,1	Безперервно
2	Подрібнення вугілля в дробарці Д-1			
3	Класифікація вугілля в класифікаторі Кл-1			
4	Зберігання і дозування вугілля з бункера-дозатора Дз-1			
5	Вхід вугілля в котел-утилізатор Ку-1	-30-(+30)	0,1	Безперервно
6	Вихід вугілля з котла-утилізатора Ку-1	250-300	0,1	Безперервно
7	Вхід газів знесірчення, смоли і водяної пари в котел-утилізатор Ку-1	400-450	0,1-0,11	Безперервно
8	Вихід газів знесірчення, смоли і водяної пари з котла-утилізатора Ку-1	250-300	0,1-0,11	Безперервно
9	Вхід вугілля в реактор Р-1	250-300	0,1	Безперервно
10	Вихід вугілля з реактора Р-1	400-450	0,1	Безперервно
11	Вхід повітря і водяної пари в реактор Р-1	400-450	0,12-0,13	Безперервно
12	Вихід газів знесірчення, смоли і водяної пари з реактора Р-1	400-450	0,11-0,12	Безперервно
13	Оксидаційне знесірчення вугілля в реакторі Р-1	400-450	0,1	Безперервно
14	Вхід вугілля в котел-утилізатор Ку-2	400-450	0,1	Безперервно
15	Вихід вугілля з котла-утилізатора Ку-2	300-350	0,1	Безперервно
16	Вхід повітря в котел-утилізатор Ку-2	-30-(+30)	0,11-0,12	Безперервно
17	Вихід повітря з котла-утилізатора Ку-2	250-300	0,11-0,12	Безперервно
18	Вхід смоли у фільтр Ф-1	250-300	0,1	Безперервно
19	Вихід смоли (пластифікатора СМ) з фільтра Ф-1	200-250	0,1	Безперервно

Продовження табл. 7.10

20	Вихід вугілля з фільтра Ф-1	200-250	0,1	Безперервно
21	Вихід води з установки	80-90	0,11-0,12	Безперервно
22	Вхід води на установку	30-40	0,11-0,12	Безперервно
23	Вихід газів знесірчення з установки	200-250	0,1-0,11	Безперервно

7.2.3. Вузол виробництва модифікованого дорожнього бітуму. На даний час технологія модифікування дорожнього бітуму і відповідні їй принципові технологічні схеми є досконало вивченими і промислово впровадженими. Багато технічних аспектів цього процесу детально описано в джерелах літератури, наприклад, (James, 2015; Jose and Beatriz, 2018; Братичак та ін., 2016; Солодкий і Сідун, 2021). Тим не менше, на рис. 7.4 наведена пропонована принципова технологічна схема вузла виробництва модифікованих дорожніх бітумів з урахуванням його інтегрування в загальну схему виробництва і застосування додатків до дорожніх бітумів (рис. 7.1).

Сировина для установки (дорожній бітум) зберігається у живильних ємностях Є-1, Є-2 та Є-3. Ці ємності оснащені системою підігріву, в якій як теплоносієм може використовуватись, наприклад, водяна пара або нафтова олива.

Розігрітий до температури, що забезпечує його вільну подачу, бітум за допомогою насоса Н-1 транспортується до одного з змішувачів – Зм-1 або Зм-2. У ці змішувачі також порційно подається необхідна кількість модифікатора (КІМ або КІМ-А) з дозаторів Дз-1 чи Дз-2. Кожен змішувач оснащений сорочкою обігріву, в якій як теплоносієм може використовуватись водяна пара або нафтова олива, а також мішалкою для забезпечення інтенсивного перемішування та підтримання оптимальної температури процесу модифікування.

Після завершення модифікації отриманий бітум насосом Н-2 або Н-3 подається в товарні ємності Є-4, Є-5, Є-6. Ці ємності, як і живильні (Є-1, Є-2, Є-3), обладнані системами підігріву, що дає змогу забезпечити відповідну температуру для подальшого відвантаження готової продукції споживачам.

Процес модифікування бітуму є періодичним і триває орієнтовно від 1,5 до 3,5 годин. Для забезпечення безперервної роботи установки необхідно передбачити наявність кількох змішувачів, які працюють паралельно з чітко узгодженими режимами роботи. Крім того, доцільним є створення резерву як вихідного, так і готового модифікованого бітуму в ємностях Є-1...Є-6, що дозволить уникнути простоїв у технологічному циклі.

В табл. 7.11 наведено значення основних технологічних параметрів виробництва модифікованих дорожніх бітумів.

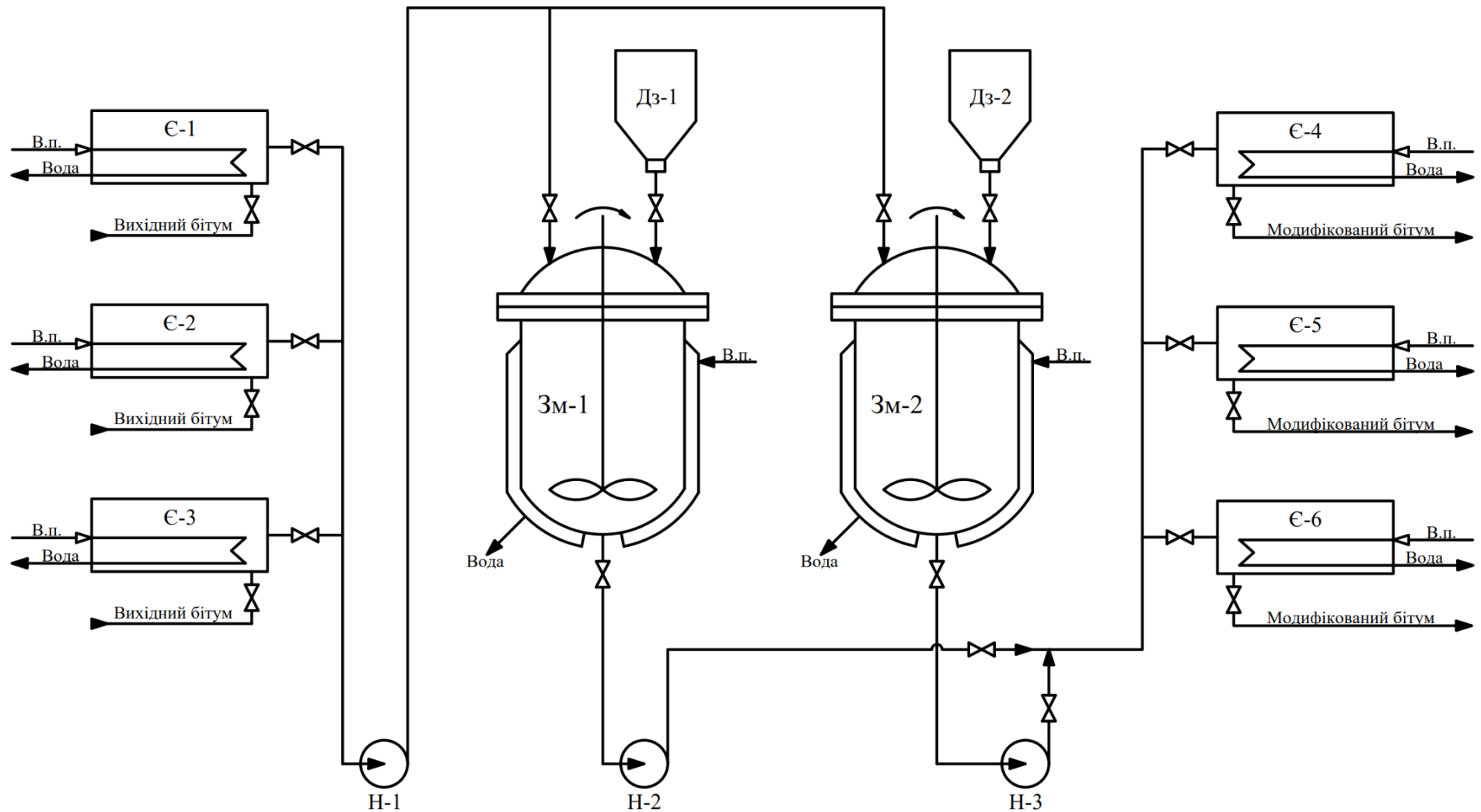


Рис. 7.4. Принципова технологічна схема вузла виробництва модифікованих дорожніх бітумів

Таблиця 7.11

Значення основних технологічних параметрів виробництва модифікованих
дорожніх бітумів

№ з/п	Технологічна лінія / потік / процес	Значення параметрів		
		Температура, °C	Тиск, МПа	Тривалість, хв
1	Зберігання бітуму в ємності Є-1 (Є-2, Є-3)	-30-(+30)	0,1	Безперервно
2	Вхід бітуму в змішувач Зм-1 (Зм-2)	100-150	0,11-0,12	10-20
3	Вхід модифікатора (КІМ чи КІМ-А) в змішувач Зм-1 (Зм-2)	-30-(+30)	0,1	5-10
4	Модифікування бітуму в змішувачі Зм-1 (Зм-2)	170-180	0,1	60-120
5	Вихід бітуму зі змішувача Зм-1 (Зм-2)	170-180	0,1	10-20
6	Вхід бітуму в ємність Є-4 (Є-5, Є-6)	170-180	0,11-0,12	10-20
7	Зберігання бітуму в ємності Є-4 (Є-5, Є-6)	-30-(+30)	0,1	Безперервно
8	Зберігання модифікатора (КІМ чи КІМ-А) в дозаторі Дз-1 (Дз-2)	-30-(+30)	0,1	Безперервно

Слід зауважити, що загалом, при виробництві модифікованих дорожніх бітумів (зокрема, використовуючи розроблювані модифікатори), окрім вище наведеної схеми і технологічних параметрів, необхідно враховувати і користуватись (ДСТУ 9117:2021, 2021). Цей нормативний документ встановлює вимоги до технологічних процесів приготування та застосування модифікованих бітумів, а також контролю якості їх виконання.

7.3. Оцінка економічної доцільності пропонованих технологій

Для об'єктивної та достовірної оцінки економічної ефективності виробництва модифікуючих і пластифікуючих добавок (КІМ, КІМ-А, СМ) у промислових масштабах, а також їх застосування для модифікування дорожнього бітуму, необхідно розрахувати і врахувати всі статті витрат, серед яких основними є:

- витрати на обладнання, будівництво і пуско-налагоджувальні роботи;
- витрати на сировину, допоміжні матеріали і енергоносії;
- витрати на транспортування;
- відрахування на амортизацію і ремонти;
- відрахування на заробітну плату тощо.

Для розрахунку зазначених вище статей витрат потрібно мати не лише результати експериментальних досліджень, а й детальну інформацію про численні вихідні дані, що безпосередньо пов'язані з проєктуванням та будівництвом конкретного промислового об'єкта, а саме:

- місце будівництва установки;
- продуктивність виробництва;
- транспортне сполучення з джерелами сировини і споживачами товарної продукції;
- кількість, тип, характеристики тощо необхідного обладнання;
- кількість виробничого і адміністративного персоналу;
- витрату і вартість енергоносіїв.

Враховуючи все вищесказане, розрахунок реального економічного ефекту (без створення дослідно-промислової установки, вибору місця будівництва тощо) є неможливим. Тому в цьому розділі для оцінки економічної доцільності запропонованих технологій проведено порівняння вартості сировинних компонентів, необхідних для виробництва КІМ, КІМ-А і СМ, із вартістю промислово застосовуваних на сьогодні модифікаторів і пластифікаторів дорожніх бітумів (табл. 7.12-7.16).

Усі ціни, наведені в таблицях 7.12-7.14 та 7.16, актуальні станом на 2024 рік і були отримані з інтернет-джерел. Варто також зазначити, що цей аналіз базувався на кількості сировини, необхідній для виробництва 1 тонни добавки (КІМ, КІМ-А або СМ). Для розрахунків використовували матеріальні баланси відповідних процесів (п.п. 7.1).

Таблиця 7.12

Вартість компонентів сировини і нецільових продуктів при виробництві 1 тонни КІМ

№ з/п	Компонент сировини / нецільовий продукт	Необхідна кількість компонента сировини для виробництва 1 тонни КІМ, тонн (X)	Вартість компонента сировини:		Кількість нецільових продуктів, отримуваних при виробництві 1 тонни КІМ, тонн (X)	Вартість нецільових продуктів:	
			за 1 тонну, грн. (Y)	для виробництва 1 тонни КІМ, грн. (X·Y)		за 1 тонну, грн. (Y)	отримуваних при виробництві 1 тонни КІМ, грн. (X·Y)
Сировина							
1	Широка кумарон-інденова фракція	3,747	31500	118031	—	—	—
2	TiCl ₄	0,092	63000	5796	—	—	—
3	H ₂ SO ₄	0,056	12000	672	—	—	—
4	Промивна вода	11,033	65	718			
5	Разом	—	—	125217	—	—	—
Нецільові продукти							
1	Фр. п.к.-140 °С	—	—	—	0,485	31500	15278
2	Фр. >190 °С	—	—	—	0,541	34000	18394
3	Відгін	—	—	—	1,667	32500	54178
4	Разом	—	—	—	—	—	87850
Собівартість сировини (п.4 – п.4)							125217 – 87850=37367

Таблиця 7.13

Вартість компонентів сировини і нецільових продуктів при виробництві 1 тонни КІМ-А

№ з/п	Компонент сировини / нецільовий продукт	Необхідна кількість компонента сировини для виробництва 1 тонни КІМ-А, тонн (X)	Вартість компонента сировини:		Кількість нецільових продуктів, отримуваних при виробництві 1 тонни КІМ-А, тонн (X)	Вартість нецільових продуктів:	
			за 1 тонну, грн. (Y)	для виробництва 1 тонни КІМ-А, грн. (X·Y)		за 1 тонну, грн. (Y)	отримуваних при виробництві 1 тонни КІМ-А, грн. (X·Y)
Сировина							
1	Широка кумарон-інденова фракція	3,680	29000	106720	—	—	—
2	Карбазол	0,180	117000	21060	—	—	—
3	TiCl ₄	0,085	63000	5355	—	—	—
4	H ₂ SO ₄	0,056	12000	672	—	—	—
5	Промивна вода	10,867	65	707			
6	Разом	—	—	134514	—	—	—
Нецільові продукти							
1	Фр. п.к.-140 °С	—	—	—	0,854	31500	26901
2	Фр. >190 °С	—	—	—	0,325	34000	11050
3	Відгін	—	—	—	1,617	32500	52553
4	Разом	—	—	—	—	—	90504
Собівартість сировини (п.5 – п.4)							134514 – 90504=44010

З табл. 7.12-7.14 видно, що собівартість сировини для виробництва 1 тонни додатків, з урахуванням вартості отримуваних при цьому нецільових але доволі цінних продуктів, становить:

- для КІМ – 37367 грн.;
- для КІМ-А – 44010 грн.;
- для СМ – 2597 грн.

Найдорожчими компонентами сировини є карбазол і широка кумарон-інденова фракція.

Згідно практичних даних собівартість сировини становить близько 65 % від вартості продукції. При розрахунку останньої необхідно також враховувати прибуток (приймаємо 10 %) та ПДВ (20 %). В табл. 7.15 наведено розрахунок вартості додатків на основі вартості сировини (табл. 7.12-7.14).

Таблиця 7.15

Розрахунок вартості додатків на основі вартості сировини

№ з/п	Додаток	Вартість сировини (X), грн/тонну	Вартість додатків відносно вартості сировини ($Y=X/0,65$), грн/тонну	Прибуток ($P=Y \cdot 0,1$), грн/тонну	ПДВ, ($PDV=Y \cdot 0,2$), грн/тонну	Кінцева вартість додатків ($Z= Y+P+PDV$), грн/тонну
1	КІМ	37367	57489	5749	11498	74736
2	КІМ-А	44010	67708	6771	13542	88021
3	СМ	2597	3995	400	800	5195

Далі, в табл. 7.16, здійснено порівняння вартості досліджуваних додатків з вартістю популярних промислових модифікаторів і пластифікаторів дорожніх бітумів. З отриманих даних (табл. 7.16) видно, що вартість КІМ, КІМ-А і СМ є значно нижчою ніж вартість зараз використовуваних вітчизняних і закордонних додатків до дорожніх бітумів.

Таблиця 7.16

Порівняння вартості досліджуваних додатків з вартістю промислових модифікаторів і пластифікаторів дорожніх бітумів

№ з/п	Тип додатку	Назва	Вартість додатку, грн/тонну
1	Полімерний модифікатор	KIM	74736
		Kraton D1101	165000
		Calprene 501M	173000
2	Адгезійний модифікатор	KIM-A	88021
		АДБІТ-Р	172000
		Wetfix BE	188000
		Diamine OLBS	168000
		Карбозолін АК-М	140000
3	Пластифікатор	СМ	5195
		Гудрон	14000
		Екстракт селективного очищення	53000
		Олива трансмісійна SAE 140	78000

Проте, ключовим при розрахунку економічної доцільності розроблюваної технології є ціна кінцевого товарного продукту – модифікованого дорожнього бітуму. Тому в таблицях 7.17 та 7.18 наведено порівняння вартості бітуму, модифікованого KIM, KIM-A і СМ, з бітумами, модифікованими промисловими добавками, із врахуванням рекомендованих дозувань модифікаторів у в'язучому матеріалі.

Таблиця 7.17

Порівняння вартості бітуму, модифікованого КІМ чи КІМ-А з бітумами, модифікованими промисловими добавками

Середня вартість 1 тонни немодифікованого дорожнього бітуму марки БНД 70/100, грн	Середня вартість 1 тонни дорожнього бітуму марки БНД 70/100, модифікованого ¹ :							
	КІМ, грн.	КІМ-А, грн.	Kraton D1101, грн.	Calprene 501M, грн.	АДБІТ-Р, грн.	Wetfix BE, грн.	Diamine OLBS, грн.	Карбозолін АК-М, грн.
24000	27583	24689	28935	29215	24740	24820	24720	24580

¹Вміст добавків у бітумі: КІМ – 7,0 % мас.; КІМ-А – 1,0 % мас.; Kraton D1101 – 3,5 % мас.; Calprene 501M – 3,5 % мас.; АДБІТ-Р – 0,5 % мас.; Wetfix BE – 0,5 % мас.; Diamine OLBS – 0,5 % мас.; Карбозолін АК-М – 0,5 % мас.

Таблиця 7.18

Порівняння вартості бітуму, модифікованого КІМ і СМ з бітумами, модифікованими промисловими добавками

Середня вартість 1 тонни немодифікованого дорожнього бітуму марки БНД 70/100, грн	Середня вартість 1 тонни дорожнього бітуму марки БНД 70/100, модифікованого:					
	КІМ + СМ ¹ , грн.	Kraton D1101 + СМ ² , грн.	КІМ + СМ ³ , грн.	Kraton D1101 + СМ ⁴ , грн.	КІМ + СМ ⁵ , грн.	КІМ + Гудрон ⁶ , грн.
24000	26034	27431	27748	25880	24630	26951

¹Вміст добавків у бітумі: КІМ – 7,0 % мас.; СМ – 8,0 % мас.

²Вміст добавків у бітумі: Kraton D1101 – 3,5 % мас.; СМ – 8,0 % мас.

³Вміст добавків у бітумі: КІМ – 15,0 % мас.; СМ – 20,0 % мас.

⁴Вміст добавків у бітумі: Kraton D1101 – 2,0 % мас.; СМ – 5,0 % мас.

⁵Вміст добавків у бітумі: КІМ – 7,0 % мас.; СМ – 15,0 % мас.

⁶Вміст добавків у бітумі: КІМ – 7,0 % мас.; Гудрон – 5,0 % мас.

Як видно з табл. 7.17 і 7.18 вартість дорожнього бітуму, модифікованого КІМ, КІМ-А і СМ є співрозмірною (в деяких випадках суттєво нижчою) з вартістю бітумів, модифікованих різними промисловими додатками, незалежно від їх марки і походження. Це свідчить про потенційну рентабельність розроблених модифікаторів і пластифікаторів. Однак для фактичного впровадження їх виробництва в промислових масштабах необхідно провести детальні техніко-економічні розрахунки процесу, а також скласти кошторисне обґрунтування ймовірного проекту установки.

7.4. Випробування процесів одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів та створення нормативно-технічної документації для їх дослідно-промислового впровадження

З метою встановлення достовірності результатів експериментальних досліджень і підтвердження ефективності розроблюваних додатків були проведені відповідні випробування в лабораторіях ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)» (м. Харків) та ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС» (Львівська область, Львівський район, село Горішній). В результаті здійснених у цих лабораторіях досліджень встановлено, що розроблені технології одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів дозволяють отримати нові ефективні і конкурентні модифікатори і пластифікатор.

Результати проведених досліджень впроваджено в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка», а також кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Результати випробувань та упроваджень засвідчено відповідними підтверджуючими документами, які наведені в додатках.

7.5. Висновки до розділу

Складено матеріальні баланси процесів одержання і застосування модифікуючих і пластифікуючого додатків до дорожніх бітумів; вони показали, що для виробництва максимально необхідної (теоретичної) кількості КІМ, КІМ-А чи СМ в Україні достатньо вітчизняної сировини.

На основі досвіду діючих технологій виробництва полімерів, модифікування дорожніх бітумів, теоретично-технічних аспектів низькотемпературної газифікації вугілля, врахувавши при цьому встановлені в розділах 3, 5 і 6 особливості досліджуваних процесів отримання і використання КІМ, КІМ-А й СМ було розроблено і запропоновано відповідні принципові технологічні схеми.

Здійснено оцінку економічної ефективності запропонованих технологій виробництва КІМ, КІМ-А і СМ, а також їх застосування для модифікації дорожніх бітумів, що продемонструвала потенційну рентабельність виробництва цих добавок у промислових кількостях.

Підтверджено достовірність результатів експериментальних досліджень і ефективність розроблюваних додатків, що засвідчено відповідними підтверджуючими документами.

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливу науково-практичну проблему – розроблено основи технологій одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля, зокрема, з кумарон-інденвмісних фракцій летких продуктів коксування вугілля і смоли низькотемпературної газифікації високосірчистого бурого вугілля.
2. Запропоновано новий підхід у застосуванні рідких продуктів коксування кам'яного вугілля (широкої кумарон-інденової фракції й легкої фракції кам'яновугільної смоли) і смоли низькотемпературної газифікації бурого вугілля – виробництво різнотипних за характером дії додатків до дорожніх бітумів.
3. Встановлено вплив основних чинників на процес одержання кумарон-інденового модифікатора (КІМ) та доведено, що за кількості каталізатора (TiCl_4) в реакційному середовищі – 3,0-3,5 % мас. на сировину, температурі – 20-40 °C та тривалості – 35-45 хв можна отримати продукт, який серед усіх показників найбільш позитивно впливає на температуру розм'якшення дорожнього бітуму, що дозволяє виконати вимоги ДСТУ Б В.2.7-135:2007 щодо цього показника. Використовуючи 12 % мас КІМ і 12 % пластифікатора (ЗЕСО) отримано зразок товарного модифікованого бітуму марки БМП 60/90-52 з наступними характеристиками: температура розм'якшення – 52 °C, пенетрація при 25 °C – $65 \cdot 10^{-4}$, дуктильність при 25 °C – 28 см; температура крихкості – (-16) °C; адгезія до скла – 87 %; адгезія до щебеню – 4,0 бали.
4. Встановлено вплив основних чинників на процеси одержання кумарон-інденових модифікаторів з додатковими кисневмісними функційними групами (карбоксильними, епоксидними і метакрилатними фрагментами) та доведено, що отримані продукти позитивно впливають на адгезійні властивості дорожнього бітуму. Проте за жодних значень вивчених чинників, не вдається отримати додатки, які забезпечують необхідну (згідно

вимог СОУ 45.2-00018112-067:2011) якості модифікованих ними дорожніх бітумів щодо зчеплюваності з поверхнею щебеню і скла.

5. Встановлено вплив основних чинників на процес одержання кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою (кумарон-інден-карбазольного модифікатора) та доведено, що за кількості карбазолу в реакційній суміші – 10,0-20,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини, кількості каталізатора в реакційному середовищі (TiCl_4) – 2,5-3,0 % мас. на сировину, температурі – 70-130 °С та тривалості – 30-60 хв можна отримати продукт, який серед усіх показників найбільш позитивно впливає на адгезійні властивості дорожнього бітуму, що дозволяє виконати вимоги СОУ 45.2-00018112-067:2011 щодо зчеплюваності бітуму з поверхнею щебеню і скла. Використовуючи 1,0 % мас КІМ-А отримано зразок товарного модифікованого бітуму марки БНД-А 70/100 з наступними характеристиками: температура розм'якшення – 46 °С, пенетрація при 25 °С – 70 $\text{м} \cdot 10^{-4}$, дуктильність при 25 °С – 89 см; адгезія до скла – 85 %; адгезія до щебеню – 5,0 балів.
6. Для отриманих додатків адгезійного характеру (КІМ-М, КІМ-К, КІМ-Е і КІМ-А) розраховано їх ефективність. Встановлено, що найбільш дієвим є кумарон-інден-карбазольний модифікатор (КІМ-А). Його ефективність становить 127,7 % для адгезії до скла і 100,0 % для адгезії до щебеню.
7. Розроблено математичні залежності функцій відклику від чинників керування процесами одержання кумарон-інденового і кумарон-інден-карбазольного модифікаторів, на основі яких встановлено оптимальні умови цих процесів. Для КІМ: кількість каталізатора (TiCl_4) в реакційному середовищі – 3,3 % мас. на сировину; температура – 37 °С; тривалість – 40 хв. Для КІМ-А: вміст карбазолу в сировині – 19,50 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини; кількість каталізатора (TiCl_4) в реакційному середовищі – 8,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини; температура – 115 °С; тривалість – 46 хв.

8. Досліджено кінетичні закономірності процесів одержання кумарон-інденового і кумарон-інден-карбазольного модифікаторів. У температурному інтервалі 20–60 °С синтезу КІМ і 70–130 °С синтезу КІМ-А для реакцій (ко)олігомеризації смолутворюючих компонентів вузької кумарон-інденової фракції використовуючи рівняння Арреніуса виведено залежність виходу цих додатків від температури та тривалості процесу. Встановлено, що за вибраних умов синтезу значення ефективної енергії активації (E_{ef}) для кумарон-інденового модифікатора становить 24700 Дж/моль, а для кумарон-інден-карбазольного модифікатора $E_{\text{ef}} = 21200$ Дж/моль. Ці значення цілком корелюються з енергією активацій катіонної (ко)лігомеризації, яка, як правило, не перевищує 85000 Дж/моль.
9. Встановлено вплив основних чинників на процес низькотемпературної газифікації бурого вугілля та доведено, що за кратності витрати оксиданту – 2,4 м³/(год·кг), вмісту водяної пари в оксиданті – 70 % об., температурі – 425 °С і тривалості – 15 хв можна отримати рідкий продукт (смола розкладу органічної частини вугілля), який є хорошим пластифікатором дорожніх бітумів. Додавання смоли до бітуму, модифікованого кумарон-інденовим модифікатором покращує його пластичні властивості (пенетрацію і дуктильність), при цьому практично не зменшує температуру розм'якшення.
10. Запропоновано принципові технологічні схеми процесів виробництва модифікуючих і пластифікуючого додатків, а також змішування їх з дорожніми бітумами; розраховано матеріальні баланси і доведено економічну доцільність реалізації цих процесів у промисловості. Ефективність розроблених технологій отримання додатків до дорожніх бітумів і доцільність їх подальшого застосування підтверджено випробуваннями у спеціалізованих вуглехімічній та дорожній лабораторіях.
11. Технічна новизна розроблених основ технологій одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля підтверджена п'ятьма патентами на корисну модель. Результати проведених

досліджень впроваджено в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка», а також кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

12. Розроблено і погоджено технічні умови на отримані продукти, а саме: ТУ У 20.1-02071010-187:2024 «Кумарон-інденовий термопластичний модифікатор дорожніх бітумів на основі хімічних продуктів коксування вугілля. Дослідна партія. Технічні умови»; ТУ У 20.1-02071010-186:2024 «Кумарон-інден-карбазольна адгезійна добавка до дорожніх бітумів на основі хімічних продуктів коксування вугілля. Дослідна партія. Технічні умови»; ТУ У 19.1-02071010-185:2024 «Пластифікуючий додаток до дорожніх бітумів на основі високосірчистого вугілля. Дослідна партія. Технічні умови».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Abbasalizadeh Boura, S., & Hesami, S. (2020). Laboratory evaluation of the performance of asphalt mixtures containing biomass fillers. *Road Materials and Pavement Design*, 21(7), 2040-2053.
<https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1572528>
2. Abo-Shanab, Z. L., Ragab, A. A., & Naguib, H. M. (2021). Improved dynamic mechanical properties of sustainable bio-modified asphalt using agriculture waste. *International Journal of Pavement Engineering*, 22(7), 905-911.
<https://doi.org/10.1080/10298436.2019.1652301>
3. Ahmedzade, P., Demirelli, K., Günay, T., Biryani, F., & Alqudah, O. (2015). Effects of waste polypropylene additive on the properties of bituminous binder. *Procedia Manufacturing*, 2, 165-170.
<https://doi.org/10.1016/j.promfg.2015.07.029>
4. AkzoNobel. Adhesion promoters Technical bulletin. (2013).
<https://www.yumpu.com/en/document/view/11784251/adhesion-promoters-for-bitumen-technical-bulletin-akzonobel->
5. Ansari, A. H., Jakarni, F. M., Muniandy, R., Hassim, S., & Elahi, Z. (2021). Natural rubber as a renewable and sustainable bio-modifier for pavement applications: A review. *Journal of Cleaner Production*, 289, 125727.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125727>
6. Arabani, M., & Esmaeili, N. (2020). Laboratory evaluation on effect of groundnut shell ash on performance parameters of asphalt binder and mixes. *Road Materials and Pavement Design*, 21(6), 1565-1587.
<https://doi.org/10.1080/14680629.2018.1560356>
7. Asphalt Modifiers Market – Forecast (2024 - 2030). (2023).
<https://www.industryarc.com/Research/Asphalt-Modifiers-Market-Research-503038>
8. Barata, P. D., Costa, A. I., Costa, S., & Prata, J. V. (2021). Fluorescent bis-calix [4] arene-carbazole conjugates: synthesis and inclusion complexation studies with

- fullerenes C60 and C70. *Molecules*, 26(16), 5000. <https://doi.org/10.3390/molecules26165000>
9. Bazmara, B., Tahersima, M., & Behravan, A. (2018). Influence of thermoplastic polyurethane and synthesized polyurethane additive in performance of asphalt pavements. *Construction and Building Materials*, 166, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01>
 10. Bitumen Modifier Market Size & Share, by Type. (2023). <https://www.researchnester.com/reports/bitumen-modifier-market/4089>
 11. Brasileiro, L., Moreno-Navarro, F., Tauste-Martínez, R., Matos, J., & Rubio-Gámez, M. D. C. (2019). Reclaimed polymers as asphalt binder modifiers for more sustainable roads: A review. *Sustainability*, 11(3), 646. <https://doi.org/10.3390/su11030646>
 12. Bratychak, M., Grynysyn, O., Astakhova, O., Shyshchak, O., & Wacławek, W. (2010). Functional petroleum resins based on pyrolysis by-products and their application for bitumen modification. *Ecological chemistry and engineering*, 17(3), 309-315.
 13. Bratychak, M., Strap, G., Shyshchak, O., & Astakhova, O. (2014). Chemical modification of polyglycidyl phenolformaldehyde oligomers by methacrylic acid. *Chemistry & Chemical Technology*. <https://doi.org/10.23939/chcht08.02.157>
 14. Carmody, W. H., & Kelly, H. E. (1940). Coal By-products Properties of Hydrogenated Indene-Coumarone Resins1. *Industrial & Engineering Chemistry*, 32(6), 771-775. <https://doi.org/10.1021/ie50366a008>
 15. Carpani, C., Bocci, E., Prosperi, E., & Bocci, M. (2022). Evaluation of the rheological and performance behaviour of bitumen modified with compounds including crumb rubber from waste tires. *Construction and Building Materials*, 361, 129679. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129679>
 16. Chen, M., Geng, J., Xia, C., He, L., & Liu, Z. (2021). A review of phase structure of SBS modified asphalt: Affecting factors, analytical methods, phase models and improvements. *Construction and Building Materials*, 294, 123610. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123610>

17. Civil Engineering Portal. Various lab test on bitumen. (2008).
<https://www.engineeringcivil.com/various-lab-test-on-bitumen.html>
18. Civil Engineering Portal. What are the Types of Modifier in Bitumen? (2012).
<https://www.engineeringcivil.com/what-are-the-types-of-modifier-in-bitumen.html>
19. Çolak, M. A., Zorlu, E., Çodur, M. Y., Baş, F. İ., Yalçın, Ö., & Kuşkapan, E. (2023). Investigation of Physical and Chemical Properties of Bitumen Modified with Waste Vegetable Oil and Waste Agricultural Ash for Use in Flexible Pavements. *Coatings*, 13(11), 1866. <https://doi.org/10.3390/coatings13111866>
20. Cullen, P.J. (2009). Food Mixing: Principles and Applications Edited. A John Wiley & Sons, 320.
21. Daly, W. H. (2017). *Relationship between chemical makeup of binders and engineering performance* (No. Project 20-015 (Topic 47-13)).
22. De Carcer, Í. A., Masegosa, R. M., Viñas, M. T., Sanchez-Cabezudo, M., Salom, C., Prolongo, M. G., ... & Páez, A. (2014). Storage stability of SBS/sulfur modified bitumens at high temperature: Influence of bitumen composition and structure. *Construction and Building Materials*, 52, 245-252.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.069>
23. Doran, P. M. (2013). Bioprocess Engineering Principles (Second Edition). Chapter 8. Mixing. Elsevier, 255-332. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-220851-5.00008-3>
24. Draper, N. R., & Smith, H. (1998). *Applied regression analysis* (Vol. 326). John Wiley & Sons.
25. Dynasol Calprene® H6170 Hydrogenated Rubber SEBS. (2024). <https://plastic-price.com/product/dynasol-calprene-h6170-hydrogenated-rubber-sebs.html>
26. Ellis, C., & Rabinovitz, L. (1916). Coumarone resin and its uses. *Industrial & Engineering Chemistry*, 8(9), 797-801. <https://doi.org/10.1021/i500009a010>
27. Erdenetsogt, B. E., Khashbaatar, Z., Dash, I., & Tsog, B. (2023). Feasibility Investigation of Bitumen Properties by Blending of Coal Tar Pitch. *Advances in*

- Chemical Engineering and Science, 13(2), 93-104.
<https://doi.org/10.4236/aces.2023.132008>
28. Fareed, A., Zaidi, S. B. A., Ahmad, N., Hafeez, I., Ali, A., & Ahmad, M. F. (2020). Use of agricultural waste ashes in asphalt binder and mixture: A sustainable solution to waste management. *Construction and Building Materials*, 259, 120575. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120575>
 29. Firoz Raza Khan. (2019). *Road construction technology*. Kindle Edition.
 30. Gao, J., Wang, H., Liu, C., Ge, D., You, Z., & Yu, M. (2020). High-temperature rheological behavior and fatigue performance of lignin modified asphalt binder. *Construction and Building Materials*, 230, 117063. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.11706>
 31. Ginell, R., & Simha, R. (1943). On the Kinetics of Polymerization Reactions. II. Second and Combined First and Second Order Initiation Reactions. Mutual Stabilization of Growing Chains¹. *Journal of the American Chemical Society*, 65(4), 715-727. <https://doi.org/10.1021/ja01244a057>
 32. Girgis, M., Barbier, J., Quignard, A., Merdrignac, I., & Marques, J. (2021). Correlation and modelling of the penetration and softening point tests of bitumen binders with a variety of physical and chemical properties. *Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles*, 76, 57. <https://doi.org/10.2516/ogst/2021046>
 33. Global Modified Bitumen Additives Market By Type. (2023). <https://www.verifiedmarketreports.com/product/modified-bitumen-additives-market/>
 34. Global Modified Bitumen Market Size By Type. (2023). <https://www.verifiedmarketresearch.com/product/modified-bitumen-market/>
 35. GMK Center. (2022). <https://gmk.center/ua/news/ukrainski-khz-za-pidsumkami-2022-roku-vipustili-3-91-mln-t-koksu/>
 36. GMK Center. (2023). <https://gmk.center/ua/news/ukrainski-khz-u-sichni-2023-roku-vipustili-245-tis-t-koksu/>

37. Gooch, J. W. (Ed.). (2007). *Encyclopedic dictionary of polymers*. Springer Science & Business Media.
38. Granda, M., Blanco, C., Alvarez, P., Patrick, J. W., & Menendez, R. (2014). Chemicals from coal coking. *Chemical Reviews*, 114(3), 1608-1636. <https://doi.org/10.1021/cr400256y>
39. Gražulytė, J., & Vaitkus, A. (2017). Analysis of methods and criteria for evaluation of bitumen performance at low temperatures. In *Environmental Engineering. Proceedings of the International Conference on Environmental Engineering. ICEE* (Vol. 10, pp. 1-8). Vilnius Gediminas Technical University, Department of Construction Economics & Property. <https://doi.org/10.3846/enviro.2017.137>
40. Grynysyn, O., Astakhova, O., & Chervinskyy, T. (2010). Production of bitumen modified by petroleum resins on the basis of tars of Ukrainian oils. *Chemistry&Chemical Technology*, (4)3, 241–246. <https://doi.org/10.23939/chcht04.03.241>
41. Grynysyn, O., Bratychak, M., Krynytskiy, V., & Donchak, V. (2008). Petroleum resins for bitumens modification. *Chemistry&Chemical Technology*, (2)1, 47–53. <https://doi.org/10.23939/chcht02.01.047>
42. Gunka, V., Hrynychuk, Y., Demchuk, Y., Donchenko, M., Prysiashnyi, Y., Reutskyy, V., & Astakhova, O. (2023). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 7. Study of the Structure of Formaldehyde Modified Tars. *Chemistry & Chemical Technology*, 17(1), 211-220. <https://doi.org/10.23939/chcht17.01.211>
43. Gunka, V., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., Prysiashnyi, Y., & Bratychak, M. (2022). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 6. Temperature Effect on the Chemical Modification of Bitumen with Maleic Anhydride. *Chem. Chem. Technol*, 16, 475-483. <https://doi.org/10.23939/chcht16.02.295>
44. Gunka, V., Prysiashnyi, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., Shyshchak, O., ... & Bratychak, M. (2021). Production of Bitumen Modified with Low-

- Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 3. Tar Modified with Formaldehyde. *Chem. Technol*, 15(4), 608-620.
<https://doi.org/10.23939/chcht15.04.608>
45. Gupta B.R. (2008). *Polymer Processing Technology*. Asian Books.
 46. Han, L., Zheng, M., & Wang, C. (2016). Current status and development of terminal blend tyre rubber modified asphalt. *Construction and Building Materials*, 128, 399-409. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.080>
 47. Han, Y., Tian, J., Ding, J., Shu, L., & Ni, F. (2022). Evaluating the storage stability of SBR-modified asphalt binder containing polyphosphoric acid (PPA). *Case Studies in Construction Materials*, 17, e01214. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01214>
 48. Harter, H. L., & Owen, D. B. (Eds.). (1973). *Selected tables in mathematical statistics (Vol. 1)*. American Mathematical Soc.
 49. Holý, M., & Remišová, E. (2019). Analysis of influence of bitumen composition on the properties represented by empirical and viscosity test. *Transportation Research Procedia*, 40, 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2019.07.007>
 50. Honarmand, M., Tanzadeh, J., & Beiranvand, M. (2019). Bitumen and its modifier for use in pavement engineering. *Sustainable construction and building materials*, 1, 13. <https://doi.org/10.5772/intechopen.82489>
 51. Hsu, C. S., & Robinson, P. R. (2019). *Petroleum science and technology*. Springer.
 52. Hunter, R. N., Self, A., Read, J., & Hobson, E. (2015). *The shell bitumen handbook*. London, UK:: Ice Publishing.
 53. International bitumen emulsion federation (IBEF). (2022). <https://www.ibef.net/en/emulsions-2/key-figures/>
 54. Ionova, E. I., Lyapkov, A. A., Bondaletov, V. G., Bondaletova, L. I., & Petrenko, T. V. (2009). Indene polymerization under the action of titanium tetrachloride. *Coke and Chemistry*, 52, 496-500. <https://doi.org/10.3103/S1068364X09110076>
 55. James G Speight. (2015). *Asphalt Materials Science and Technology*. Elsevier Science.

56. Johan Philip Pfeiffer. (2013). *The Properties of Asphaltic Bitumen: With Reference to Its Technical Applications*. Literary Licensing, LLC.
57. Jose Luis Rivera-Armenta, Beatriz Adriana Salazar-Cruz. (2018). *Modified Asphalt*. IntechOpen.
58. Kagiya, T., & Izu, M. (1968). The Kinetics of Polymerization. *Journal of the research institute for catalysis hokkaido university*, 16(1), 155-168.
59. Kagiya, T., Izu, M., & Fukui, K. (1967). A Classification of Polymerizations from a Kinetic Point of View. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 40(5), 1045-1049. <https://doi.org/10.1246/bcsj.40.1045>
60. Kamal, M. M., Hadithon, K. A., & Bakar, R. A. (2020, May). Natural rubber modified asphalt. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 498, No. 1, p. 012001). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/498/1/012001>
61. Kanaoka, S., Ikeda, N., Tanaka, A., Yamaoka, H., & Higashimura, T. (2002). Cationic copolymerization of indene with styrene derivatives: Synthesis of random copolymers of indene with high molecular weight. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40(14), 2449-2457. <https://doi.org/10.1002/pola.10340>
62. Karbozolin AK-D and Karbozolin AK-M. (2024). <https://flagma.ua/en/adgezionnye-dobavki-karbozolin-ak-d-i-karbozolin-ak-m-o10079391.html>
63. Kok, B. V., Yalcin, B. F., Yilmaz, M., & Yalcin, E. (2022). Performance evaluation of bitumen modified with styrene–isoprene-styrene and crumb rubber compound. *Construction and Building Materials*, 344, 128304. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128304>
64. Kraton® D1101 A (SBS) liner block copolymer. (2024). <https://plastic-price.com/product/kraton-d1101-a-sbs-liner-block-copolymer.html>
65. Krzysztof Błażejowski, Marta Wójcik-Wisniewska. (2017). *Bitumen handbook*. ORLEN Asphalt. ORLEN Asphalt Sp. z o.o.

66. Lahjiri, F., Mouillet, V., Dony, A., Ziyani, L., Gazeau, S., Delfosse, F., ... & Henn, F. (2023). Relationships between Chemical Composition, Asphaltene Nanostructures, and Thermochemical Properties of Bitumen before and after Accelerated Oxidative Aging. *Energy & Fuels*, 37, 12, 8444–8455. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c04159>
67. Lesueur, D. (2009). The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in colloid and interface science*, 145(1-2), 42-82. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011>
68. Li, J., Huang, X., Zhang, Y., & Xu, M. (2009). Bitumen colloidal and structural stability characterization. *Road Materials and Pavement Design*, 10(sup1), 45-59. <https://doi.org/10.1080/14680629.2009.9690235>
69. Li, J., Zhang, F., Liu, Y., Muhammad, Y., Su, Z., Meng, F., & Chen, X. (2019). Preparation and properties of soybean bio-asphalt/SBS modified petroleum asphalt. *Construction and Building Materials*, 201, 268-277. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.206>
70. Loeber, L., Sutton, O., Morel, J. V. J. M., Valleton, J. M., & Muller, G. (1996). New direct observations of asphalts and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. *Journal of microscopy*, 182(1), 32-39. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.1996.134416.x>
71. Luo, D., Khater, A., Yue, Y., Abdelsalam, M., Zhang, Z., Li, Y., ... & Iseley, D. T. (2019). The performance of asphalt mixtures modified with lignin fiber and glass fiber: A review. *Construction and Building Materials*, 209, 377-387. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.126>
72. Mamvura, T., Govha, J., Danha, G., Muzenda, E., & Kamotoa, N. (2020). Production of modified bitumen from used engine oil, coal tar and waste tyre for construction applications. *South African Journal of Chemical Engineering*, 33(1), 67-73. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.05.005>
73. Marccuson, J. (1918). Der chemische Aufbau der Kunstasphalte. *Angewandte Chemie*, 31(47), 113-123. <https://doi.org/10.1002/ange.19180314701>

74. Mildenberg, R., Zander, M., & Collin, G. (2008). *Hydrocarbon resins*. John Wiley & Sons.
75. Miroshnichenko, D. V., Pyshyev, S. V., Lebedev, V. V., & Bilets, D. Y. (2022). Deposits and quality indicators of brown coal in ukraine. Scientific Bulletin of National Mining University, (3). <https://doi.org/10.33271/nvngu/2022-3/005>
76. Modified Bitumen Market Size & Share Analysis - Growth Trends & Forecasts (2024 - 2029). (2023). <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/modified-bitumen-market>
77. Moschopedis, S. E., & Speight, J. G. (1976). Chemical modification of bitumen heavy ends and their non-fuel uses. *Advances in Chemistry*, (151). <https://doi.org/10.1021/ba-1976-0151.ch012>
78. Munteanu, S. B., & Vasile, C. (2005). Spectral and thermal characterization of styrene-butadiene copolymers with different architectures. *Journal of Optoelectronics and Advanced materials*, 7(6), 3135.
79. Naka, K. (2014). Monomers, oligomers, polymers, and macromolecules (overview). *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, 1-6. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9_237-1
80. Narzullaevich, J. V., Ogli, B. B. N., Dusummatovich, V. M., & Akhmadjon, I. (2019). Modification of bitumen by waste of gas-processing, gaso-chemical and rubber industries. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, (5-6), 33-37.
81. Neiser, J., & Gottweis, J. (1969). *Indene, its polymers and copolymers*. SPN.
82. Nikolaides, A. (2017). *Highway engineering: Pavements, materials and control of quality*. CRC Press.
83. Norgbey, E., Huang, J., Hirsch, V., Liu, W. J., Wang, M., Ripke, O., ... & Nkrumah, P. N. (2020). Unravelling the efficient use of waste lignin as a bitumen modifier for sustainable roads. *Construction and Building Materials*, 230, 116957. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116957>

84. Noskov, A. M. (1969). IR spectra and structure of polymers of indene and coumarone. *Journal of Applied Spectroscopy*, 10(4), 403-406.
<https://doi.org/10.1007/BF00619238>
85. O'Flaherty AM, C., & Hughes, D. (Eds.). (2015). *Highways: the location, design, construction and maintenance of road pavements*. ICE Publishing.
86. Oliviero Rossi, C., Teltayev, B., & Angelico, R. (2017). Adhesion promoters in bituminous road materials: A review. *Applied Sciences*, 7(5), 524.
<https://doi.org/10.3390/app7050524>
87. Pechenyi, B. G., Fryazinov, V. V., & Akhmetova, R. S. (1980). Relationship between penetration and breaking point of asphalts. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 16, 414-417.
88. Peng, C., Huang, S., You, Z., Xu, F., You, L., Ouyang, H., ... & Dai, J. (2020). Effect of a lignin-based polyurethane on adhesion properties of asphalt binder during UV aging process. *Construction and Building Materials*, 247, 118547.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118547>
89. Pérez, I. P., Pasandín, A. M. R., Pais, J. C., & Pereira, P. A. A. (2019). Use of lignin biopolymer from industrial waste as bitumen extender for asphalt mixtures. *Journal of Cleaner Production*, 220, 87-98.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.082>
90. Polymer Modified Bitumen Market Size. (2022).
<https://www.fortunebusinessinsights.com/polymer-modified-bitumen-market-106317>
91. Porto, M., Angelico, R., Caputo, P., Abe, A. A., Teltayev, B., & Rossi, C. O. (2022). The structure of bitumen: Conceptual models and experimental evidences. *Materials*, 15(3), 905. <https://doi.org/10.3390/ma15030905>
92. Porto, M., Caputo, P., Loise, V., Eskandarsefat, S., Teltayev, B., & Oliviero Rossi, C. (2019). Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances. *Applied Sciences*, 9(4), 742. <https://doi.org/10.3390/app9040742>

93. Presti, D. L. (2013). Recycled tyre rubber modified bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. *Construction and Building Materials*, 49, 863-881.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.007>
94. Prysiashnyi, Y., Pyshyev, S., Kochubey, V., & Miroshnichenko, D. (2014). Desulphurization and usage of medium-metamorphized black coal. 2. Desulphurized coal used as an additive for the production of special types of coke. *Chemistry & Chemical Technology*, (8, № 4), 467-474.
<https://doi.org/10.23939/chcht08.04.467>
95. Pstrowska, K., Gunka, V., Sidun, I., Demchuk, Y., Vytrykush, N., Kułazyński, M., & Bratychak, M. (2022). Adhesion in Bitumen/Aggregate System: Adhesion Mechanism and Test Methods. *Coatings*, 12(12), 1934.
<https://doi.org/10.3390/coatings12121934>
96. Pysh'yev, S., Gunka, V., Astakhova, O., Prysiashnyi, Y., & Bratychak, M. (2012). Effect of coal quality on its desulphurization. 1. Influence of the organic matter. *Chemistry & Chemical Technology*, (6, № 4), 443-450.
<https://doi.org/10.23939/chcht06.04.443>
97. Pysh'yev, S., Gunka, V., Astakhova, O., Prysiashnyi, Y., & Bratychak, M. (2013). Effect of coal quality on its desulphurization. 2. Influence of the inorganic matter. *Chemistry & Chemical Technology*, (7, № 3), 327-334.
<https://doi.org/10.23939/chcht07.03.327>
98. Pysh'yev, S., Gunka, V., Grytsenko, Y., & Bratychak, M. (2016). Polymer modified bitumen. *Chemistry & Chemical Technology*, (10, № 4 (s)), 631-636.
<https://doi.org/10.23939/chcht10.04si.631>
99. Pysh'yev, S., Gunka, V., Prysiashnyi, Y., Shevchuk, K., & Pattek-Janczyk, A. (2012). Study of the oxidative desulphurization process of coal with different metamorphism degrees. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 40(2), 129-137. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(12\)60009-7](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(12)60009-7)
100. Pyshyev, S., Prysiashnyi, Y., Miroshnichenko, D., Bilushchak, H., & Pyshyeva, R. (2014). Desulphurization and usage of medium-metamorphized black coal. 1. Determination of the optimal conditions for oxidative desulphurization.

- Chemistry & Chemical Technology*, (8, № 2), 225-234.
<https://doi.org/10.23939/chcht08.02.225>
101. Ramaswamy, S. D., & Low, E. W. (1990, May). Effects of amino antistrip additives on stripping of bituminous mixes. *Highways and Transportation*, 9-13.
 102. Razali, M. N., Aziz, M. A. A., Jamin, N. F. M., & Salehan, N. A. M. (2018, February). Modification of bitumen using polyacrylic wig waste. In AIP Conference Proceedings (Vol. 1930, No. 1, p. 020051). AIP Publishing LLC.
<https://doi.org/10.1063/1.5022945>
 103. Remišová, E., Liu, G., Komačka, J., Wu, S., Xiao, Y., & Holý, M. (2019). Rheological Properties of Bitumens from the Perspective their Chemical Composition. *Civil and Environmental Engineering*, 15(2), 174-182.
<https://doi.org/10.2478/cee-2019-0021>
 104. Robert, N. Hunter. (2000). *Asphalts in road construction*. Thomas Telford Publishing.
 105. Saal, R. N. J., & Labout, J. W. A. (1936). The relation between absolute viscosity and penetration of asphaltic bitumens. *Physics*, 7(11), 408-412.
<https://doi.org/10.1063/1.1745350>
 106. Saowapark, W., Jubsilp, C., & Rimdusit, S. (2019). Natural rubber latex-modified asphalts for pavement application: effects of phosphoric acid and sulphur addition. *Road Materials and Pavement Design*, 20(1), 211-224.
<https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1378117>
 107. Shahane, H. A., & Bhosale, S. S. (2021). E-Waste plastic powder modified bitumen: Rheological properties and performance study of bituminous concrete. *Road Materials and Pavement Design*, 22(3), 682-702.
<https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1642944>
 108. Shatnawi, S. R., & Van Kirk, J. (1993). Premature asphalt concrete pavement distress caused by moisture-induced damage. *Transportation research record*, (1417).
 109. Siggia, S. (1979). *Quantitative organic Analysis via functional groups*. Wiley.

110. Singh, H., & Jain, P. K. (1997). Bitumen quality and manufacturing processes- past and present technological status. *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 4, 259-276. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.05.055>
111. Singh, S. K., Pandey, A., & Ravindranath, S. S. (2022). Effect of additives on the thermal stability of SBS modified binders during storage at elevated temperatures. *Construction and Building Materials*, 314, 125609. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125609>
112. Sinitsyna, A. O., Karnozhitskiy, P. V., Miroshnichenko, D. V., & Bilets, D. Y. (2022). The use of brown coal in ukraine to obtain water-soluble sorbents. *Scientific Bulletin of National Mining University*, (4). <https://doi.org/10.33271/nvngu/2022-4/005>
113. Słowikowska Irena. (1997). *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii i technologii polimerów : praca zbiorowa*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
114. Speight, J. G. (2006). *The chemistry and technology of petroleum*. CRC press.
115. Speight, J. G., & Ozum, B. (Eds.). (2001). *Petroleum refining processes*. CRC Press.
116. Stickne, P. B., Cheyney, L. E., & Powers, P. O. (1948). Influence of Cloud Points of Coumarone-Indene Resins on Their Use in Rubber Compounding. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40(2), 267-271. <https://doi.org/10.1021/ie50458a018>
117. Strap, G., Astakhova, O., Lazorko, O., Shyshchak, O., & Bratychak, M. (2013). Modified phenol-formaldehyde resins and their application in bitumen-polymeric mixtures. *Chemistry & Chemical Technology*, (7, № 3), 279-287. <https://doi.org/10.23939/chcht07.03.279>
118. Styrene-Butadiene-Styrene (SBS) Block Copolymer - Global Strategic Business Report. (2024). <https://www.researchandmarkets.com/report/styrene-butadiene-styrene-block-copolymer>
119. Subramanian, M. (2015). *Basics of polymers: fabrication and processing technology*. Momentum Press.

120. Sybilski, D. (1994). Relationship between absolute viscosity of polymer-modified bitumens and rutting resistance of pavement. *Materials and Structures*, 27, 110-120. <https://doi.org/10.1007/BF02472829>
121. The bitumen industry – a global perspective. (2015). *Production, chemistry, use, specification and occupational exposure. Third edition*. Asphalt Institute Inc. and European Bitumen Association–Eurobitume: Printed in USA.
122. Tilasto. The statistic scout. (2024). <https://www.tilasto.com/en>
123. UNdata. A world information. (2024). <http://data.un.org/Data.aspx?q=bitumen&d=EDATA&f=cmID%3aBT>
124. Verebélyi, K., & Iván, B. (2012). Cationic polymerization of styrene by the $\text{TiCl}_4/\text{N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine}$ (TMEDA) catalyst system in benzotrifluoride, an environmentally benign solvent, at room temperature. *Polymer*, 53(16), 3426-3431. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.05.055>
125. Vila-Cortavitarte, M., Lastra-González, P., Calzada-Pérez, M. Á., & Indacoechea-Vega, I. (2018). Analysis of the influence of using recycled polystyrene as a substitute for bitumen in the behaviour of asphalt concrete mixtures. *Journal of cleaner production*, 170, 1279-1287. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.232>
126. Wakeman, R. L., & Weil, B. H. (1942). Coal as a Source Material for the Plastics Industry. *Industrial & Engineering Chemistry*, 34(11), 1387-1393. <https://doi.org/10.1021/ie50395a030>
127. Weigel, S., & Stephan, D. (2017). The prediction of bitumen properties based on FTIR and multivariate analysis methods. *Fuel*, 208, 655-661. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.048>
128. Weigel, S., & Stephan, D. (2018). Relationships between the chemistry and the physical properties of bitumen. *Road Materials and Pavement Design*, 19(7), 1636-1650. <https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1338189>
129. William L. Leffler. (2020). *Petroleum Refining*. PennWell Books.
130. Wilson, G. O., Henderson, J. W., Caruso, M. M., Blaiszik, B. J., McIntire, P. J., Sottos, N. R., ... & Moore, J. S. (2010). Evaluation of peroxide initiators for

- radical polymerization-based self-healing applications. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(12), 2698-2708.
131. Wu, J., Liu, Q., Wang, C., Wu, W., & Han, W. (2021). Investigation of lignin as an alternative extender of bitumen for asphalt pavements. *Journal of Cleaner Production*, 283, 124663. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124663>
 132. Wu, S., & Montalvo, L. (2021). Repurposing waste plastics into cleaner asphalt pavement materials: A critical literature review. *Journal of Cleaner Production*, 280, 124355. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124355>
 133. Xia, W., An, Q. J., Xiang, S. H., Li, S., Wang, Y. B., & Tan, B. (2020). Chiral phosphoric acid catalyzed atroposelective C–H amination of arenes. *Angewandte Chemie*, 132(17), 6841-6845. <https://doi.org/10.1002/anie.202000585>
 134. Xu, G., Wang, H., & Zhu, H. (2017). Rheological properties and anti-aging performance of asphalt binder modified with wood lignin. *Construction and Building Materials*, 151, 801-808. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.151>
 135. Xu, J., Nie, G., Zhang, S., Han, X., Pu, S., Shen, L., & Xiao, Q. (2005). Electrosyntheses of poly (2, 3-benzofuran) films in boron trifluoride diethyl etherate containing poly (ethylene glycol) oligomers. *European polymer journal*, 41(7), 1654-1661. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.01.014>
 136. Xue, Y., Ge, Z., Li, F., Su, S., & Li, B. (2017). Modified asphalt properties by blending petroleum asphalt and coal tar pitch. *Fuel*, 207, 64-70. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.064>
 137. Xue, Y., Li, S., Ge, Z., Li, F., & Liu, Z. (2019). Application of mathematical model for the process of coal tar pitch modified petroleum asphalt. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 41(14), 1752-1761. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1549152>
 138. Xue, Y., Wu, S., Cai, J., Zhou, M., & Zha, J. (2014). Effects of two biomass ashes on asphalt binder: Dynamic shear rheological characteristic analysis. *Construction and Building Materials*, 56, 7-15. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.075>

139. Yan, X., Wu, D., Hu, K., Zhang, W., Xing, J., Cui, L., ... & Yang, C. (2023). The Modification Mechanism, Evaluation Method, and Construction Technology of Direct-to-Plant SBS Modifiers in Asphalt Mixture: A Review. *Polymers*, 15(13), 2768. <https://doi.org/10.3390/polym15132768>
140. Yu, J., Vaidya, M., Su, G., Adhikari, S., Korolev, E., & Shekhovtsova, S. (2021). Experimental study of soda lignin powder as an asphalt modifier for a sustainable pavement material. *Construction and Building Materials*, 298, 123884. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123884>
141. Zahoor, M., Nizamuddin, S., Madapusi, S., & Giustozzi, F. (2021). Sustainable asphalt rejuvenation using waste cooking oil: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123304. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123304>
142. Zettlemoyer, A. C., & Pieski, E. T. (1953). Coumarone-Indene resins: Molecular weight distribution. *Industrial & Engineering Chemistry*, 45(1), 165-167. <https://doi.org/10.1021/ie50517a050>
143. Zieliński, K., Babiak, M., Ratajczak, M., & Kosno, J. (2017). Impact of chemical and physical modification on thermoplastic characteristics of bitumen. *Procedia Engineering*, 172, 1297-1304. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.159>
144. Амоша, О. І., Стариченко, Л. Л., & Череватський, Д. Ю. (2013). Стан, основні проблеми і перспективи вугільної промисловості України: наук. доп.
145. Белятинський, А. О., & Краюшкіна, К. В. (2017). *Фізико-хімічна механіка дорожньо-будівельних матеріалів*. НАУ.
146. Білецький, В. С., Сергєєв, П.В., Білецький, В.С. (2011). *Технологія збагачення вугілля*. «Східний видавничий дім».
147. Братичак, М. М. (2008). *Основи промислової нафтохімії*. Видавництво Львівської політехніки.
148. Братичак, М. М., Гринишин, О. Б., Присяжний, Ю. В., Пушак, А. П. (2016). *Нафтополімерні смоли із функційними групами. Синтез, властивості, застосування*. Видавництво Львівської політехніки.

149. Братичак, М. М., Гунька, В. М. (2020). *Хімія нафти та газу*. Видавництво Львівської політехніки.
150. Братичак, М.М., Пиш'єв, С.В., Рудкевич, М.І. (2006). *Хімія та технологія переробки вугілля*. Видавництво «Бескид Біт».
151. Галкін, А. В., & Пиріг, Я. І. (2021). Огляд бітумних в'язучих, що використовуються в Україні. *Дороги і мости*, 60-75.
<https://doi.org/10.36100/dorogimosti2021.23.060>
152. ГОСТ 11022-95. (1995). Паливо тверде мінеральне. Методи визначення зольності (ISO 1171-81). Зі зміною № 1.
153. ГОСТ 11501-78. (1978). Бітуми нафтові. Метод визначення глибини проникнення голки.
154. ГОСТ 11506-73. (1973). Бітуми нафтові. Метод визначення температури розм'якшеності за кільцем і кулею.
155. ГОСТ 11507-78. (1978). Бітуми нафтові. Метод визначення температури крихкості за Фраасом.
156. ГОСТ 1437-75. (1975). Нафтопродукти темні. Прискорений метод визначення сірки. Зі змінами
157. ГОСТ 18180-72. (1972). Бітуми нафтові. Метод визначення зміни маси після прогріву.
158. ГОСТ 2177-99. (1999). Нафтопродукти. Методи визначення фракційного складу.
159. ГОСТ 30404-2000. (2000). Паливо тверде мінеральне. Визначення форм сірки (ИСО 157-96).
160. ГОСТ 4333-87. (1987). Нафтопродукти. Методи визначення температур спалаху та займання у відкритому тиглі. Зі зміною № 1 (ІВД № ІІІ-90).
161. ГОСТ 6382-2001. (2001). Паливо тверде мінеральне. Методи визначення виходу летких речовин.
162. Григоров, А. Б., Мардупенко, О. О., & Сінкевич, І. В. (2022). *Технологія полімервмісних бітумних матеріалів*. Видавництво «Крок».

163. Гринишин, О.Б., Криницький, В.В., Братичак, М.М. (2007). Одержання бітумів, модифікованих нафтополімерними смолами. *Нафтова і газова промисловість*, №1, 46–47.
164. Гунька, В.М. (2012). Розроблення основ технології оксидатійного знесірчування енергетичних бурого та кам'яного вугілля (doctoral dissertation, Національний університет «Львівська політехніка»).
165. Державне агентство відновлення та розвитку інфраструктури України. (2024). <https://restoration.gov.ua/>
166. Довгий, В.Я., Капланець, Н.Е., Шведік, П.П., Шамало, М.Д., Геть, В.А. Ліснікова, Л.А. (2001). *Кадастр вугільних шахтопластів, передбачених для обробки шахтами та розрізами Держвуглепрому України з характеристикою гірничо-геологічних, гірничотехнічних умов та показників якості вугілля*. ДонУГІ.
167. ДСТУ EN 12593:2018. (2018). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури крихкості за методом Фрааса.
168. ДСТУ EN 12607-1:2015. (2015). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом теплоти та повітря. Частина 1. Метод RTFOT.
169. ДСТУ EN 12607-2:2019. (2019). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом тепла та повітря. Частина 2. Метод TFOT.
170. ДСТУ EN 13398:2018. (2018). Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення еластичності (EN 13398:2017, IDT).
171. ДСТУ EN 13399:2018. (2018). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення стабільності під час зберігання модифікованих бітумів (EN 13399:2017, IDT).
172. ДСТУ EN 1426:2018. (2018). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації).
173. ДСТУ EN 1427:2018. (2018). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі.

174. ДСТУ ISO 5071-1:2016 Вугілля буре та лігніти. Визначення виходу летких речовин в аналітичній пробі. Частина 1. Метод двох печей (ISO 5071-1:2013, IDT).
175. ДСТУ Б В.2.7-119:2011. (2011). Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Технічні умови.
176. ДСТУ Б В.2.7-122:2009. (2009). Будівельні матеріали. Скло листове.
177. ДСТУ Б В.2.7-127:2015. (2015). Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон щебенево-мастикові. Технічні умови. Зміна № 1.
178. ДСТУ Б В.2.7-135:2007. (2007). Будівельні матеріали. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови.
179. ДСТУ Б В.2.7-135:2014. (2014). Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови. Зміна 1.
180. ДСТУ Б В.2.7-319:2016. (2016). Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Методи випробувань.
181. ДСТУ Б В.2.7-75-98. (1998). Щебінь і гравій щільні природні для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Технічні умови.
182. ДСТУ Б В.2.7-81-98. (1998). Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Метод визначення показника зчеплення з поверхнею скла і кам'яних матеріалів.
183. ДСТУ Б В.2.7-89-99. (1999). Матеріали на основі органічних в'язучих для дорожнього і аеродромного будівництва. Методи випробувань (ГОСТ 12801-98). Зміна № 1.
184. ДСТУ ГОСТ 31072:2006. (2006). Нафта і нафтопродукти. Метод визначення густини, відносної густини та густини в градусах API ареометром (ГОСТ 31072-2002, IDT). З поправками.
185. ДСТУ ГОСТ 33-2003. (2003). Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості (ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94), IDT).
186. ДСТУ ГОСТ 4333:2018 (2018). Нафтопродукти. Методи визначення температур спалаху та займання у відкритому тиглі (ГОСТ 4333-2014, IDT; ISO 2592:2000, MOD).

187. ДСТУ 3528-97. (1997). Паливо тверде мінеральне. Визначення загальної сірки. Метод Ешка (ГОСТ 8606-93, ISO 334-92).
188. ДСТУ 4044-2001. (2001). Бітуми нафтові дорожні в'язкі.
189. ДСТУ 4044:2019. (2019). Бітуми нафтові дорожні в'язкі.
190. ДСТУ 8787:2018. (2018). Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення зчеплюваності зі щебенем.
191. ДСТУ 8995:2020. (2020). Вугілля буре, кам'яне, антрацит та горючі сланці. Прискорені методи визначення вологи
192. ДСТУ 9116:2021. (2021). Бітум та бітумні в'язучі. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови.
193. ДСТУ 9117:2021. (2021). Бітум та бітумні в'язучі. Настанова щодо виробництва та застосування дорожніх бітумів, модифікованих полімерами
194. ДСТУ 9169:2021. (2021). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення зчеплюваності з мінеральним матеріалом.
195. Єріна, А.М. (2001). *Статистичне моделювання та прогнозування*. КНЕУ.
196. Заповнювачі. 1. Інформаційний портал. (2020). <https://mcet.com.ua/betonni-dorogi-avtotrasi-majbutnogo/>
197. Заповнювачі. 2. Інформаційний портал. (2020). <https://mcet.com.ua/do-2040-roku-v-ukrayini-maye-z-yavitisya-30-tsementobetonnih-dorig/>
198. Зур'ян, О. В., & Ляшок, А. Ф. (2019). Показники запасів і видобутку горючих корисних копалин в Україні за період 2013–2018 років з позицій технічного аналізу. *Мінеральні ресурси України*, (3), 30-39. <https://doi.org/10.31996/mru.2019.3.30-39>
199. Карлинський Л.Е., Емельянова Л.П. – Кокс і хімія. – 1966. - №5. – с. 51-54.
200. Кіщинський, С. В., Кириченко, Л. Ф., Юнак, А. Л., Копинець, І. В., & Гудима, І. В. (2014). Моніторинг якості бітумів, що застосовуються в дорожньому будівництві України. *Дороги і мости*, (14), 76-84.
201. Костик, І. О., Бучинська, І. В., & Побережський, А. В. (2021). Класифікація запасів вугілля Тяглівського і Любельського родовищ Південно-Західного вугленосного району Львівсько-Волинського басейну за основними

- природними показниками. *Геологічний журнал*, (1), 53-69.
<https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2021.1.214013>
202. Криницький, В. В., Гринишин, О. Б., & Братичак, М. М. (2006). Використання нафтополімерних смол у виробництві нафтових бітумів. *Вісник НУ"ЛП", секція «Хімія, технологія речовин та їх застосування»*, (553), 318–320.
203. Лаврова, І.О., Бухкало, С.І., Валуйкін, С.В. (2020). Аналіз можливостей використання фосфоліпідів для підвищення адгезійної здатності дорожніх бітумів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів*, (5), 71-78.
<https://doi.org/10.20998/2220-4784.2020.05.11>
204. Литвиненко, М. С., Носалевич, І. М. (1962). *Хімічні продукти коксування для виробництва полімерних матеріалів*. Харків: Металургіздат.
205. Нові перспективи дорожнього цементобетону на Україні. (2020).
<https://nadu.com.ua/ru/novi-perspektivi-dorozhnogo-czementobetonu-na-ukra%D1%97ni/>
206. Переваги цементобетонних доріг в Україні. (2017).
<https://www.slideshare.net/UIFuture/ss-82385032>
207. Пиріг, Я. І. (2023). Аналіз розрахункових методів визначення температури крихкості бітумних в'язучих. *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету*, 1(102), 48-48.
<https://doi.org/10.30977/BUL.2219-5548.2023.102.1.48>
208. Пиш'єв С.В., Братичак М.М. (2015). *Сучасні технології «чистого» вугілля*. Видавництво Львівської політехніки.
209. Пиш'єв С.В., Гриценко Ю.Б. (2015). Спосіб визначення низькотемпературних властивостей нафтових бітумів (Патент України на корисну модель №102290). Національний університет «Львівська Політехніка».
210. Пиш'єв, С. В., Гунька, В. М., Кочубей, В. В., & Астахова, О. Т. (2012). Перетворення органічної частини бурого вугілля у процесі його

- оксидаційного знесірчення. Повідомлення 1. Вплив витрати оксиданту. *ВуглеХімічний журнал*, (3-4), 55-61.
211. Пиш'єв, С. В., Присяжний, Ю. В. (2011). Вплив температури на процес оксидаційного знесірчування кам'яного вугілля з середнім ступенем метаморфізму. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. Хімія, технологія речовин та їх застосування, (700), 455-460.
212. Пиш'єв, С. В., Присяжний, Ю. В., & Михайлів, О. М. (2011). Вплив тривалості на процес оксидаційного знесірчування кам'яного вугілля з середнім ступенем метаморфізму. *ВуглеХімічний журнал*, (5-6), 61-67.
213. Пінчук, С. Й. (2009). Організація експерименту при моделюванні та оптимізації технічних систем: навчальний посібник. Дніпропетровськ: Дніпро-VAL.
214. Присяжний, Ю. В. (2012). Знесірчування та застосування кам'яного вугілля з середнім ступенем метаморфізму (doctoral dissertation, Національний університет «Львівська політехніка»).
215. Саранчук, В. (2003). Стан вуглехімії в Україні. *Донецький Вісник Наукового Товариства ім. Шевченка*, Т. 3.
216. Сідун, Ю. В. (2017). Підвищення швидкості набору когезійної міцності литих холодних емульсійно-мінеральних сумішей (doctoral dissertation, Національний університет «Львівська політехніка»).
217. Смирнов В.О. Сергєєв П.В., Білецький В.С. (2011). *Технологія збагачення вугілля*. Східний видавничий дім.
218. Солодкий, С.Й. (2020). *Дорожні одяги*. Видавництво Львівської політехніки.
219. Солодкий, С. Й., Сідун, Ю.В. (2021). *Інноваційні матеріали та технології в дорожньому будівництві. Частина 1. Матеріали та технології на основі органічних в'язучих*. Видавництво Львівської політехніки.
220. СОУ 45.2-00018112-067:2011. (2011). Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови. Зміна 1.

221. Топільницький Петро, Гринишин Олег, Мачинський Остап. (2020). *Технологія первинної переробки нафти та газу*. Видавництво Львівської політехніки.
222. Україна: видобувна промисловість. (2022). <https://vue.gov.ua/%D0%A3%D0%BA%D1%80%D0%B0%D1%97%D0%BD%D0%B0:%D0%B2%D0%B8%D0%B4%D0%BE%D0%B1%D1%83%D0%B2%D0%BD%D0%B0%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D1%96%D1%81%D1%82%D1%8C#.D0.92.D1.83.D0.B3.D1.96.D0.BB.D1.8C.D0.BD.D0.B0.D0.BF.D1.80.D0.BE.D0.BC.D0.B8.D1.81.D0.BB.D0.BE.D0.B2.D1.96.D1.81.D1.82.D1.8C>
223. Урядовий портал. (2020). <https://www.kmu.gov.ua/news/majbutnye-suchasnihi-nadijnihdorigvukrayinizacementobetonovladislavkriklij>
224. Ханік Я. М., Дубинін А.І., Станіславчук О.В., Білецька Л.З., Станіславчук О.П.. (2006). *Процеси та апарати хімічних технологій. Частина II. Гідромеханічні процеси. Перемішування*. Видавництво Львівської політехніки.
225. Цегелик, Г. Г. (2011). *Основи економетрії*. ЛНУ імені Івана Франка.
226. Шевчук, Х. В. (2009). Оксидаційне знесірчування високометаморфізованого енергетичного вугілля (doctoral dissertation, Національний університет «Львівська політехніка»).

ДОДАТКИ

Додаток А Програма оптимізації процесу одержання кумарон-інденового модифікатора дорожніх бітумів

```

Program Optym;
uses crt;

var
x1,x2,x3,x,y,y1,y11,y12,y13,y2,y21,y22,y23,y3,y2max,h1,h2,h3,
xx1,xx2,xx3,yy1,yy2:real;
p:integer;

begin
clrscr;

p:=0;
write(' h1= ');
read(h1);
write(' h2= ');
read(h2);
write(' h3= ');
read(h3);
x1:=0;
while x1<=5 do
begin
x1:=x1+h1;
x2:=5;
while x2<=80 do
begin
x2:=x2+h2;
x3:=5;
while x3<=120 do
begin

```

```

x3:=x3+h3;

y21:=-8.0209*x1*x1-0.0050*x2*x2-0.00001*x3*x3;
y22:=0.1164*x1*x2+0.0480*x1*x3-0.00001*x2*x3;
y23:=35.8373*x1+0.4396*x2-0.0763*x3-23.6817;
y2:=y21+y22+y23;
y11:=3,20788*x1*x1-0,00851*x2*x2-0,00042*x3*x3;
y12:=-0,34622*x1*x2+0,01167*x1*x3-0,00011*x2*x3;
y13:=11,14530*x1+1,02535*x2+0,10877*x3+69,56467;
y1:=y11+y12+y13;
if p=0 then
  begin
    if(y2<=50) {and (y2>=0)} then begin
      if(y1>=0)and (y1<200) then
        begin
          y2max:=y2; p:=1;
          xx1:=x1;
          xx2:=x2;
          xx3:=x3;
          yy1:=y1;
          writeln('  y max  ');
        end; end;
  end;
if p=1 then
  begin
    if(y2<=50)and (y2>=0) then begin
      if y2max<y2 then
        begin
          write('  q_');
          y2max:=y2;

```

```
        xx1:=x1;
        xx2:=x2;
        xx3:=x3;
        yy1:=y1;
        end; end;
    end;
end;
        end;
    end;
    writeln;
    writeln(' X1 = ',xx1:5:5);
    writeln(' X2 = ',xx2:5:5);
    writeln(' X3 = ',xx3:5:5);
    writeln(' Y1max = ',yy1:5:5);
    writeln(' Y2max = ',y2max:5:5);
    write (' End');
    readkey;
    end.
```

Додаток Б Технічні умови на виробництво дослідної партії кумарон-інденового модифікатора дорожніх бітумів

ДКПІ 20.16.59-20.00

УКНД 71.100



ПРИВЕРДЖУЮ:

Проректор з наукової роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»

Іван ДЕМИДОВ

**КУМАРОН-ІНДЕНОВИЙ ТЕРМОПЛАСТИЧНИЙ
МОДИФІКАТОР ДОРОЖНІХ БІТУМІВ НА ОСНОВІ ХІМІЧНИХ
ПРОДУКТІВ КОКСУВАННЯ ВУГІЛЛЯ. ДОСЛІДНА ПАРТІЯ**

ТЕХНІЧНІ УМОВИ

ТУ У 20.1-02071010-187:2024

Уведено вперше

Дата надання чинності 15. 03. 2024 р.

Чинні на дослідну партію об'ємом 1000 кг.

ПОГОДЖЕНО

В.о. директора Державного
підприємства «Український
наукowo-дослідний
вугoлeхiмiчний iнcтитyт (УХiН)»
Олександр БОРИСЕНКО



2024 р.

РОЗРОБЛЕНО

Докторант кафедри хімічної технології
переробки нафти та газу Національного
університету «Львівська політехніка»

Юрій ПРИСЯЖНИЙ
«12» березня 2024 р.

Професор кафедри хімічної технології
переробки нафти та газу Національного
університету «Львівська політехніка»

Сергій ПИШ'ЄВ
«12» березня 2024 р.

ЗМІСТ

1. Сфера застосування.....	3
2. Нормативні посилання.....	3
3. Терміни та визначення понять.....	5
4. Позначки та скорочення.....	5
5. Технічні вимоги.....	5
5.1. Вимоги до сировини.....	5
5.2. Вимоги до реакційного апарата.....	6
5.3. Вимоги до модифікатора.....	6
5.4. Вимоги до процесу модифікування.....	7
6. Пакування та маркування.....	7
7. Транспортування та зберігання.....	8
8. Вимоги безпеки та охорони довкілля.....	8
9. Правила приймання.....	10
10. Гарантії виробника.....	10
ДОДАТОК А. (довідковий) Бібліографія	11
АРКУШ ОБЛІКУ ЗМІН ТЕХНІЧНИХ УМОВ	12

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

1.1 Ці технічні умови (далі – ТУ) поширюється на дослідну партію кумарон-інденового термопластичного модифікатора (далі – КІМ або модифікатор) дорожніх бітумів, який виготовляють з хімічних рідких кумарон-інденвмісних продуктів коксування вугілля в присутності, як каталізатора, тетрахлорид титану (TiCl_4).

1.2 Модифікатор призначений для збільшення твердості дорожнього бітуму, що виражається підвищенням числового значення показника температури розм'якшення (далі – ТР) модифікованого бітуму відносно вихідного. Вищевказаний ефект досягається виключно при дотриманні вимог цих ТУ щодо умов процесу модифікування дорожнього бітуму КІМ. При цьому витрата (дозування) модифікатора може відрізнятися від наведеної в цих ТУ, вона визначається необхідністю досягнення значення показника ТР, що задовольнятиме вимоги чинних нормативних документів в галузі якості дорожніх будівельних матеріалів.

1.3 Ці технічні умови не можуть бути повністю чи частково відтворені, тиражовані та розповсюджені без дозволу Національного університету «Львівська політехніка».

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цих технічних умовах є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ 2867-94 Шум. Методи оцінювання виробничого шумового навантаження. Загальні вимоги

ДСТУ 3962-2000 (ГОСТ 12.4.137-2001) Взуття спеціальне з верхом із шкіри для захисту від нафти, нафтопродуктів, кислот, лугів, нетоксичного та вибухонебезпечного пилу. Технічні умови

ДСТУ 4044:2019 Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови

ДСТУ 7237:2011 Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту

ДСТУ 7727:2015 Продукти коксування хімічні. Правила приймання та методи відбирання проб

ДСТУ 7748:2015 Безпека праці. Біологічна безпека. Загальні вимоги

ДСТУ 8828:2019 Пожежна безпека. Загальні положення

ДСТУ 9027:2020 Системи управління якістю. Настанови щодо вхідного контролю продукції

ДСТУ 9070:2021 Засоби індивідуального захисту. Щитки для захисту рук та ніг. Загальні технічні умови

ДСТУ Б А.3.2-12:2009 Система стандартів безпеки праці. Системи вентиляційні. Загальні вимоги

ДСТУ EN 1082-1:2005 Засоби індивідуального захисту рук. Рукавички спеціальні та пристосування для захисту від порізів і проколів ручними

ножами. Частина 1. Кольчужні рукавички та захисні пристосування (EN 1082-1:1996, IDT)

ДСТУ EN 13034:2017 (EN 13034:2005 + A1:2009, IDT) Одяг захисний. Захист від рідких хімічних речовин. Вимоги до експлуатаційних характеристик захисного одягу для обмеженого захисту від рідких хімічних речовин (типи 6 та РВ [6])

ДСТУ EN 1427:2018 (EN 1427:2015, IDT) Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі

ДСТУ EN 166:2017 (EN 166:2001, IDT) Засоби індивідуального захисту очей. Технічні умови

ДСТУ EN 482:2016 (EN 482:2012+A1:2015, IDT) Повітря робочої зони. Загальні вимоги до характеристик методик вимірювання вмісту хімічних речовин

ДСТУ EN 60079-0:2017 (EN 60079-0:2012, IDT) Вибухонебезпечні середовища. Частина 0. Устаткування. Загальні вимоги

ДСТУ ENV 25349-2001 Вібрація механічна. Настанови щодо вимірювання та оцінювання дії локальної вібрації на людину (ENV 25349:1992, IDT)

ДСТУ ISO/IEC 17050-2:2006 Оцінювання відповідності. Декларація постачальника про відповідність. Частина 2. Підтверджувальна документація (ISO/IEC 17050-2:2004, IDT)

ГОСТ 12.1.018-93 ССБТ. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов

ГОСТ 2177-99 (ИСО 3405-88) Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава

ДБН В.2.5-28:2018 Природне і штучне освітлення

ДБН В.2.5-56:2014 Системи протипожежного захисту

ДБН В.2.5-67:2013 Опалення, вентиляція та кондиціонування

ДСН 3.3.6.037-99 Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку

ДСН 3.3.6.039-99 Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації

НАПБ А.01.001-2014 Правила пожежної безпеки в Україні

НАПБ Б.01.008-2018 Правила експлуатації та типові норми належності вогнегасників

НПАОП 0.00-1.75-15 Правила охорони праці під час вантажно-розвантажувальних робіт

НПАОП 0.00-7.14-17 Вимоги безпеки та захисту здоров'я під час використання виробничого обладнання працівниками

НПАОП 40.1-1.32-01 (ДНАОП 0.00-1.32-01) Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок

СОУ 45.2-00018112-069:2011 Бітуми нафтові дорожні в'язкі дистиляційні. Технічні умови

ТУ У 322-00190443-122-98 Фракція інден-кумаронова

3 ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОНЯТЬ

3.1 Дорожній бітум – рідка, напівтверда (в'язка) або тверда водонерозчинна речовина (матеріал), що застосовується в дорожньому будівництві як в'язучий або гідроізоляційний матеріал.

3.2 Модифікатор дорожнього бітуму – речовина, яка здатна впливати на окремі якісні характеристики дорожнього бітуму, внаслідок змішування (поєднання) з ним.

3.3 Рідкі продукти коксування вугілля – суміш речовин органічної природи, яка утворюється під час коксування кам'яновугільних концентратів і які характеризуються різними фізико-хімічними властивостями, зокрема, температурою кипіння і реакційною здатністю.

4 ПОЗНАКИ ТА СКОРОЧЕННЯ

У тексті цього стандарту вжито такі скорочення:

- ГДК – граничнодопустима концентрація;
- КІМ – кумарон-інденовий модифікатор;
- МВ – метод(и) вимірювань (випробувань);
- ТР – температура розм'якшення;
- ТУ – технічні умови.

5 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

5.1 Вимоги до сировини. Сировина, що використовується для виробництва кумарон-інденового модифікатора повинна відповідати вимогам, що наведені в таблиці 1 цих технічних умов. Допускається використовувати інші види сировини згідно з чинними нормативними документами, які забезпечуватимуть якість та безпеку отриманого КІМ, вказані у цих технічних умовах.

Таблиця 1

№ з/п	Назва вимоги	Значення/опис	Метод випробування
1	Початок кипіння, не менше ніж, °С	130	ГОСТ 2177
2	Кінець кипіння, не більше ніж, °С	200	ГОСТ 2177
3	Рекомендований вміст кумарону, індену, стиrolу разом, не менше ніж, % мас.	30	За 4.3 ТУ У 322-00190443-122-98 ¹⁾

Продовження табл. 1

- ¹⁾ Під час вимірювання дозволено застосовувати інші МВ, ніж зазначені в таблиці 1, у разі якщо:
- забезпечено точність вимірювання, встановлену в цих технічних умовах;
 - встановлено метрологічні характеристики МВ згідно з чинними вимогами метрології України;
 - використано МВ, зазначену в технічних умовах як арбітражну, у разі розбіжностей в оцінюванні результатів вимірювання.

5.2 Вимоги до реакційного апарата. Реакційний апарат, що використовується для виробництва кумарон-інденового модифікатора повинен відповідати вимогам, що наведені в таблиці 2 цих технічних умов. Допускається використовувати інші типи реакційних апаратів згідно з чинними нормативними документами, які забезпечуватимуть якість та безпеку отриманого КІМ, вказані у цих технічних умовах.

Таблиця 2

№ з/п	Назва вимоги	Опис/необхідність
1	Тип	Пустотілий циліндричний вертикальний реакційний апарат (реактор)
2	Наявність перемішуючого пристрою	Так
3	Наявність обігріву з можливістю регулювання і підтримання сталої температури реакційного середовища	Так
4	Наявність дозуючого конструктивного елементу для порційної подачі рідкого каталізатора	Так
5	Завантаження сировини	Через верхнє днище
6	Вивантаження продуктів	Через нижнє днище
7	Наявність контрольно-вимірювальних приладів і запірно-регулюючої арматури	Так

5.3 Вимоги до модифікатора. Кумарон-інденовий модифікатор повинен відповідати вимогам, що наведені в таблиці 3 цих технічних умов та виготовлятися згідно технологічного регламенту, затвердженого у встановленому порядку з дотриманням санітарних норм і правил.

Таблиця 3

№ з/п	Назва вимоги	Значення/опис	Метод випробування
1	Зовнішній вигляд за умов навколишнього середовища	Тверда речовина темного кольору	—

Продовження табл. 3

2	Температура розм'якшення, не менше ніж, °C	130	ДСТУ EN 1427
3	Молекулярна маса, не менше ніж	800	Згідно методик чинних нормативних документів
4	Бромне число, не менше ніж, г Br ₂ /100 г КІМ	25	Згідно методик чинних нормативних документів
5	Форма використання для модифікування дорожнього бітуму	Порошок	—

5.4 Вимоги до процесу модифікування. Процес модифікування дорожнього бітуму кумарон-інденовим модифікатором повинен здійснюватися згідно вимог, що наведені в таблиці 4 цих технічних умов.

Таблиця 4

№ з/п	Назва вимоги	Значення/опис	Метод випробування
1	Температура введення модифікатора в дорожній бітум і їх перемішування, у межах, °C	170 - 180	—
2	Тривалість перемішування, у межах, хв	60 - 120	—
3	Тип перемішування	Механічне	—
4	Рекомендований вміст модифікатора в дорожньому бітумі, у межах, % мас.	2,0 - 7,0 ¹	—
5	Тип (походження) дорожнього бітуму, який рекомендується для модифікування КІМ	Нафтовий окиснений, нафтовий дистиляційний (залишковий)	ДСТУ 4044; СОУ 45.2-00018112-069

¹⁾ Може відрізнятись від вказаних значень; визначається необхідністю досягнення значення показника ТР модифікованого дорожнього бітуму, що задовольнятиме вимоги чинних нормативних документів в галузі якості дорожніх будівельних матеріалів.

6 ПАКУВАННЯ ТА МАРКУВАННЯ

6.1 КІМ пакують у м'які герметичні водонепроникні поліетиленові пакети відповідно до чинних нормативних документів. Пакування (поліетиленові пакети) розміщується на плоскому дерев'яному піддоні. Маса нетто продукту в

пакетах становить 25 кг ($\pm 0,25$ кг) або 50 кг ($\pm 0,5$ кг). За погодженням із замовником допускається використання інших видів тари, виготовленої з сировини, що забезпечує зберігання матеріалу протягом гарантійного терміну. Граничні відхилення від номінальної маси нетто і номінальних об'ємів матеріалу установлюють згідно з чинними нормативами.

6.2 Кожна окрема одиниця пакування супроводжується документом (маркувальний ярлик), який містить наступну інформацію: назву продукції (модифікатора), назву країни-виробника, назву підприємства-виробника, умови безпечного зберігання та транспортування, відомості про сертифікацію, юридичну адресу підприємства-виробника та місце виготовлення, масу нетто, знак для товарів та послуг підприємства-виробника, номер партії, дату виготовлення, строк придатності та позначення ТУ. Спосіб нанесення маркування на ярлики, кріплення ярликів до тари, а також місце нанесення маркування на групові пакування – згідно з ГОСТ 14192.

7 ТРАНСПОРТУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ

7.1 Кумарон-інденовий модифікатор транспортують критим автомобільним чи іншим видом транспорту відповідно до правил перевезення вантажів, що діють на даному виді транспорту. При навантаженні упакованого модифікатора у транспортний засіб і його розвантаженні необхідно дотримуватися вимог НПАОП 0.00-1.75.

7.2 Складські будинки, приміщення, умови транспортування і зберігання КІМ мають відповідати вимогам безпеки НАПБ А.01.001, ДБН В.2.5-67.

7.3 Складські та виробничі приміщення необхідно обладнати системою протипожежної автоматики відповідно до вимог ДБН В.2.5-56.

8 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ТА ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ

8.1 Під час виробничого процесу слід дотримуватись правил пожежної та виробничої безпеки згідно з вимогами нормативних документів: НАПБ А.01-001, ДСТУ 8828, ДСТУ EN 60079-0, НПАОП 0.00-7.14, ДСТУ 7727.

8.2 Під час виробничого процесу треба використовувати засоби індивідуального захисту: костюми згідно з ДСТУ EN 13034, щитки згідно з ДСТУ 9070, черевики згідно з ДСТУ 3962, рукавиці згідно з ДСТУ EN 1082-1, захисні окуляри закриті згідно з ДСТУ EN 166.

8.3 Приміщення, де проводять роботи з виробництва модифікатора, треба обладнати припливно-витяжною вентиляцією згідно зі ДБН В.2.5-67 та ДСТУ Б А.3.2-12, водопровідною системою та каналізацією.

8.4 Щоб захистити обладнання й комунікації від статичної електрики, необхідно використовувати відповідні засоби згідно з ДСТУ 7237.

8.5 Кумарон-інденовий модифікатор – малонебезпечна речовина; за ступенем впливу на організм людини належать до 4 класу небезпечності згідно з «Гігієнічними регламентами хімічних речовин у повітрі робочої зони [1].

8.6 Під час виробництва КІМ, а також під час його зберігання та застосування слід дотримуватись санітарних правил організації технологічних процесів і гігієнічних вимог до виробничого устаткування, що встановлені ДСТУ 7748.

8.7 Під час виробництва, зберігання та використання сировини і модифікатора у складі летких виділень присутні: насичені і ненасичені вуглеводні, ароматичні вуглеводні. Гранично-допустимі концентрації (ГДК) парів різного роду речовин в повітрі не повинні перевищувати встановлені чинними нормативними документами норми: парів бензолу – 15/5 мг/м³, парів ксилолу – 50 мг/м³, парів толуолу – 150/50 мг/м³, парів фенолу – 0,3 мг/м³ згідно з «Гігієнічними регламентами хімічних речовин у повітрі робочої зони [1]. Контроль повітря робочої зони за вищенаведеними компонентами, за методами вимірювання, що відповідають вимогам ДСТУ EN 482.

8.8 Устаткування, комунікації, ємкості тощо повинні бути заземлені від статичної електрики згідно з ГОСТ 12.1.018, ДСТУ 7237 і ПУЕ [2].

8.9 Рівень шуму на робочих місцях не повинен перевищувати норм, встановлених згідно з ДСТУ 2867, ДСН 3.3.6.037. Контроль рівня шуму на робочих місцях повинен проводитися згідно з ДСТУ 2867.

8.10 Рівень вібрації на робочих місцях не повинен перевищувати норми, встановленої згідно з ДСН 3.3.6.039. Контроль рівня вібрації на робочих місцях проводиться згідно з ДСТУ ENV 25349.

8.11 Параметри мікроклімату повинні відповідати нормативним вимогам.

8.12 Складські та виробничі приміщення необхідно обладнати системою протипожежної автоматики відповідно до вимог ДБН В.2.5-56.

8.13 Відповідно до 6.4.8 НАПБ А.01.001 виробничі та складські приміщення мають бути обладнані первинними засобами пожежогасіння. Експлуатацію вогнегасників здійснюють згідно НАПБ Б.01.008. Необхідність обладнання складських приміщень автоматичними установками пожежогасіння і пожежної сигналізації слід визначати згідно чинних нормативних документів.

8.14 У приміщеннях, де виготовляють і зберігають матеріали, що містять органічні розріджувачі, заборонено виконувати роботи, пов'язані з використанням відкритого вогню, або такі, що супроводжуються іскроутворенням.

8.15 Електроустановки, комунікації, ємності, контрольно-вимірювальні прилади, кабелі, світильними, електропроводи тощо, що використовуються під час виробництва модифікатора, за виконанням і ступенем захисту повинні відповідати вимогам розділів 4-5 НПАОП 40.1-1.32. Крім того, ці електроустановки мають відповідати вимогам розділів ПУЕ [2].

8.16 Під час виробництва та використання КІМ слід використовувати інструменти і пристосування, виготовлені з матеріалів, які не утворюють іскор (кольорові метали, їх сплави, пластмаси).

8.17 У разі загорання сировини, продуктів чи допоміжних матеріалів застосовуються такі засоби гасіння: кошма, азбестові ковдри, пісок, пінні і порошкові вогнегасники.

9 ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ

9.1 Кумарон-інденовий модифікатор приймається відділом технічного контролю організації чи підприємства, що виробляє цю продукцію, або відповідальною особою у встановленому порядку.

9.2 КІМ приймають партіями. Партією вважається кількість модифікатора, однорідного за своїми якісними показниками, виготовленого з однієї сировини за одним технологічним регламентом протягом одного виробничого циклу та яка супроводжується єдиним документом про відповідність згідно з ДСТУ ISO/IEC 17050-2.

9.3 Для перевірки властивостей модифікатора, правильності його пакування, маркування, маси брутто і нетто проводять приймально-здавальні, періодичні і сертифікаційні випробування.

9.4 Приймально-здавальні випробування проводять при виготовленні кожної партії КІМ.

9.5 Періодичні випробування КІМ проводять не рідше ніж один раз на рік та кожний раз при зміні технології. Періодичним випробуванням піддається партія модифікатора, що пройшла приймально-здавальні випробування.

9.6 Замовник має право проводити контрольну перевірку якості КІМ на відповідність вимогам цього стандарту, застосовуючи для цього правила відбору проб і відбракування відповідно до правил і норм чинних нормативних документів.

9.7 Вхідний контроль сировини проводиться відповідно до вимог ДСТУ 9027 згідно з переліком продукції, що підлягає вхідному контролю, який затверджено у встановленому порядку і є чинним на підприємстві-виробнику.

10 ГАРАНТІЇ ВИРОБНИКА

10.1 Виробник гарантує відповідність кумарон-інденового модифікатора вимогам цих ТУ, за умов дотримання правил його транспортування, зберігання та застосування. У разі невиконання споживачами / покупцями вимог цих ТУ, виробник КІМ не може гарантувати якісних характеристик відповідно до призначення модифікатора.

10.2 Гарантійний термін зберігання становить 12 місяців.

10.3 Кожна партія КІМ, повинна супроводжуватись «Паспортом якості» від акредитованої лабораторії, яка проводить постійний контроль якості випуску даного матеріалу.

ДОДАТОК А
(довідковий)

БІБЛІОГРАФІЯ

1. Гігієнічні регламенти хімічних речовин у повітрі робочої зони, затв. наказом Міністерства охорони здоров'я України 14.07.2020 № 1596, зареєстр. в Міністерстві юстиції України 03 серпня 2020 р. за № 741/35024, із змінами

2. «Правила улаштування електроустановок» (ПУЕ), затверджені наказом Міністерства енергетики та вугільної промисловості України від 21.07.2017 № 476

[illegible]

Додаток В Акт про виготовлення та випробування кумарон-інденового модифікатора і пластифікатора дорожніх бітумів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор
ПП «ЛАБОРАТОРІЯ
ЗАХІДДОРСЕРВІС»

Олексій ВОЛПІС



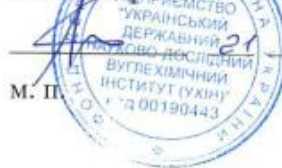
М. П.

червня 2024 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. директора Державного підприємства
«Український державний науково-
дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)»

Олександр БОРИСЕНКО



М. П.

21 06 2024 р.

АКТ

**про виготовлення та випробування кумарон-інденового модифікатора
дорожніх бітумів на основі хімічних продуктів коксування вугілля і
пластифікатора дорожніх бітумів на основі високосірчистого вугілля**

Акт складений для засвідчення того, що в період з 15.05.2024 р. до 18.06.2024 р. проведено виготовлення та випробування дослідної партії кумарон-інденового модифікатора дорожніх бітумів і пластифікатора дорожніх бітумів.

Місце проведення робіт:

- ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», Україна, Харківська область, місто Харків, вулиця Весніна, будинок 7.
- ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС», Україна, Львівська область, Львівський район, село Горішній, вулиця Героїв України, будинок 21.

Склад комісії:

- від ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)» завідувач хімічного відділу, д.т.н. Банніков Леонід Петрович, в.о. м.н.с. хімічного відділу Дорошенко Кристина Олександрівна;
- від ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС» інженер-лаборант Пирик Роман Володимирович;
- від Національного університету «Львівська політехніка» докторант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, к.т.н, доцент Присяжний Юрій Володимирович; професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, д.т.н., професор Пиш'єв Сергій Вікторович; доцент кафедри автомобільних доріг та мостів, к.т.н., доцент Сідун Юрій Володимирович.

Черговість проведення робіт

Виготовлення кумарон-інденового модифікатора дорожніх бітумів і пластифікатора дорожніх бітумів здійснювали в ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)». Монтаж дослідних установок, вибір сировини і умов виготовлення модифікатора й пластифікатора

проводилось згідно рекомендацій працівників Національного університету «Львівська політехніка». Дослідні партії модифікатора і пластифікатора отримано згідно ТУ У 20.1-02071010-187:2024 «Кумарон-інденовий термопластичний модифікатор дорожніх бітумів на основі хімічних продуктів коксування вугілля. Дослідна партія» і ТУ У 19.1-02071010-185:2024 «Пластифікуючий додаток до дорожніх бітумів на основі високосірчистого вугілля. Дослідна партія».

Модифікування дорожнього бітуму кумарон-інденовим модифікатором за участі пластифікатора та встановлення фізико-механічних властивостей отриманого в'язучого, здійснювали у ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС».

Структура проведення робіт

Синтез кумарон-інденового модифікатора здійснювали в пустотілому циліндричному вертикальному реакторі, обладнаному перемішувачем пристроєм і сорочкою обігріву. Як сировину використовували рідкі хімічні продукти коксування вугілля (температурні межі кипіння 142-196 °С, сумарний вміст кумарону, індену і стирену – 37,4 % мас). Як каталізатор процесу використовували тетраклорид титану. У реактор завантажували рідкі хімічні продукти коксування вугілля (96,7 % за масою) і каталізатор (3,3 % за масою). Синтез здійснювали за постійного перемішування реакційного середовища. Температура процесу становила 37 °С, тривалість – 40 хв. Після закінчення процесу від модифікатора методом вакуумної дистиляції відділяли непрореаговану сировину. Отриманий кумарон-інденовий модифікатор (загалом 5 кг) усереднили та аналізували за основними показниками якості (таблиця 1).

Таблиця 1 – Основні показники якості кумарон-інденового модифікатора

№ з/п	Показник	Значення
1	Агрегатний стан	Тверда речовина
2	Колір	Темно-вишневий
3	Температура розм'якшення (за кільцем і кулею), °С	139
4	Молекулярна маса	830
5	Бромне число, г Br ₂ /100 г КІМ	29

Одержання пластифікатора дорожніх бітумів здійснювали методом оксидативного знесірчення сировини в пустотілому циліндричному вертикальному реакторі, обладнаному сорочкою обігріву. Як сировину використовували високосірчисте буре вугілля (вологість W_a – 13,4 % мас; вихід летких речовин V_{daf} – 68,73 % мас; зольність A_d – 8,17 % мас; вміст загальної сірки S_t^d – 3,97 % мас; розмір частинок – 0,1-0,25 мм). Оксидативне знесірчення здійснювали у псевдозрідженому шарі. Температура процесу становила 425 °С, тривалість – 15 хв, лінійна швидкість руху оксиданту – 0,0250 м/с, кратність витрати оксиданту – 2,4 м³/(год·кг), вміст водяної пари в оксиданті – 70 % об. Після закінчення процесу від пластифікатора методом фільтрування відділяли

частинки вугілля. Отриманий пластифікатор (загалом 5 кг) аналізували за основними показниками якості (таблиця 2).

Таблиця 2 – Основні показники якості пластифікатора

№ з/п	Показник	Значення
1	Агрегатний стан	Пастоподібна речовина
2	Колір	Коричневий
3	Густина за температури 20 °С, кг/м ³	1026
4	В'язкість кінематична, мм ² /с: за температури 80 °С за температури 100 °С	32,11 14,60
5	Вміст сірки загальної S _t ^d , % мас.	1,11

У ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДЦОСЕРВІС» проведено випробування бітуму, модифікованого отриманими модифікатором і пластифікатором. Зокрема, проведено наступні види робіт: промодифіковано дорожній бітум кумарон-інденовим модифікатором за участі пластифікатора; проаналізовано отриманий модифікований бітум за основними показниками якості і зроблено висновок щодо його відповідності вимогам нормативного документа.

Модифікування бітуму проводили у циліндричній ємності, обладнаній підігрівом і перемішуючим пристроєм. Як вихідний в'язучий використано дорожній бітум марки БНД 70/100 згідно ДСТУ 4044:2019 «Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови. Для модифікації було використано 10 кг бітуму (85 % мас на суміш), 0,82 кг кумарон-інденового модифікатора (7 % мас на суміш) і 0,94 кг пластифікатора (8 % мас на суміш). Для модифікування кумарон-інденовий модифікатор попередньо подрібнювали до порошкоподібного стану. Умови модифікування: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв. Алгоритм (стадійність) модифікування – згідно встановленими чинними нормативними документами нормами і правилами. Отриманий модифікований бітум аналізували за основними фізико-технічними показниками (таблиця 3).

Таблиця 3 – Значення основних фізико-технічних показників модифікованого бітуму і їх порівняння з вимогами нормативного документа

№ з/п	Показник	Значення для		Вимоги до марки БМПА 70/100-55 згідно ДСТУ 9116:2021
		Вихідного бітуму (марка БНД 70/100 згідно ДСТУ 4044:2019)	Модифікованого бітуму	
1	2	3	4	5
1	Однорідність	–	У БМП не спостерігаються згустки та частинки полімеру	У БМП не повинно спостерігатись згустків та частинок полімеру

Продовження табл. 3

1	2	3	4	5
2	Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С, 0,1 мм	82	73	Від 71 до 100
3	Температура розм'якшеності за кільцем і кулею, °С	50,0	56,0	≥55
4	Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С, см	91	59	Не нормується
5	Розтяжність (дуктильність) за температури 0 °С, см	11	8,6	≥8
6	Температура крихкості, °С	-15	-19,5	≤ -18
7	Еластичність за температури 25°С, %	36	31	≥55
8	Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	3,0	4,5	≥4,5
9	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	49	88	≥75
10	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	258	269	≥230

Висновки

1. Дотримуючись рекомендацій ТУ У 20.1-02071010-187:2024 «Кумарон-інденовий термопластичний модифікатор дорожніх бітумів на основі хімічних продуктів коксування вугілля. Дослідна партія», зокрема, використовуючи як реакційний апарат пустотілий циліндричний вертикальний реактор, обладнаний перемішувачем пристроєм і сорочкою обігріву, як сировину – рідкі хімічні продукти коксування вугілля (сумарний вміст кумарону, індену і стирену – 37,4 % мас), як каталізатор процесу – тетрахлорид титану, за температури процесу 37 °С і тривалості 40 хв, вдається отримати кумарон-інденовий модифікатор, який за основними показниками якості відповідає вимогам вище вказаних технічних умов.

2. Дотримуючись рекомендацій ТУ У 19.1-02071010-185:2024 «Пластифікуючий додаток до дорожніх бітумів на основі високосірчистого вугілля. Дослідна партія», зокрема, використовуючи як реакційний апарат пустотілий циліндричний вертикальний реактор, обладнаний сорочкою обігріву, як сировину – високосірчисте буре вугілля (вихід летких речовин V_{daf} – 68,73 % мас, вміст загальної сірки S_t^d – 3,97 % мас, розмір частинок – 0,1-0,25 мм), здійснюючи окисдаційне знесірчення у псевдозрідженому шарі за температури процесу 425 °С, тривалості 15 хв, лінійної швидкості руху оксиданту 0,0250 м/с, кратності витрати оксиданту 2,4 м³/(год·кг) і вмісту водяної пари в оксиданті 70 % об., вдається отримати пластифікатор, який за основними показниками якості відповідає вимогам вище вказаних технічних умов.

3. Встановлено, що модифікування дорожнього бітуму марки БНД 70/100 кумарон-інденовим модифікатором на основі хімічних продуктів коксування вугілля за участі пластифікатора на основі високосірчистого вугілля у кількості 7,0 % мас модифікатора на суміш і 8,0 мас пластифікатора на суміш,

за температури 180 °С і тривалості 60 хв, на дослідній установці, обладнаній підігрівом і перемішуючим пристроєм, дозволяє отримати модифікований бітум марки БМПА 70/100-55, який за визначеними показниками відповідає вимогам ДСТУ 9116:2021 «Бітум та бітумні в'язучі. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови», окрім показника еластичності, оскільки використання досліджуваного модифікатора, першочергово призначено як добавки термoplastичної, а не термоеластичної дії.

ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут»

Завідувач хімічного відділу, д.т.н.  Леонід БАННІКОВ

Виконуюча обов'язків м.н.с.
хімічного відділу  Кристина ДОРОШЕНКО

ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС»

Інженер-лаборант  Роман ПИРИК

Національний університет «Львівська політехніка»

Докторант кафедри хімічної
технології переробки нафти
та газу, к.т.н., доцент  Юрій ПРИСЯЖНИЙ

Професор кафедри хімічної
Технології переробки нафти
та газу, д.т.н., проф.  Сергій ПИШ'ЄВ

Доцент кафедри автомобільних
доріг та мостів, к.т.н., доцент  Юрій СІДУН

Додаток Г Програма оптимізації процесу одержання кумарон-інден-карбазольної адгезійної добавки до дорожні бітумів

Program Optym;

uses crt;

var

x1,x2,x3,x4,x,y,y1,y11,y12,y13,y21,y22,y23,yy1,yy2,y1max,y2max,h1,h2,h3,h4,xx1,xx2,xx3,xx4,yy1yy2,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 Д Технічні умови на виробництво дослідної партії кумарон-інден-карбазольної адгезійної добавки до дорожні бітумів

ДКПП 20.16.59-20.00

УКНД 71.100



Підтверджую:

Проректор з наукової роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»

Іван ДЕМИДОВ

**КУМАРОН-ІНДЕН-КАРБАЗОЛЬНА АДГЕЗІЙНА ДОБАВКА ДО
ДОРОЖНІХ БІТУМІВ НА ОСНОВІ ХІМІЧНИХ ПРОДУКТІВ
КОКСУВАННЯ ВУГІЛЛЯ. ДОСЛІДНА ПАРТІЯ**

ТЕХНІЧНІ УМОВИ

ТУ У 20.1-02071010-186:2024

Уведено вперше

Дата надання чинності 25. 03. 2024 р.

Чинні на дослідну партію об'ємом 500 кг.

ПОГОДЖЕНО

В.о. директора Державного
підприємства «Український
державний науково-дослідний
вуглехімічний інститут (УХІН)»



Олександр БОРИСЕНКО

26 03 2024 р.

РОЗРОБЛЕНО

Докторант кафедри хімічної технології
переробки нафти та газу Національного
університету «Львівська політехніка»

Юрій ПРИСЯЖНИЙ
«20» березня 2024 р.

Професор кафедри хімічної технології
переробки нафти та газу Національного
університету «Львівська політехніка»

Сергій ПИШ'ЄВ
«26» березня 2024 р.

ЗМІСТ

1. Сфера застосування.....	3
2. Нормативні посилання.....	3
3. Терміни та визначення понять.....	5
4. Позначки та скорочення.....	5
5. Технічні вимоги.....	5
5.1. Вимоги до сировини.....	5
5.2. Вимоги до реакційного апарата.....	6
5.3. Вимоги до адгезійної добавки	7
5.4. Вимоги до процесу модифікування.....	7
6. Пакування та маркування.....	8
7. Транспортування та зберігання.....	8
8. Вимоги безпеки та охорони довкілля.....	9
9. Правила приймання.....	10
10. Гарантії виробника.....	11
ДОДАТОК А. (довідковий) Бібліографія	12
АРКУШ ОБЛІКУ ЗМІН ТЕХНІЧНИХ УМОВ	13

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

1.1 Ці технічні умови (далі – ТУ) поширюється на дослідну партію кумарон-інден-карбазольної адгезійної добавки (далі – КІМ-А) до дорожніх бітумів, яку виготовляють з хімічних рідких і твердих продуктів коксування вугілля, зокрема, з кумарон-інденвмісних фракцій і карбазолу в присутності, як каталізатора, тетрахлорид титану (TiCl_4).

1.2 Добавка призначена для покращення адгезійних властивостей дорожнього бітуму, що виражається підвищенням числового значення показників зчеплення дорожнього бітуму з поверхнею щебеню і скла (далі – $A_{\text{ш}}$ і $A_{\text{с}}$ відповідно) для модифікованого бітуму відносно вихідного. Вищевказаний ефект досягається виключно при дотриманні вимог цих ТУ щодо умов процесу додавання КІМ-А до дорожнього бітуму. При цьому витрата (дозування) добавки може відрізнятися від наведеної в цих ТУ, вона визначається необхідністю досягнення значення показників $A_{\text{ш}}$ і $A_{\text{с}}$, що задовольнятимуть вимоги чинних нормативних документів в галузі якості дорожніх будівельних матеріалів.

1.3 Ці технічні умови не можуть бути повністю чи частково відтворені, тиражовані та розповсюджені без дозволу Національного університету «Львівська політехніка».

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цих технічних умовах є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ 2867-94 Шум. Методи оцінювання виробничого шумового навантаження. Загальні вимоги

ДСТУ 3962-2000 (ГОСТ 12.4.137-2001) Взуття спеціальне з верхом із шкіри для захисту від нафти, нафтопродуктів, кислот, лугів, нетоксичного та вибухонебезпечного пилю. Технічні умови

ДСТУ 4044:2019 Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови

ДСТУ 7237:2011 Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту

ДСТУ 7727:2015 Продукти коксування хімічні. Правила приймання та методи відбирання проб

ДСТУ 7748:2015 Безпека праці. Біологічна безпека. Загальні вимоги

ДСТУ 8787:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення зчеплюваності зі щебенем

ДСТУ 8828:2019 Пожежна безпека. Загальні положення

ДСТУ 9027:2020 Системи управління якістю. Настанови щодо вхідного контролю продукції

ДСТУ 9070:2021 Засоби індивідуального захисту. Щитки для захисту рук та ніг. Загальні технічні умови

ДСТУ 9169:2021 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення зчеплюваності з мінеральним матеріалом

ДСТУ Б А.3.2-12:2009 Система стандартів безпеки праці. Системи вентиляційні. Загальні вимоги

ДСТУ EN 1082-1:2005 Засоби індивідуального захисту рук. Рукавички спеціальні та пристосування для захисту від порізів і проколів ручними ножами. Частина 1. Кольчужні рукавички та захисні пристосування (EN 1082-1:1996, IDT)

ДСТУ EN 13034:2017 (EN 13034:2005 + A1:2009, IDT) Одяг захисний. Захист від рідких хімічних речовин. Вимоги до експлуатаційних характеристик захисного одягу для обмеженого захисту від рідких хімічних речовин (типи 6 та PB [6])

ДСТУ EN 166:2017 (EN 166:2001, IDT) Засоби індивідуального захисту очей. Технічні умови

ДСТУ EN 482:2016 (EN 482:2012+A1:2015, IDT) Повітря робочої зони. Загальні вимоги до характеристик методик вимірювання вмісту хімічних речовин

ДСТУ EN 60079-0:2017 (EN 60079-0:2012, IDT) Вибухонебезпечні середовища. Частина 0. Устаткування. Загальні вимоги

ДСТУ ENV 25349-2001 Вібрація механічна. Настанови щодо вимірювання та оцінювання дії локальної вібрації на людину (ENV 25349:1992, IDT)

ДСТУ ISO/IEC 17050-2:2006 Оцінювання відповідності. Декларація постачальника про відповідність. Частина 2. Підтверджувальна документація (ISO/IEC 17050-2:2004, IDT)

ГОСТ 12.1.018-93 ССБТ. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов

ГОСТ 2177-99 (ИСО 3405-88) Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава

СОУ 45.2-00018112-069:2011. Бітуми нафтові дорожні в'язкі дистиляційні. Технічні умови

ДСН 3.3.6.037-99 Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку

ДСН 3.3.6.039-99 Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації

ДСН 3.3.6.042-99 Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень

ДБН В.2.5-28:2018 Природне і штучне освітлення

ДБН В.2.5-56:2014 Системи протипожежного захисту

ДБН В.2.5-67:2013 Опалення, вентиляція та кондиціонування.

НАПБ А.01.001-2014 Правила пожежної безпеки в Україні

НАПБ Б.01.008-2018 Правила експлуатації та типові норми належності вогнегасників

НПАОП 0.00-1.75-15 Правила охорони праці під час вантажно-розвантажувальних робіт

НПАОП 0.00-7.14-17 Вимоги безпеки та захисту здоров'я під час використання виробничого обладнання працівниками

НПАОП 40.1-1.32-01 (ДНАОП 0.00-1.32-01) Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок

3 ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОНЯТЬ

3.1 Дорожній бітум – рідка, напівтверда (в'язка) або тверда водонерозчинна речовина (матеріал), що застосовується в дорожньому будівництві як в'язучий або гідроізоляційний матеріал.

3.2 Адгезійна добавка до дорожнього бітуму – речовина, яка здатна впливати на адгезійні властивості дорожнього бітуму, внаслідок змішування (посаднання) з ним.

3.3 Рідкі продукти коксування вугілля – суміш речовин органічної природи, яка утворюється під час коксування кам'яновугільних концентратів і які характеризуються різними фізико-хімічними властивостями, зокрема, температурою кипіння і реакційною здатністю.

4 ПОЗНАКИ ТА СКОРОЧЕННЯ

У тексті цього стандарту вжито такі скорочення:

- $A_{\text{ш}}$ – показник зчеплення дорожнього бітуму з поверхнею щебеню;
- $A_{\text{с}}$ – показник зчеплення дорожнього бітуму з поверхнею скла;
- ГДК – граничнодопустима концентрація;
- КІМ-А – кумарон-інден-карбазольна адгезійна добавка;
- МВ – метод(и) вимірювань (випробувань);
- ТУ – технічні умови.

5 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

5.1 Вимоги до сировини. Сировина, що використовується для виробництва кумарон-інден-карбазольної адгезійної добавки повинна відповідати вимогам, що наведені в таблиці 1 цих технічних умов. Допускається використовувати інші види сировини згідно з чинними нормативними документами, які забезпечуватимуть якість та безпеку отримуваної КІМ-А, вказані у цих технічних умовах.

Таблиця 1

№ з/п	Назва вимоги	Значення/опис	Метод випробування
1	Початок кипіння рідкого компонента сировини, не менше ніж, °С	130	ГОСТ 2177

Продовження табл. 1

2	Кінець кипіння рідкого компонента сировини, не більше ніж, °С	200	ГОСТ 2177
3	Рекомендований вміст кумарону, індену, стирену в рідкому компоненті сировини разом, не менше ніж, % мас.	30	За 4.3 ТУ У 322-00190443-122-98 ¹⁾
4	Твердий компонент сировини	Карбазол	—
5	Рекомендований вміст карбазолу в твердому компоненті сировини, не менше, % мас.	99,0	Якісний, кількісний хроматографічний аналіз (або альтернативний) згідно методичних нормативних документів
¹⁾ Під час вимірювання дозволено застосовувати інші МВ, ніж зазначені в таблиці 1, у разі якщо: — забезпечено точність вимірювання, встановлену в цих технічних умовах; — встановлено метрологічні характеристики МВ згідно з чинними вимогами метрології України; — використано МВ, зазначену в технічних умовах як арбітражну, у разі розбіжностей в оцінюванні результатів вимірювання.			

5.2 Вимоги реакційного апарата. Реакційний апарат, що використовується для виробництва кумарон-інден-карбазольної адгезійної добавки повинен відповідати вимогам, що наведені в таблиці 2 цих технічних умов. Допускається використовувати інші типи реакційних апаратів згідно з чинними нормативними документами, які забезпечуватимуть якість та безпеку отримуваної КІМ-А, вказані у цих технічних умовах.

Таблиця 2

№ з/п	Назва вимоги	Опис/необхідність
1	Тип	Пустотілий циліндричний вертикальний реакційний апарат (реактор)
2	Наявність перемішуючого пристрою	Так
3	Наявність обігріву з можливістю регулювання і підтримання сталої температури реакційного середовища	Так

Продовження табл. 2

4	Наявність дозуючого конструктивного елемента для порційної подачі рідкого каталізатора	Так
5	Завантаження сировини	Через верхнє днище
6	Вивантаження продуктів	Через нижнє днище
7	Наявність контрольно-вимірювальних приладів і запірно-регулюючої арматури	Так

5.3 Вимоги до адгезійної добавки. Кумарон-інден-карбазольна адгезійна добавка повинна відповідати вимогам, що наведені в таблиці 3 цих технічних умов та виготовлятися згідно технологічного регламенту, затвердженого у встановленому порядку з дотриманням санітарних норм і правил.

Таблиця 3

№ з/п	Назва вимоги	Значення/опис	Метод випробування
1	Зовнішній вигляд за умов навколишнього середовища	Тверда, напівтверда (твердо-пластична) речовина темного кольору	—
2	Форма використання для модифікування дорожнього бітуму	Порошок, смола, паста	—
3	Значення показника зчеплення дорожнього бітуму, який містить 1,0 % мас. КІМ-А з поверхнею щебеню, балів, не менше ніж	5,0	ДСТУ 8787
4	Значення показника зчеплення дорожнього бітуму, який містить 1,0 % мас. КІМ-А з поверхнею скла, %, не менше ніж	80	ДСТУ 9169

5.4 Вимоги до процесу модифікування. Процес модифікування дорожнього бітуму кумарон-інден-карбазольною адгезійною добавкою повинен здійснюватися згідно вимог, що наведені в таблиці 4 цих технічних умов.

Таблиця 4

№ з/п	Назва вимоги	Значення/опис	Метод випробування
1	Температура введення добавки в дорожній бітум і їх перемішування, у межах, °С	170 - 180	—
2	Тривалість перемішування, у межах, хв.	60 - 90	—

Продовження табл. 4

3	Тип перемішування	Механічне	–
4	Рекомендований вміст добавки в дорожньому бітумі, у межах, % мас.	0,5 - 2,0 ¹	–
5	Тип (походження) дорожнього бітуму, для якого рекомендується використовувати КІМ-А	Нафтовий окиснений, нафтовий дистиляційний (залишковий)	ДСТУ 4044; СОУ 45.2-00018112-069

¹⁾ Може відрізнятись від вказаних значень; визначається необхідністю досягнення значень показників $A_{ш}$ і A_c модифікованого дорожнього бітуму, які задовольнятимуть вимоги чинних нормативних документів в галузі якості дорожніх будівельних матеріалів.

6 ПАКУВАННЯ ТА МАРКУВАННЯ

6.1 КІМ-А пакують у м'які герметичні водонепроникні поліетиленові пакети відповідно до чинних нормативних документів. Пакування (поліетиленові пакети) розміщується на плоскому дерев'яному піддоні. Маса нетто продукту в пакетах становить 25 кг ($\pm 0,25$ кг) або 50 кг ($\pm 0,5$ кг). За погодженням із замовником допускається використання інших видів тари, виготовленої з сировини, що забезпечує зберігання матеріалу протягом гарантійного терміну. Граничні відхилення від номінальної маси нетто і номінальних об'ємів матеріалу установлюють згідно з чинними нормативами.

6.2 Кожна окрема одиниця пакування супроводжується документом (маркувальний ярлик), який містить наступну інформацію: назву продукції (адгезійної добавки), назву країни-виробника, назву підприємства-виробника, умови безпечного зберігання та транспортування, відомості про сертифікацію, юридичну адресу підприємства-виробника та місце виготовлення, масу нетто, знак для товарів та послуг підприємства-виробника, номер партії, дату виготовлення, строк придатності та позначення ТУ. Спосіб нанесення маркування на ярлики, кріплення ярликів до тари, а також місце нанесення маркування на групові пакування – згідно з ГОСТ 14192.

7 ТРАНСПОРТУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ

7.1 Кумарон-інден-карбазольну адгезійну добавку транспортують критим автомобільним чи іншим видом транспорту відповідно до правил перевезення вантажів, що діють на даному виді транспорту. При навантаженні упакованої адгезійної добавки у транспортний засіб і її розвантаженні необхідно дотримуватися вимог НПАОП 0.00-1.75.

7.2 Складські будинки, приміщення, умови транспортування і зберігання КІМ-А мають відповідати вимогам безпеки НАПБ А.01.001, ДБН В.2.5-67.

7.3 Складські та виробничі приміщення необхідно обладнати системою протипожежної автоматики відповідно до вимог ДБН В.2.5-56.

8 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ТА ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ

8.1 Під час виробничого процесу слід дотримуватись правил пожежної та виробничої безпеки згідно з вимогами нормативних документів: НАПБ А.01-001, ДСТУ 8828, ДСТУ EN 60079-0, НПАОП 0.00-7.14, ДСТУ 7727.

8.2 Під час виробничого процесу треба використовувати засоби індивідуального захисту: костюми згідно з ДСТУ EN 13034, щитки згідно з ДСТУ 9070, черевики згідно з ДСТУ 3962, рукавиці згідно з ДСТУ EN 1082-1, захисні окуляри закриті згідно з ДСТУ EN 166.

8.3 Приміщення, де проводять роботи з виробництва адгезійної добавки, треба обладнати припливно-витяжною вентиляцією згідно зі ДБН В.2.5-67 та ДСТУ Б А.3.2-12, водопровідною системою та каналізацією, штучним освітленням згідно з ДБН В.2.5-28, опаленням згідно з ДБН В.2.5-67.

8.4 Щоб захистити обладнання й комунікації від статичної електрики, необхідно використовувати відповідні засоби згідно з ДСТУ 7237.

8.5 Кумарон-інден-карбазольна адгезійна добавка – малонебезпечна речовина; за ступенем впливу на організм людини належать до 4 класу небезпечності згідно з «Гігієнічними регламентами хімічних речовин у повітрі робочої зони [1].

8.6 Під час виробництва КІМ-А, а також при його зберіганні та застосуванні слід дотримуватись санітарних правил організації технологічних процесів і гігієнічних вимог до виробничого устаткування, що встановлені, ДСТУ 7748.

8.7 Під час виробництва, зберігання та використання сировини і адгезійної добавки у складі летких виділень присутні: насичені і ненасичені вуглеводні, ароматичні вуглеводні. Гранично-допустимі концентрації (ГДК) парів різного роду речовин в повітрі не повинні перевищувати встановлені чинними нормативними документами норми: парів бензолу – 15/5 мг/м³, парів ксилолу – 50 мг/м³, парів толуолу – 150/50 мг/м³, парів фенолу – 0,3 мг/м³ згідно з «Гігієнічними регламентами хімічних речовин у повітрі робочої зони [1].

Контроль повітря робочої зони за вищенаведеними компонентами, за методиками вимірювання, що відповідають вимогам ДСТУ EN 482.

8.8 Устаткування, комунікації, ємкості тощо повинні бути заземлені від статичної електрики згідно з ГОСТ 12.1.018, ДСТУ 7237 і ПУЕ [2].

8.9 Рівень шуму на робочих місцях не повинен перевищувати норм, встановлених згідно з ДСТУ 2867, ДСН 3.3.6.037. Контроль рівня шуму на робочих місцях повинен проводитися згідно з ДСТУ 2867.

8.10 Рівень вібрації на робочих місцях не повинен перевищувати норми, встановленої згідно з ДСН 3.3.6.039. Контроль рівня вібрації на робочих місцях проводиться згідно з ДСТУ ENV 25349.

8.11 Параметри мікроклімату виробничих приміщень мають відповідати вимогам ДСН 3.3.6.042.

8.12 Складські та виробничі приміщення необхідно обладнати системою протипожежної автоматики відповідно до вимог ДБН В.2.5-56.

8.13 Відповідно до 6.4.8 НАПБ А.01.001 виробничі та складські приміщення мають бути обладнані первинними засобами пожежогасіння. Експлуатацію вогнегасників здійснюють згідно НАПБ Б.01.008. Необхідність обладнання складських приміщень автоматичними установками пожежогасіння і пожежної сигналізації слід визначати згідно чинних нормативних документів.

8.14 У приміщеннях, де виготовляють і зберігають матеріали, що містять органічні розріджувачі, заборонено виконувати роботи, пов'язані з використанням відкритого вогню, або такі, що супроводжуються іскроутворенням.

8.15 Електроустановки, комунікації, ємності, контрольно-вимірювальні прилади, кабелі, світильниками, електропроводи тощо, що використовуються під час виробництва адгезійної добавки, за виконанням і ступенем захисту повинні відповідати вимогам розділів 4-5 НПАОП 40.1-1.32. Крім того, ці електроустановки мають відповідати вимогам розділів ПУЕ [2].

8.16 Під час виробництва та використання КІМ-А слід використовувати інструменти і пристосування, виготовлені з матеріалів, які не утворюють іскор (кольорові метали, їх сплави, пластмаси).

8.17 У разі загорання сировини, продуктів чи допоміжних матеріалів застосовуються такі засоби гасіння: кошма, азбестові ковдри, пісок, пінні і порошкові вогнегасники.

9 ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ

9.1 Кумарон-інден-карбазольна адгезійна добавка приймається відділом технічного контролю організації чи підприємства, що виробляє цю продукцію, або відповідальною особою у встановленому порядку.

9.2 КІМ-А приймають партіями. Партією вважається кількість адгезійної добавки, однорідного за своїми якісними показниками, виготовленого з однієї сировини за одним технологічним регламентом протягом одного виробничого циклу та яка супроводжується єдиним документом про відповідність згідно з ДСТУ ISO/IEC 17050-2.

9.3 Для перевірки властивостей адгезійної добавки, правильності її пакування, маркування, маси брутто і нетто проводять приймально-здавальні, періодичні і сертифікаційні випробування.

9.4 Приймально-здавальні випробування проводять при виготовленні кожної партії КІМ-А.

9.5 Періодичні випробування КІМ-А проводять не рідше ніж один раз на рік та кожний раз при зміні технології. Періодичним випробуванням піддається партія адгезійної добавки, що пройшла приймально-здавальні випробування.

9.6 Замовник має право проводити контрольну перевірку якості КІМ-А на відповідність вимогам цього стандарту, застосовуючи для цього правила відбору проб і відбракування відповідно до правил і норм чинних нормативних документів.

9.7 Вхідний контроль сировини проводиться відповідно до вимог ДСТУ 9027 згідно з переліком продукції, що підлягає вхідному контролю, який затверджено у встановленому порядку і є чинним на підприємстві-виробнику.

10 ГАРАНТІЇ ВИРОБНИКА

10.1 Виробник гарантує відповідність кумарон-інден-карбазольної адгезійної добавки вимогам цих ТУ, за умов дотримання правил його транспортування, зберігання та застосування. У разі невиконання споживачами / покупцями вимог цих ТУ, виробник КІМ-А не може гарантувати якісних характеристик відповідно до призначення адгезійної добавки.

10.2 Гарантійний термін зберігання становить 12 місяців.

10.3 Кожна партія КІМ-А, повинна супроводжуватись «Паспортом якості» від акредитованої лабораторії, яка проводить постійний контроль якості випуску даного матеріалу.

ДОДАТОК А
(довідковий)

БІБЛІОГРАФІЯ

1. Гігієнічні регламенти хімічних речовин у повітрі робочої зони, затв. наказом Міністерства охорони здоров'я України 14.07.2020 № 1596, зареєстр. в Міністерстві юстиції України 03 серпня 2020 р. за № 741/35024, із змінами

2. «Правила улаштування електроустановок» (ПУЕ), затверджені наказом Міністерства енергетики та вугільної промисловості України від 21.07.2017 № 476

[illegible][illegible]

Додаток Е Акт про виготовлення та випробування кумарон-інден-карбазольної адгезійної добавки до дорожніх бітумів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор

ПП «ЛАБОРАТОРІЯ

ЗАХІДДОРСЕРВІС»

Олексій ВОЛЖС



27 червня 2024 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. директора Державного підприємства

«Український державний науково-

дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)»

Олександр БОРИСЕНКО

21 06 2024 р.

М. П.



АКТ

про виготовлення та випробування кумарон-інден-карбазольної адгезійної добавки до дорожніх бітумів на основі хімічних продуктів коксування вугілля

Акт складений для засвідчення того, що в період з 15.05.2024 р. до 18.06.2024 р. проведено виготовлення та випробування дослідної партії кумарон-інден-карбазольної адгезійної добавки до дорожніх бітумів.

Місце проведення робіт:

- ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», Україна, Харківська область, місто Харків, вулиця Весніна, будинок 7.
- ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС», Україна, Львівська область, Львівський район, село Горішній, вулиця Героїв України, будинок 21.

Склад комісії:

- від ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)» завідувач хімічного відділу, д.т.н. Банніков Леонід Петрович, в.о. м.н.с. хімічного відділу Дорошенко Кристина Олександрівна;
- від ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС» інженер-лаборант Пирик Роман Володимирович;
- від Національного університету «Львівська політехніка» докторант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, к.т.н, доцент Присяжний Юрій Володимирович; професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, д.т.н., професор Пиш'єв Сергій Вікторович; доцент кафедри автомобільних доріг та мостів, к.т.н., доцент Сідун Юрій Володимирович.

Черговість проведення робіт

Виготовлення кумарон-інден-карбазольної адгезійної добавки до дорожніх бітумів здійснювали в ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)». Монтаж дослідної установки, вибір сировини і умов виготовлення добавки проводилось згідно рекомендацій працівників

Національного університету «Львівська політехніка». Дослідну партію адгезійної добавки отримано згідно ТУ У 20.1-02071010-186:2024 «Кумарон-інден-карбазольна адгезійна добавка до дорожніх бітумів на основі хімічних продуктів коксування вугілля. Дослідна партія».

Модифікування дорожнього бітуму кумарон-інден-карбазольною адгезійною добавкою та встановлення фізико-механічних властивостей отриманого в'язучого здійснювали у ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДОРСЕРВІС».

Структура проведення робіт

Синтез кумарон-інден-карбазольної адгезійної добавки здійснювали в пустотілому циліндричному вертикальному реакторі, обладнаному перемішуючим пристроєм і сорочкою обігріву. Як сировину використовували рідкі хімічні продукти коксування вугілля (температурні межі википання 142-196 °С, сумарний вміст кумарону, індену і стирену – 37,4 % мас) і карбазол (вміст карбазолу $\geq 99,0$ % мас). Як каталізатор процесу використовували тетраклорид титану. У реактор завантажували рідкі хімічні продукти коксування вугілля (90,2 % за масою), карбазол (6,5 % за масою) і каталізатор (3,3 % за масою). Синтез здійснювали за постійного перемішування реакційного середовища. Температура процесу становила 115 °С, тривалість – 46 хв. Після закінчення процесу від адгезійної добавки методом вакуумної дистиляції відділяли непрореаговану сировину. Отриману адгезійну добавку (загалом 5 кг) аналізували за основними показниками якості (таблиця 1).

Таблиця 1 – Основні показники якості кумарон-інден-карбазольної адгезійної добавки

№ з/п	Показник	Значення
1	Агрегатний стан	Твердо-пластична речовина
2	Колір	Темно-зелений
3	Температура розм'якшення (за кільцем і кулею), °С	64

У ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДОРСЕРВІС» проведено випробування бітуму, модифікованого отриманою адгезійною добавкою. Зокрема, проведено наступні види робіт: промодифіковано дорожній бітум кумарон-інден-карбазольною адгезійною добавкою; проаналізовано отриманий модифікований бітум за основними показниками якості і зроблено висновок щодо його відповідності вимогам нормативних документів.

Модифікування бітуму проводили у циліндричній ємності, обладнаній підігрівом і перемішуючим пристроєм. Як вихідний в'язучий використано дорожній бітум марки БНД 70/100 згідно ДСТУ 4044:2019 «Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови». Для модифікації було використано 10 кг бітуму (99,0 % мас на суміш) і 0,1 кг кумарон-інден-карбазольної адгезійної добавки (1,0 % мас на суміш). Для модифікування кумарон-інден-карбазольну адгезійну добавку попередньо подрібнювали до порошкоподібного стану. Умови

модифікування: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв. Алгоритм (стадійність) модифікування – згідно встановленими чинними нормативними документами, нормами і правилами. Отриманий модифікований бітум аналізували за основними фізико-технічними показниками (таблиця 2).

Таблиця 2 – Значення основних фізико-технічних показників модифікованого бітуму і їх порівняння з вимогами нормативних документів

№ з/п	Показник	Значення для		Вимоги до марки БНД-А 70/100 згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011 і ДСТУ 4044:2019
		Вихідного бітуму (марка БНД 70/100 згідно ДСТУ 4044:2019)	Модифікованого бітуму	
1	Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	3,0	5,0	не менше 5,0
2	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	49	93	≥ 75,0
3	Зчеплюваність після прогріття згідно з ДСТУ Б EN 12607-1 з поверхнею щебеню, бал	3,0	4,0	не менше 4,0
4	Зчеплюваність після прогріття згідно з ДСТУ Б EN 12607-1 з поверхнею скла, %	32,0	71	≥ 60,0
5	Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С, 0,1 мм	82	79	Від 71 до 100
6	Температура розм'якшеності, °С	50	51	Від 45 до 51
7	Температура крихкості, °С	-15	-14	≤ -13
8	Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С, см	91	88	≥ 60
9	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	258	265	≥ 230
10	Розчинність в органічному розчиннику, %	>99	99,25	≥ 99

Висновки

1. Дотримуючись рекомендацій ТУ У 20.1-02071010-186:2024 «Кумарон-інден-карбазольна адгезійна добавка до дорожніх бітумів на основі хімічних продуктів коксування вугілля. Дослідна партія», зокрема, використовуючи як реакційний апарат пустотілий циліндричний вертикальний реактор, обладнаний перемішуючим пристроєм і сорочкою обігріву, як сировину – рідкі хімічні продукти коксування вугілля (сумарний вміст кумарону, індену і стирену – 37,4 % мас), як каталізатор процесу – тетрахлорид титану, за температури процесу 115 °С і тривалості 46 хв, вдається отримати кумарон-інден-карбазольну адгезійну добавку, яка за основними показниками якості відповідає вимогам вище вказаних технічних умов.

2. Встановлено, що модифікування дорожнього бітуму марки БНД 70/100 кумарон-інден-карбазольною адгезійною добавкою на основі хімічних продуктів коксування вугілля у кількості 1,0 % мас добавки на суміш, за температури 180 °С і тривалості 60 хв, на дослідній установці, обладнаній підігрівом і перемішуючим пристроєм, дозволяє отримати модифікований бітум марки БНД-А 70/100, який за визначеними показниками відповідає вимогам СОУ 45.2-00018112-067:2011 «Будівельні матеріали. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови. Зміна № 1» і ДСТУ 4044:2019 «Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови», що підтверджує ефективність використання досліджуваної адгезійної добавки.

ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут»

Завідувач хімічного відділу, д.т.н.  Леонід БАННІКОВ

Виконуюча обов'язків м.н.с.
хімічного відділу  Кристина ДОРОШЕНКО

ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС»

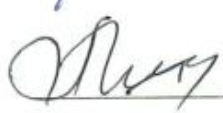
Інженер-лаборант  Роман ПИРИК

Національний університет «Львівська політехніка»

Докторант кафедри хімічної
технології переробки нафти
та газу, к.т.н., доцент

 Юрій ПРИСЯЖНИЙ

Професор кафедри хімічної
Технології переробки нафти
та газу, д.т.н., проф.

 Сергій ПИШ'ЄВ

Доцент кафедри автомобільних
доріг та мостів, к.т.н., доцент

 Юрій СІДУН

**Додаток Ж Технічні умови на виробництво дослідної партії
пластифікуючого додатку до дорожніх бітумів**

ДКП 19.10.20-00.00

УКНД 71.100

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**

Директор з наукової роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»

Іван ДЕМИДОВ

М.П.

**ПЛАСТИФІКУЮЧИЙ ДОДАТОК ДО ДОРОЖНІХ БІТУМІВ НА ОСНОВІ
ВИСОКОСІРЧИСТОГО ВУГІЛЛЯ. ДОСЛІДНА ПАРТІЯ**

ТЕХНІЧНІ УМОВИ

ТУ У 19.1-02071010-185:2024

Уведено вперше

Дата надання чинності 09. 04. 2024 р.

Чинні на дослідну партію об'ємом 1000 кг.

ПОГОДЖЕНО

В.о. директора Державного
підприємства «Український
державний науково-дослідний
вуглехімічний інститут (УХІН)»
Олександр БОРИСЕНКО

09 04 2024 р.**РОЗРОБЛЕНО**

Докторант кафедри хімічної технології
переробки нафти та газу Національного
університету «Львівська політехніка»
Юрій ПРИСЯЖНИЙ
«03» квітня 2024 р.

Професор кафедри хімічної технології
переробки нафти та газу Національного
університету «Львівська політехніка»
Сергій ПИШ'ЄВ
«05» квітня 2024 р.

ЗМІСТ

1. Сфера застосування.....	3
2. Нормативні посилання.....	3
3. Терміни та визначення понять.....	5
4. Позначки та скорочення.....	5
5. Технічні вимоги.....	6
5.1. Вимоги до сировини.....	6
5.2. Вимоги до реакційного апарата.....	6
5.3. Вимоги до пластифікуючого додатка.....	7
5.4. Вимоги до процесу поєднання ПД з дорожнім бітумом	7
6. Пакування та маркування.....	8
7. Транспортування та зберігання.....	8
8. Вимоги безпеки та охорони довкілля.....	9
9. Правила приймання.....	10
10. Гарантії виробника.....	11
ДОДАТОК А. (довідковий) Бібліографія	12
АРКУШ ОБЛІКУ ЗМІН ТЕХНІЧНИХ УМОВ	13

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

1.1 Ці технічні умови (далі – ТУ) поширюється на дослідну партію пластифікуючого додатку (далі – ПД) до дорожніх бітумів, який виготовляють методом оксидативного знесірчення (далі – ОЗ) високосірчистого вугілля.

1.2 Пластифікуючий додаток призначений для регулювання твердості дорожнього бітуму, що виражається зменшенням числового значення показника температури розм'якшення (далі – ТР) і зростанням числового значення показника пенетрації (далі – П) бітуму, який містить ПД відносно вихідного бітуму. Вищевказаний ефект досягається виключно при дотриманні вимог цих ТУ щодо умов процесу поєднання дорожнього бітуму з пластифікуючим додатком. При цьому витрата (дозування) ПД може відрізнятися від наведеної в цих ТУ, вона визначається необхідністю досягнення значення показників ТР і П, що задовольнятимуть вимоги чинних нормативних документів в галузі якості дорожніх будівельних матеріалів.

1.3 Ці технічні умови не можуть бути повністю чи частково відтворені, тиражовані та розповсюджені без дозволу Національного університету «Львівська політехніка».

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цих технічних умовах є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ 2867-94 Шум. Методи оцінювання виробничого шумового навантаження. Загальні вимоги

ДСТУ 3528-97 (ГОСТ 8606-93, ISO 334-92) Паливо тверде мінеральне. Визначення загальної сірки. Метод Ешка

ДСТУ 3962-2000 (ГОСТ 12.4.137-2001) Взуття спеціальне з верхом із шкіри для захисту від нафти, нафтопродуктів, кислот, лугів, нетоксичного та вибухонебезпечного пилу. Технічні умови

ДСТУ 4044:2019 Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови

ДСТУ 7237:2011 Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту

ДСТУ 7727:2015 Продукти коксування хімічні. Правила приймання та методи відбирання проб.

ДСТУ 7748:2015 Безпека праці. Біологічна безпека. Загальні вимоги

ДСТУ 8828:2019 Пожежна безпека. Загальні положення

ДСТУ 8995:2020 Вугілля буре, кам'яне, антрацит і горючі сланці. Прискорені методи визначення вологості

ДСТУ 9027:2020 Системи управління якістю. Настанови щодо вхідного контролю продукції

ДСТУ 9116:2021 Бітум та бітумні в'язучі. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови

ДСТУ Б А.3.2-12:2009 Система стандартів безпеки праці. Системи вентиляційні. Загальні вимоги

ДСТУ ГОСТ 31072:2006 Нафта і нафтопродукти. Метод визначення густини, відносної густини та густини в градусах API ареометром (ГОСТ 31072-2002, IDT)

ДСТУ ГОСТ 33:2003 (ИСО 3104-94) Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості (ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94), IDT)

ДСТУ EN 1082-1:2005 Засоби індивідуального захисту рук. Рукавички спеціальні та пристосування для захисту від порізів і проколів ручними ножами. Частина 1. Кольчужні рукавички та захисні пристосування (EN 1082-1:1996, IDT)

ДСТУ EN 166:2017 (EN 166:2001, IDT) Засоби індивідуального захисту очей. Технічні умови

ДСТУ EN 482:2016 (EN 482:2012+A1:2015, IDT) Повітря робочої зони. Загальні вимоги до характеристик методик вимірювання вмісту хімічних речовин

ДСТУ EN 60079-0:2017 (EN 60079-0:2012, IDT) Вибухонебезпечні середовища. Частина 0. Устаткування. Загальні вимоги

ДСТУ ENV 25349-2001 Вібрація механічна. Настанови щодо вимірювання та оцінювання дії локальної вібрації на людину (ENV 25349:1992, IDT)

ДСТУ ISO 5071-1:2016 (ISO 5071-1:2013, IDT) Вугілля буре та лігніти. Визначення виходу летких речовин в аналітичній пробі. Частина 1. Метод двох печей

ДСТУ ISO 562:2015 (ISO 562:2010, IDT) Вугілля кам'яне та кокс. Визначення виходу летких речовин

ДСТУ ISO/IEC 17050-2:2006 Оцінювання відповідності. Декларація постачальника про відповідність. Частина 2. Підтверджувальна документація (ISO/IEC 17050-2:2004, IDT)

ГОСТ 11022-95 (ИСО 1171-97) Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности

ГОСТ 12.1.018-93 ССБТ. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов

ГОСТ 1437-75 Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы

ГОСТ 2177-99 (ИСО 3405-88) Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава

ДБН В.2.5-28:2018 Природне і штучне освітлення

ДБН В.2.5-56:2014 Системи протипожежного захисту

ДБН В.2.5-67:2013 Опалення, вентиляція та кондиціонування

ДСН 3.3.6.037-99 Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку

ДСН 3.3.6.039-99 Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації

НАПБ А.01.001-2014 Правила пожежної безпеки в Україні.

НАПБ Б.01.008-2018 Правила експлуатації та типові норми належності вогнегасників

НПАОП 0.00-1.75-15 Правила охорони праці під час вантажно-розвантажувальних робіт.

НПАОП 0.00-7.14-17 Вимоги безпеки та захисту здоров'я під час використання виробничого обладнання працівниками.

НПАОП 40.1-1.32-01 (ДНАОП 0.00-1.32-01) Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок

СОУ 45.2-00018112-067:2011 Будівельні матеріали. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови

СОУ 45.2-00018112-069:2011 Бітуми нафтові дорожні в'язкі дистиляційні. Технічні умови

3 ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОНЯТЬ

3.1 Дорожній бітум – рідка, напівтверда (в'язка) або тверда водонерозчинна речовина (матеріал), що застосовується в дорожньому будівництві як в'язучий або гідроізоляційний матеріал.

3.2 Пластифікуючий додаток до дорожнього бітуму – речовина, яка здатна впливати на характеристики твердості дорожнього бітуму, внаслідок змішування (посднання) з ним.

3.3 Оксидаційне знесірчення – метод вилучення сірки з високосірчистого вугілля суть якого ґрунтується на селективному перетворенні сірки пароповітряною сумішшю в інтервалі температур (425 – 450) °С протягом певного часу. Цільовим продуктом ОЗ є низькосірчисте вугілля. При цьому також утворюється смола оксидаційного знесірчення, яка є сумішшю продуктів розкладу органічної маси вугілля. При ОЗ певного типу вугілля з певними характеристиками, у строго визначених умовах, отримана смола може використовуватись як пластифікуючий додаток до дорожнього бітуму.

4 ПОЗНАКИ ТА СКОРОЧЕННЯ

У тексті цього стандарту вжито такі скорочення:

- ГДК – граничнодопустима концентрація;
- ОЗ – оксидаційне знесірчення;
- П – пенетрація;
- ПД – пластифікуючий додаток;
- ТР – температура розм'якшення;
- ТУ – технічні умови.

5 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

5.1 Вимоги до сировини. Сировина, що використовується для виробництва пластифікуючого додатка (оксидативного знесірчення вугілля) повинна відповідати вимогам, що наведені в таблиці 1 цих технічних умов. Допускається використовувати інші види сировини згідно з чинними нормативними документами, які забезпечуватимуть якість та безпеку отриманого ПД, вказану у цих технічних умовах.

Таблиця 1

№ з/п	Назва вимоги	Значення/опис	Метод випробування
1	Тип сировини	Вугілля	–
2	Вихід летких речовин (V_{daf}), не менше ніж, % мас	50,0	За ДСТУ ISO 5071-1; ДСТУ ISO 562
3	Зольність (A_d), не більше ніж, % мас.	15,0	За ГОСТ 11022
4	Вміст води (W_a), не більше ніж, % мас.	15,0	За ДСТУ 8995
5	Вміст сірки загальної (S_t^d), не менше ніж, % мас.	3,0	За ДСТУ 3528

5.2 Вимоги реакційного апарата. Реакційний апарат, що використовується для виробництва пластифікуючого додатка (оксидативного знесірчення вугілля) має відповідати вимогам, що наведені в таблиці 2 цих технічних умов. Допускається використовувати інші типи реакційних апаратів згідно з чинними нормативними документами, які забезпечуватимуть якість та безпеку отриманого ПД, вказану у цих технічних умовах.

Таблиця 2

№ з/п	Назва вимоги	Опис/необхідність
1	Тип	Пустотілий циліндричний вертикальний реакційний апарат (реактор)
2	Забезпечення здійснення процесу ОЗ в «киплячому» (псевдозрідженому) шарі	Так
3	Наявність обігріву з можливістю регулювання і підтримання сталої температури процесу ОЗ	Так
4	Наявність дозуючого конструктивного елементу для порційної подачі оксиданту (пароповітряної суміші)	Так

Продовження табл. 2

5	Наявність конструктивного елемента для уловлення і збору пластифікуючого додатку (смоли оксидативного знесірчення)	Так
6	Наявність контрольно-вимірювальних приладів і запірно-регулюючої арматури	Так

5.3 Вимоги до пластифікуючого додатка. Пластифікуючий додаток повинен відповідати вимогам, що наведені в таблиці 3 цих технічних умов та виготовлятися згідно технологічного регламенту, затвердженого у встановленому порядку з дотриманням санітарних норм і правил.

Таблиця 3

№ з/п	Назва вимоги	Значення/опис	Метод випробування
1	Зовнішній вигляд за умов навколишнього середовища	В'язка, слаботекуча чи нерухома речовина від світло- до темно-коричневого кольору	—
2	Густина за температури 20 °С, не більше ніж, кг/м ³	1060	ДСТУ ГОСТ 31072
3	В'язкість кінематична, не більше ніж, мм ² /с: за температури 80 °С за температури 100 °С	36,0 18,0	ДСТУ ГОСТ 33
4	Вміст сірки загальної (S_t^d), не більше ніж, % мас.	2,0	ГОСТ 1437
5	Форма використання для додавання до дорожнього бітуму	Паста	—

5.4 Вимоги до процесу поєднання ПД з дорожнім бітумом. Процес поєднання пластифікуючого додатку з дорожнім бітумом повинен здійснюватися згідно вимог, що наведені в таблиці 4 цих технічних умов.

Таблиця 4

№ з/п	Назва вимоги	Значення/опис	Метод випробування
1	Температура введення ПД в дорожній бітум і їх перемішування, у межах, °С	120 - 170	—
2	Тривалість перемішування, у межах, хв	30 - 60	—
3	Тип перемішування	Механічне	—

Продовження табл. 4

4	Рекомендований вміст ПД в дорожньому бітумі, у межах, % мас.	5,0 - 10,0 ¹	—
5	Тип (походження) дорожнього бітуму, для якого рекомендується використовувати ПД	Нафтовий окиснений, нафтовий дистиляційний (залишковий)	ДСТУ 4044; СОУ 45.2-00018112-069; ДСТУ 9116; СОУ 45.2-00018112-067
¹ Може відрізнятися від вказаних значень; визначається необхідністю досягнення значення показників ТР і П, що задовольнятимуть вимоги чинних нормативних документів в галузі якості дорожніх будівельних матеріалів.			

6 ПАКУВАННЯ ТА МАРКУВАННЯ

6.1 ПД пакують у м'які герметичні водонепроникні поліетиленові пакети відповідно до чинних нормативних документів. Пакування (поліетиленові пакети) розміщується на плоскому дерев'яному піддоні. Маса нетто продукту в пакетах становить 25 кг ($\pm 0,25$ кг) або 50 кг ($\pm 0,5$ кг). За погодженням із замовником допускається використання інших видів тари, виготовленої з сировини, що забезпечує зберігання матеріалу протягом гарантійного терміну. Граничні відхилення від номінальної маси нетто і номінальних об'ємів матеріалу установлюють згідно з чинними нормативами.

6.2 Кожна окрема одиниця пакування супроводжується документом (маркувальний ярлик), який містить наступну інформацію: назву продукції (пластифікуючого додатка), назву країни-виробника, назву підприємства-виробника, умови безпечного зберігання та транспортування, відомості про сертифікацію, юридичну адресу підприємства-виробника та місце виготовлення, масу нетто, знак для товарів та послуг підприємства-виробника, номер партії, дату виготовлення, строк придатності та позначення ТУ. Спосіб нанесення маркування на ярлики, кріплення ярликів до тари, а також місце нанесення маркування на групові пакування – згідно з ГОСТ 14192.

7 ТРАНСПОРТУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ

7.1 Пластифікуючий додаток транспортують критим автомобільним чи іншим видом транспорту відповідно до правил перевезення вантажів, що діють на даному виді транспорту. Під час навантаження упакованого пластифікуючого додатка у транспортний засіб і його розвантаження необхідно дотримуватися вимог НПАОП 0.00-1.75.

7.2 Складські будинки, приміщення, умови транспортування і зберігання ПД мають відповідати вимогам безпеки НАПБ А.01.001, ДБН В.2.5-67.

7.3 Складські та виробничі приміщення необхідно обладнати системою протипожежної автоматики відповідно до вимог ДБН В.2.5-56.

8 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ТА ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ

8.1 Під час виробничого процесу слід дотримуватись правил пожежної та виробничої безпеки згідно з вимогами нормативних документів: НАПБ А.01-001, ДСТУ 8828, ДСТУ EN 60079-0, НПАОП 0.00-7.14, ДСТУ 7727.

8.2 Під час виробничого процесу треба використовувати засоби індивідуального захисту, зокрема: черевики згідно з ДСТУ 3962, рукавиці згідно з ДСТУ EN 1082-1, захисні окуляри закриті згідно з ДСТУ EN 166.

8.3 Приміщення, де проводять роботи з виробництва пластифікуючого додатку, мають бути обладнано припливно-витяжною вентиляцією згідно з вимогами ДБН В.2.5-67 та ДСТУ Б А.3.2-12, водопровідною системою та каналізацією, штучним освітленням згідно з ДБН В.2.5-28, опаленням згідно з ДБН В.2.5-67.

8.4 Для захисту обладнання й комунікацій від статичної електрики, необхідно використовувати відповідні засоби згідно з ДСТУ 7237.

8.5 Пластифікуючий додаток – малонебезпечна речовина; за ступенем впливу на організм людини належать до 4 класу небезпечності згідно з «Гігієнічними регламентами хімічних речовин у повітрі робочої зони [1].

8.6 Під час виробництва ПД, а також при його зберіганні та застосуванні слід дотримуватись санітарних правил організації технологічних процесів і гігієнічних вимог до виробничого устаткування, що встановлено.

8.7 Під час виробництва, зберігання та використання сировини і пластифікуючого додатку гранично-допустимі концентрації (ГДК) парів різного роду речовин в повітрі не повинні перевищувати, встановлені чинними нормативними документами норми: парів бензолу – $15/5 \text{ мг/м}^3$, парів ксилолу – 50 мг/м^3 , парів толуолу – $150/50 \text{ мг/м}^3$, парів фенолу – $0,3 \text{ мг/м}^3$ згідно з «Гігієнічними регламентами хімічних речовин у повітрі робочої зони [1].

Контроль повітря робочої зони за вищенаведеними компонентами, за методиками вимірювання, що відповідають вимогам ДСТУ EN 482.

8.8 Устаткування, комунікації, смкості тощо повинні бути заземлені від статичної електрики згідно з ГОСТ 12.1.018, ДСТУ 7237 і ПУЕ [2].

8.9 Рівень шуму на робочих місцях не повинен перевищувати норм, встановлених згідно з ДСТУ 2867, ДСН 3.3.6.037. Контроль рівня шуму на робочих місцях повинен проводитися згідно з ДСТУ 2867.

8.10 Рівень вібрації на робочих місцях не повинен перевищувати норми, встановленої згідно з ДСН 3.3.6.039. Контроль рівня вібрації на робочих місцях проводиться згідно з ДСТУ ENV 25349.

8.11 Параметри мікроклімату повинні відповідати нормативним вимогам.

8.12 Складські та виробничі приміщення необхідно обладнати системою протипожежної автоматики відповідно до вимог ДБН В.2.5-56.

8.13 Відповідно до 6.4.8 НАПБ А.01.001 виробничі та складські приміщення мають бути обладнані первинними засобами пожежогасіння. Експлуатацію вогнегасників здійснюють згідно НАПБ Б.01.008. Необхідність обладнання складських приміщень автоматичними установками пожежогасіння і пожежної сигналізації слід визначати згідно чинних нормативних документів.

8.14 У приміщеннях, де виготовляють і зберігають матеріали, що містять органічні розріджувачі, заборонено виконувати роботи, пов'язані з використанням відкритого вогню, або такі, що супроводжуються іскроутворенням.

8.15 Електроустановки, комунікації, емоності, контрольно-вимірювальні прилади, кабелі, світильними, електропроводи тощо, що використовуються під час виробництва пластифікуючого додатка, за виконанням і ступенем захисту повинні відповідати вимогам розділів 4-5 НПАОП 40.1-1.32. Крім того, ці електроустановки мають відповідати вимогам розділів ПУЕ [2].

8.16 Під час виробництва та використання ПД слід використовувати інструменти і пристосування, виготовлені з матеріалів, які не утворюють іскор (кольорові метали, їх сплави, пластмаси).

8.17 У разі загорання сировини, продуктів чи допоміжних матеріалів застосовуються такі засоби гасіння: кошма, азбестові ковдри, пісок, пінні і порошкові вогнегасники.

9 ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ

9.1 Пластифікуючий додаток приймається відділом технічного контролю організації чи підприємства, що виробляє цю продукцію, або відповідальною особою у встановленому порядку.

9.2 ПД приймають партіями. Партією вважається кількість додатка, однорідного за своїми якісними показниками, виготовленого з однієї сировини за одним технологічним регламентом протягом одного виробничого циклу та яка супроводжується єдиним документом про відповідність згідно з ДСТУ ISO/IEC 17050-2.

9.3 Для перевірки властивостей пластифікуючого додатка, правильності його пакування, маркування, маси брутто і нетто проводять приймально-здавальні, періодичні і сертифікаційні випробування.

9.4 Приймально-здавальні випробування проводять при виготовленні кожної партії ПД.

9.5 Періодичні випробування ПД проводять не рідше ніж один раз на рік та кожний раз при зміні технології. Періодичним випробуванням піддається партія пластифікуючого додатка, що пройшла приймально-здавальні випробування.

9.6 Замовник має право проводити контрольну перевірку якості ПД на відповідність вимогам цього стандарту, застосовуючи для цього правила відбору проб і відбракування відповідно до правил і норм чинних нормативних документів.

9.7 Вхідний контроль сировини проводиться відповідно до вимог ДСТУ 9027 згідно з переліком продукції, що підлягає вхідному контролю, який затверджено у встановленому порядку і є чинним на підприємстві-виробнику.

10 ГАРАНТІЇ ВИРОБНИКА

10.1 Виробник гарантує відповідність пластифікуючого додатка вимогам цих ТУ, за умов дотримання правил його транспортування, зберігання та застосування. У разі невиконання споживачами / покупцями вимог цих ТУ, виробник ПД не може гарантувати якісних характеристик відповідно до призначення пластифікуючого додатка.

10.2 Гарантійний термін зберігання становить 12 місяців.

10.3 Кожна партія ПД, повинна супроводжуватись «Паспортом якості» від акредитованої лабораторії, яка проводить постійний контроль якості випуску даного матеріалу.

ДОДАТОК А
(довідковий)

БІБЛІОГРАФІЯ

1. Гігієнічні регламенти хімічних речовин у повітрі робочої зони, затв. наказом Міністерства охорони здоров'я України 14.07.2020 № 1596, зареєстр. в Міністерстві юстиції України 03 серпня 2020 р. за № 741/35024, із змінами

2. «Правила улаштування електроустановок» (ПУЕ), затверджені наказом Міністерства енергетики та вугільної промисловості України від 21.07.2017 № 476

АРКУШ ОБЛІКУ ЗМІН ТЕХНІЧНИХ УМОВ

[illegible]



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи

Національного університету

«Львівська політехніка»

Олег ДАВИДЧАК

« 11 » червня 2024 р.

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи Присяжного Юрія Володимировича «Основи технологій одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля»

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюк В.М., завідувача кафедри хімічної технології переробки нафти та газу д.т.н., проф. Гринишина О.Б., доцента кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, к.т.н., доц. Топільницького П.І. та доцента кафедри хімічної технології переробки нафти та газу к.т.н., доц. Гуньки В.М. склала акт про те, що результати дисертаційної роботи Присяжного Юрія Володимировича на тему «Основи технологій одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля» на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія застосовані в теоретичних заняттях з дисципліни:

- «Технологія переробки нафти і газу» відповідно до робочої програми: розділ 3, тема 5 «Виробництво спеціальних нафтопродуктів. Призначення і короткий опис процесів. Фізико-хімічні основи і принципові схеми одержання нафтових бітумів». Загальний обсяг вищевказаної дисципліни – 300 год, у т.ч. лекційні заняття – 60.
- «Технологія додатків, реагентів і допоміжних продуктів» відповідно до робочої програми: тема 5 «Бітуми. Структура бітумів. Основні показники якості. Їх залежність від складу та структури бітумів. Залишкові і окиснені бітуми. Основні чинники процесу окиснення гудрону. Компаундовані бітуми. Бітумні емульсії і композиції». Загальний обсяг вищевказаної дисципліни – 90 год, у т.ч. лекційні заняття – 15.
- «Хімічна технологія твердих горючих копалин» відповідно до робочої програми: тема 8 «Переробка летких продуктів коксування та напівкоксування вугілля. Коротка характеристика летких продуктів, обґрунтування напрямку переробки. Первинне охолодження і розділення, очистка від шкідливих компонентів, вловлювання бензинових фракцій. Переробка смоли та бензинових фракцій» та тема 11 «Нетрадиційні та нові методи переробки вугілля. Класифікація». Загальний обсяг вищевказаної дисципліни – 120 год, у т.ч. лекційні заняття – 30.

Використання результатів дисертаційної роботи Присяжного Ю.В. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова науково-методичної ради ІХХТ

Володимир АТАМАНЮК

Члени комісії

Олег ГРИНИШИН

Петро ТОПІЛЬНИЦЬКИЙ

Володимир ГУНЬКА



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

Андрій МАРЧЕНКО

14.03. 2024 р.

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи Присяжного Юрія Володимировича
«Основи технологій одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових
продуктів переробки вугілля»

Дисертаційна робота Присяжного Ю.В. на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук присвячена розробці основ технології виробництва і застосування додатків до дорожніх бітумів з доступної та відносно дешевої сировини, зокрема, з нецільових продуктів переробки вугілля, отриманих внаслідок здійснення процесів коксування та окисаційного знесірчення.

Ряд теоретичних і практичних результатів дисертаційної роботи Присяжного Ю.В., а саме:

- методика синтезу модифікаторів кумарон-інденового типу;
- лабораторна установка окисаційного знесірчення високосірчастого бурого вугілля;
- математичний опис одержання додатків до дорожніх бітумів, який дозволяє встановити оптимальні умови досліджуваних процесів;
- вплив пластифікуючого додатку на характеристики дорожнього бітуму.

використовуються у навчальному процесі кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» і включено в учбову практику студентів.

Директор ННІХТІ

Ігор РИЩЕНКО

Завідувач кафедри ТПНГ та ТП

Денис МІРОШНИЧЕНКО

Додаток II Список публікацій здобувача за темою дисертації

Монографії або розділи монографій

1. Serhiy Pyshyev, Volodymyr Gunka, Yuriy Prysiashnyi (2019). Polymer modified bitumen. Розділ монографії. Kyiv: Center for Educational Literature, 43-66. <https://doi.org/10.18372/38230> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури та підготовці матеріалів до публікації.*

Статті у наукових фахових виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз

1. Bratychak, M., Astakhova, O., **Prysiashnyi, Y.**, Shved, M., Shyshchak, O., Namiesnik, J., & Plonska-Brzezinska, M. (2018). Obtaining of coumarone-indene resins based on light fraction of coal tar 3. Coumarone-indene resins with methacrylic fragments. Chemistry & Chemical Technology, 12(3), 379-385. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.379> *Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні їх результатів.*
2. Astakhova, O., Shved, M., Zubal, O., Shyshchak, O., **Prysiashnyi, Y.**, Bruździak, P., & Bratychak, M. (2019). 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. Chemistry & Chemical Technology, 13, 112-120. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/chcht13.01.112> *Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні їх результатів.*
3. **Prysiashnyi, Y.**, Borbeyiyong, G. I., & Pyshyev, S. (2022). Preparation and application of coumarone-indene-carbazole resin as a modifier of road petroleum bitumen 1. Influence of carbazole: raw materials ratio. Chemistry & Chemical Technology, 16, 284. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/chcht16.02.284> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

4. **Prysiashnyi, Y.**, Borbeyiyong, G. I., Korchak, B., Pyshyev, S., Shved, M., & Matlakh, Y. (2023). Obtaining and use of coumarone-indene-carbazole resin as a modifier of road petroleum bitumen. 2. Setting the type and amount of catalyst. *Chemistry & Chemical Technology*, 17(2), 450-459. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht17.02.450> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
5. **Prysiashnyi, Y.**, Grynysyn, O., Pyshyev, S., Korchak, B., Bratychak, M. (2023). Resins with oxygen-containing functional groups obtained from products of fossil fuels processing: a review of achievements. *Chemistry & Chemical Technology*, 17(3), 574-591. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht17.03.574> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури та підготовці матеріалів до публікації.*
6. **Prysiashnyi, Y.**, Pyshyev, S., Shved, M., Pochapska, I., Niavkevych, M. (2024). Plasticizing Additive to Road Bitumens Based on High-Sulfur Brown Coal. *Chemistry & Chemical Technology*, 18(4), 623-629. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht18.04.623> *Участь автора полягає у обробленні та узагальненні результатів досліджень та підготовці матеріалів до публікації.*

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав, які включено до міжнародних наукометричних баз

1. Pyshyev, S., **Prysiashnyi, Y.**, Shved, M., Namiesnik, J., & Bratychak, M. (2017). State of the art in the field of emission reduction of sulphur dioxide produced during coal combustion. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(24), 2387-2414. **Scopus (Q1), Web of Science (Q1)**. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1426968> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури, обробленні та узагальненні результатів досліджень, підготовці матеріалів до публікації.*

2. Pyshyev, S., **Prysiazhnyi, Y.**, Shved, M., Kułazyński, M., & Miroshnichenko, D. (2018). Effect of hydrodynamic parameters on the oxidative desulphurisation of low rank coal. *International Journal of Coal Science & Technology*, 5, 213-229. **Scopus (Q1), Web of Science (Q1)**. <https://doi.org/10.1007/s40789-018-0205-6> *Участь автора полягає в постановці завдання та вивченні впливу гідродинамічних параметрів на процес оксидативного знесірчення вугілля.*
3. Gunka, V., Shved, M., **Prysiazhnyi, Y.**, Pyshyev, S., & Miroshnichenko, D. (2019). Lignite oxidative desulphurization: notice 3—process technological aspects and application of products. *International Journal of Coal Science & Technology*, 6(1), 63-73. **Scopus (Q1), Web of Science (Q1)**. <https://doi.org/10.1007/s40789-018-0228-z> *Участь автора полягає в обґрунтуванні мети досліджень та встановленні шляхів застосування продуктів процесу оксидативного знесірчення вугілля.*
4. Pyshyev, S., **Prysiazhnyi, Y.**, Sidun, I., Shved, M., Borbeyiyong, G. I., & Korsh, D. (2020). Obtaining of Resins Based on Model Mixtures with Indene, Coumarone and Styrene and their Usage as Bitumen Modifiers. *Petroleum & Coal*, 62(2). **Scopus (Q4)**. *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури, обробленні та узагальненні результатів досліджень, підготовці матеріалів до публікації.*
5. Pyshyev, S., **Prysiazhnyi, Y.**, Borbeyiyong, G. I., Chervinsky, T., Kułazyński, M., & Grytsenko, Y. (2021). Effect of raw material composition on the properties of road asphalt modifier obtained from liquid coal coking products. *Przemysl Chemiczny*, 100(7), 680-684. **Scopus (Q4)**. <https://doi.org/10.15199/62.2021.7.9> *Участь автора полягає в обґрунтуванні мети досліджень, їх виконанні та аналізі.*
6. Pyshyev, S., **Prysiazhnyi, Y.**, Gunka, V., Reutsky, V., & Bannikov, L. (2022). Modification of Petroleum Bitumen by Resins Obtained from Liquid Products of Coal Coking: Composition, Properties, and Application Notice 1: Research of Raw Material Composition and Resin Synthesis. *Petroleum & Coal*, 64(1). **Scopus (Q4)**. *Участь автора полягає в постановці завдання,*

лабораторному супроводі досліджень та підготовці матеріалів до публікації.

7. Pyshyev, S., **Prysiashnyi, Y.**, Bilushchak, H., Korchak, B., Pochapska, I., & Yavorskyi, O. (2025). Creation of experimental-statistical and kinetic models of the coumarone-indene-carbazole resin production process. Results in Engineering, 25, 103689. **Scopus (Q1), Web of Science (Q1).** <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.103689> *Участь автора полягає в постановці завдання, аналізі і узагальненні результатів досліджень та підготовці матеріалів до публікації.*
8. Pyshyev, S., **Prysiashnyi, Y.**, Demchuk, Y., Borbeyiyong, G. I., & Vytrykush, N. (2025). Adhesive modifiers for bitumen obtained from coumarone-indene fractions of liquid coal coking products. International Journal of Adhesion and Adhesives, 138, 103933. **Scopus (Q1), Web of Science (Q2).** <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2024.103933> *Участь автора полягає в постановці завдання, лабораторному супроводі досліджень, аналізі і узагальненні їх результатів та підготовці матеріалів до публікації.*

Статті у наукових фахових виданнях України

1. Пиш'єв, С. В., **Присяжний, Ю. В.**, Швед, М. Є. (2016) Встановлення областей перебігу реакцій перетворення сірки під час окисаційного знесірчення низькометаморфізованого вугілля. Технологічний аудит та резерви виробництва, 3/3 (29), 48-53. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2016.70858> *Участь автора полягає в обґрунтуванні мети досліджень, обробленні та узагальненні їх результатів.*
2. **Присяжний, Ю. В.**, Швед, М. Є., Астахова, О. Т., & Дмитренко, Д. Р. (2019). Використання побічних продуктів коксування вугілля для одержання бітумів, модифікованих полімерами. Chemistry, Technology and Application of Substances, 2 (2), 97-101. <https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.097> *Участь автора полягає у постановці завдань і встановленні можливості*

- використання побічних продуктів коксування вугілля для одержання модифікаторів дорожніх бітумів.*
3. Швед, М.Є., **Присяжний, Ю.В.**, Астахова, О.Т., Колісник, А.Ю. (2019). Застосування інден-кумаронової фракції для отримання адгезійної добавки до нафтових дорожніх бітумів. ВуглеХімічний журнал, (4), 20-25. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2019-0-4-20-27> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури, обробленні та узагальненні результатів досліджень, підготовці матеріалів до публікації.*
 4. **Присяжний, Ю.В.**, Пиш'єв, С.В., Борбейонг, Гурі Ісайя, Корж, Д.В., Гунька, В.М., Червінський, Т.І., Гриценко, Ю.Б. (2020). Застосування рідких продуктів коксування вугілля для одержання модифікаторів дорожніх нафтових бітумів. ВуглеХімічний журнал, (1), 30-35. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2020-0-1-30-36> *Участь автора полягає в обґрунтуванні мети досліджень, обробленні та узагальненні їх результатів.*
 5. **Присяжний, Ю.В.**, Пиш'єв, С.В., Гурі Ісайя Борбейонг, Червінський, Т.І., Корчак, Б.О. (2020). Визначення можливості отримання адгезійної добавки до дорожніх бітумів з рідких продуктів коксування вугілля з використанням карбазолу. ВуглеХімічний журнал, (6), 27-36. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2020-0-6-27-36> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури, обробленні та узагальненні результатів досліджень, підготовці матеріалів до публікації.*
 6. **Присяжний, Ю. В.**, Борбейонг, Г. І., Пиш'єв, С. В., & Корж, Д. В. (2022). Вплив температури на процес одержання кумарон-інден-карбазольного модифікатора дорожніх нафтових бітумів. Chemistry, Technology and Application of Substances, 5(1), 49-55. <https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.049> *Участь автора полягає у побудові структури досліджень, вивченні впливу температури на процес одержання кумарон-інден-карбазольного модифікатора.*

7. **Присяжний, Ю.В.**, Пиш'єв, С.В., Гриценко, Ю.Б., Матлах, Ю.В. (2023). Дослідження природи кумарон-інден-карбазольної смоли, що одержується з рідких продуктів коксування вугілля. ВуглеХімічний журнал, (4), 18-25. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-4-18-25> *Участь автора полягає в обґрунтуванні мети досліджень, обробленні та узагальненні їх результатів.*
8. **Присяжний, Ю.В.**, Пиш'єв, С.В. (2024). Випробування кумарон-інден-карбазольної смоли та модифікованих нею бітумів. ВуглеХімічний журнал, (1), 26-33. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2024-0-1-26-33> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури, обробленні та узагальненні результатів досліджень, підготовці матеріалів до публікації.*

Патенти України

1. Швед М.Є., Пиш'єв С.В., **Присяжний Ю.В.**, Гриценко Ю.Б. (2017). Спосіб одержання пластифікатора для дорожніх бітумів (Патент України на корисну модель №116280). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та встановленні параметрів процесу одержання пластифікатора для дорожніх бітумів.*
2. Братичак М.М., Ріпак О.О., **Присяжний Ю.В.**, Пиш'єв С.В., Астахова О.Т., Шищак О.В. (2018). Спосіб одержання інден-кумаронової смоли з епоксидними групами (Патент України на корисну модель №125533). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та підготовці матеріалів до публікації.*
3. **Присяжний Ю.В.**, Пиш'єв С.В., Гунька В.М., Гриценко Ю.Б. (2018) Спосіб одержання модифікатора дорожніх нафтових бітумів (Патент України на корисну модель №125095). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та підготовці матеріалів до публікації.*

4. Братичак М. М., **Присяжний Ю. В.**, Швед М. Є., Астахова О. Т., Зубаль О. І., Шищак О. В. (2019). Спосіб одержання інден-кумаронової смоли з метакрилатними фрагментами (Патент України на корисну модель №133255). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та підготовці матеріалів до публікації.*
5. Гурі Ісайя Борбеїонг, **Присяжний Ю.В.**, Пиш'єв С.В., Мірошніченко Д.В. (2022). Спосіб одержання модифікатора дорожніх нафтових бітумів (Патент України на корисну модель №151857). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та встановленні параметрів процесу одержання модифікатора дорожніх нафтових бітумів.*

Вибрані публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних і вітчизняних наукових конференцій

1. М.Є. Швед, С.В. Пиш'єв, **Ю.В. Присяжний**. (2016, березень). Смола процесу оксидативного знесірчення бурого вугілля – пластифікатор бітумів, модифікованих полімерами. Дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». Вінниця. (С. 207). *Участь автора полягає у постановці завдань, визначенні методик експериментів та узагальненні результатів досліджень.*
2. Швед М.Є., **Присяжний Ю.В.**, Гриценко Ю.Б., Пиш'єв С.В. (2017, червень). Шляхи застосування смоли розкладу органічної маси бурого вугілля, що одержується в результаті його оксидативного знесірчення. VI Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хімотології». Волосянка. (С. 190-193). *Участь автора полягає у постановці завдань, визначенні методик експериментів та узагальненні результатів досліджень.*
3. Mariia Shved, **Yuriy Prysiashnyi**, Olena Shyshchak, Anastasiia Kolisnyk, Michael Bratychakb (2019, July). Coumarone-indene resins with methacrylic

- fragments. 6th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials. Batumi. (p. 15). *Участь автора полягає у постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
4. **Юрій Присяжний**, Олена Шищак, Олена Астахова, Дарина Дмитренко, Михайло Братичак (2019, листопад). Синтез і властивості інденкумаронових смол з карбоксильними групами. II міжнародна наук.-техн. конференція «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів». Львів. (С. 78). *Участь автора полягає у постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
 5. Гурі Ісайя Борбеййонг, **Юрій Присяжний**, Богдан Корчак, Сергій Пиш'єв (2020, травень). Застосування промислових кумарон-інденових смол для модифікування дорожніх нафтових бітумів. X міжнародна наук.-техн. конференція «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості». Львів. (С. 84-86). *Участь автора полягає у постановці завдань, виборі параметрів процесу модифікування та узагальненні результатів досліджень.*
 6. **Ю.В. Присяжний**, С.В. Пиш'єв, Гурі Ісайя Борбеййонг, Л.П. Банніков (2021, квітень). Склад кумарон-інденової фракції, виділеної з рідких продуктів коксування вугілля. IV міжнародна наук.-техн. конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків. (С. 25-29). *Участь автора полягає у постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
 7. Borbeyiyong, G. I., **Prysiashnyi, Y.**, Pyshyev, S., & Lypko, Y. (2021, September). Some Aspects of the Process of Obtaining Coumarone-Indene-Carbazole Modifier for Wear-Resistant Bituminous Road Materials. In 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) (pp. 1-5). IEEE. Odesa. **Scopus**. *Участь автора полягає у постановці завдань, визначенні методик експериментів та узагальненні результатів досліджень.*

8. Гурі Ісайя Борбейонг, **Юрій Присяжний**, Сергій Пиш'єв (2022, травень). Оптимальні умови відгонки непрореагованої сировини при одержанні кумарон-інден-карбазольної смоли. XI міжнародна наук.-техн. конференція «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості». Львів. (С. 33-35). *Участь автора полягає у постановці завдань та виборі варіантів умов відгонки непрореагованої сировини при одержанні кумарон-інден-карбазольної смоли.*
9. Гурі Ісайя Борбейонг, **Ю.В. Присяжний**, С.В. Пиш'єв (2022, квітень). Особливості процесу одержання кумарон-інден-карбазольної смоли як модифікатора дорожніх нафтових бітумів. V міжнародна наук.-техн. конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків. (С. 57-61). *Участь автора полягає у постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
10. С.В. Пиш'єв, М.Є. Швед, **Ю.В. Присяжний** (2024, квітень). Пластифікуючий додаток до дорожніх бітумів на основі високосірчистого бурого вугілля. VII міжнародна наук.-техн. конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків. (С. 128-130). *Участь автора полягає у обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
11. **Юрій Присяжний**, Сергій Пиш'єв (2024, травень). Варіативність кумарон-інденової смоли як модифікатора дорожніх бітумів. XII міжнародна наук.-техн. конференція «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості». Львів. (С. 84-87). *Участь автора полягає у постановці завдань та виборі варіантів використання кумарон-інденової смоли як модифікатора дорожніх бітумів.*