

КОМПЛЕКСНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ФЕНОЛО-КРЕЗОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ ЯК МОДИФІКАТОРА ДОРОЖНЬОГО НАФТОВОГО БІТУМУ

Демчук Ю.Я., ст. групи БДАД-12,

yuriy_demchuk@ukr.net

Національний університет «Львівська політехніка»

Сідун Ю.В., доц. каф. АДМ,

yurii.v.sidun@lpnu.ua

Національний університет «Львівська політехніка»

Сьогодні традиційні асфальтобетони не спроможні забезпечити в умовах інтенсивного руху автотранспорту необхідні фізико-механічні властивості дорожніх покриттів та їх довговічність. Бітуми мають погану зчеплюваність (адгезію) з більшістю кам'яних матеріалів, що використовуються в дорожньому будівництві. Це є причиною різкого падіння водостійкості асфальтобетону, утворення на покриттях пошкоджень. Тому для покращення зчеплюваності бітуму з кам'яними матеріалами та підвищення водостійкості дорожніх покриттів у в'язуче вводять адгезійні добавки [1-8].

Попередні дослідження [9-13] показали, що додавання феноло-крезоло-формальдегідної смоли (ФіКС-Ф) до нафтових дорожніх бітумів суттєво збільшує такі показники, як адгезію до поверхні скла та щебеню. Також забезпечує повний, незворотний та водостійкий зв'язок між бітумним в'язучим та кам'яним матеріалом.

Тому метою даної роботи було встановлення впливу модифікованого ФіКС-Ф бітуму на фізико-механічні показники асфальтобетону.

Для цього дослідження ми використовували окислений дорожній бітум марки 70/100 (публічне акціонерне товариство "Укртатнафта", Україна). Окислені бітуми широко використовуються в дорожньому будівництві в Україні. Властивості базового бітуму 70/100, що використовувався в цьому дослідженні, наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Характеристики вихідного бітуму 70/100

Показник	Значення
Пенетрація at 25 °C (дмм)	70
Температура розм'якшення (°C)	46
Дуктильність при 25 °C (см)	63
Адгезія до скла (%)	33
Адгезія до щебеню (бали)	3.0
Температура крихкості за Фраасом (°C)	-18

Для модифікування бітуму використовували феноло-крезоло-формальдегідну смолу (ФіКС-Ф), синтез якої детально описаний в роботах [19-20, 23]. Фізичні властивості смоли подані в Таблиці 2.

Таблиця 2 – Фізичні властивості смоли ФіКС-Ф

Показник	Значення
Зовнішній вигляд (–)	Порошок коричневого кольору
Температура розм'якшення (°С)	110
Вміст вільних фенолів (%)	8–12
Розчинність у кетонах (–)	Розчинна
Стійкість до лугів (–)	Розкладається

Зразки модифікованих бітумів готували шляхом змішування за допомогою змішувача Daihan Scientific HT-50 DX (Daihan Scientific Co., Ltd, Корея). Зразок базового бітуму (650 г) поміщали в металеву ємність і нагрівали до відповідної температури (190 ± 2 °С). Після досягнення зазначеної температури при постійному перемішуванні зразка поступово додавали модифікатор PhCR-F у кількості 1,0 або 2,5 % мас. Перемішування підтримували при фіксованій швидкості обертання 1000 хв^{-1} протягом 60 хвилин для забезпечення рівномірного диспергування модифікатора в бітумному в'язучому.

Зразки вихідного бітуму та бітуму, модифікованого ФіКС-Ф, випробовували наступним загальноприйнятим європейським стандартним методами: пенетрація при 25 °С (EN 1426), температура розм'якшення (EN 1427), дуктильність та еластичність при 25 °С (EN 13398), температура крихкості за Фраасом (EN 12593). Адгезію до поверхні скла оцінювали згідно з українським стандартним методом випробувань ДСТУ 9169:2021, а адгезію до поверхні гравію - згідно з п. 28 стандарту ДСТУ Б В.2.7-89-99. Rolling bottle test виконували згідно (EN 12697-11).

Для підтвердження доцільності використання ФіКС-Ф як модифікатора бітуму було проведено порівняння основних властивостей базового бітуму та бітуму, модифікованого 1,0 та 2,5 мас. % ФіКС-Ф. Зразки бітумів, модифікованих ФіКС-Ф, були отримані при температурі 190 ± 2 °С протягом 60 хвилин. Основні властивості вихідного бітуму та модифікованого бітуму наведені в таблиці 3.

Таблиця 3 показує, що введення 1.0 мас. % ФіКС-Ф в склад бітуму покращує температуру розм'якшення з 46 до 48 °С і 2.5 мас. % ФіКС-Ф покращує температуру розм'якшення з 46 до 49 °С. Пенетрація зменшується з 70 до 68 дмм при вмісті смоли 1.0 мас. % та від 70 до 60 дмм при вмісті 2.5 мас. % без значної зміни поведінки бітумних в'язучих при низьких температурах (температура крихкості за Фраасом). Однак варто відзначити, що введення в склад бітуму смоли ФіКС-Ф не надає таким модифікованим бітумам еластичності. Цікавою особливістю бітумів, модифікованих ФіКС-Ф є те, що такі модифіковані бітуми, у порівнянні з вихідним бітумом, володіють високою адгезією як з поверхнею скла, так і щебеню.

З вищенаведених даних можна зробити висновок, що бітум в складі якого є 2.5 wt. % of ФіКС-Ф не відповідає вимогам нормативних документів до бітумів, модифікованих полімерними добавками (ДСТУ 9116:2021). Таким чином, можна стверджувати, що досліджувану смолу не варто застосовувати як комплексний модифікатор бітумів, який покращує їх пластичні властивості.

Таблиця 3 – Експлуатаційні характеристики бітумів, модифікованих ФіКС-Ф

Показник	Вихідний бітум	Порівняння характеристик бітумів з вимогами нормативних документів до бітумів, модифікованих адгезійними добавками		Порівняння характеристик бітумів з вимогами нормативних документів до бітумів, модифікованих полімерними добавками	
		Вихідний бітум + 1.0 мас % ФіКС-Ф	Вимоги згідно з СОУ 45.2-00018112-067:2011 ¹	Вихідний бітум + 2.5 мас. % ФіКС-Ф	Вимоги згідно з ДСТУ 9116:2021 ²
Пенетрація at 25 °С (дмм)	70	68	61–90	60	71–100
Температура розм'якшення (°С)	46	48	47–53	49	≥ 55
Дуктильність при 25 °С (см)	63	58	≥ 55	52	≥ 8
Температура крихкості за Фраасом (°С)	–18	–18	≤ –13	–18	≤ –18
Еластичність при 25 °С (%) ³	–	–	Не нормується	–	≥ 55
Адгезія до щебеню (бали)	3.0	5.0	≥ 5.0	5.0	≥ 4.5
Адгезія до скла (%)	33	87	≥ 75	94	≥ 75
Однорідність (–)	–	Однорідний	Не нормується	Однорідний	У БМП не повинно спостерігатися згустків та частинок полімеру

¹ СОУ – Стандарт організації України;

² ДСТУ – Державний стандарт України;

³ Бітуми не володіють еластичністю.

Однак бітум модифікований with 1.0 мас % ФіКС-Ф відповідає вимогам нормативних документів до бітумів, модифікованих адгезійними добавками. Тобто одержану смолу ФіКС-Ф у невеликих кількостях (1.0 мас %) можна використовувати як адгезійну добавку до бітумних в'язучих матеріалів. Додавання до бітуму 2.5 мас. % ФіКС-Ф у нижченаведених дослідженнях застосовувалися лише для встановлення характеру зміни кількості модифікатора на експлуатаційні властивості.

Також з результатів наведених вище видно, що бітуми, модифіковані невеликою кількістю смоли ФіКС-Ф, відповідають вимогам СОУ. Однак, згадані норми не характеризують в повній мірі поведінку таких модифікованих бітумів. Тому надалі вивчали ряд показників, які дозволять побачити поведінку модифікованого бітуму під час зберігання, транспортування, приготування бітум-мінеральних сумішей.

Представлені результати адгезії (відшарування в кип'ячій воді) також узгоджуються з результатами rolling bottle test (див. рис. 1).

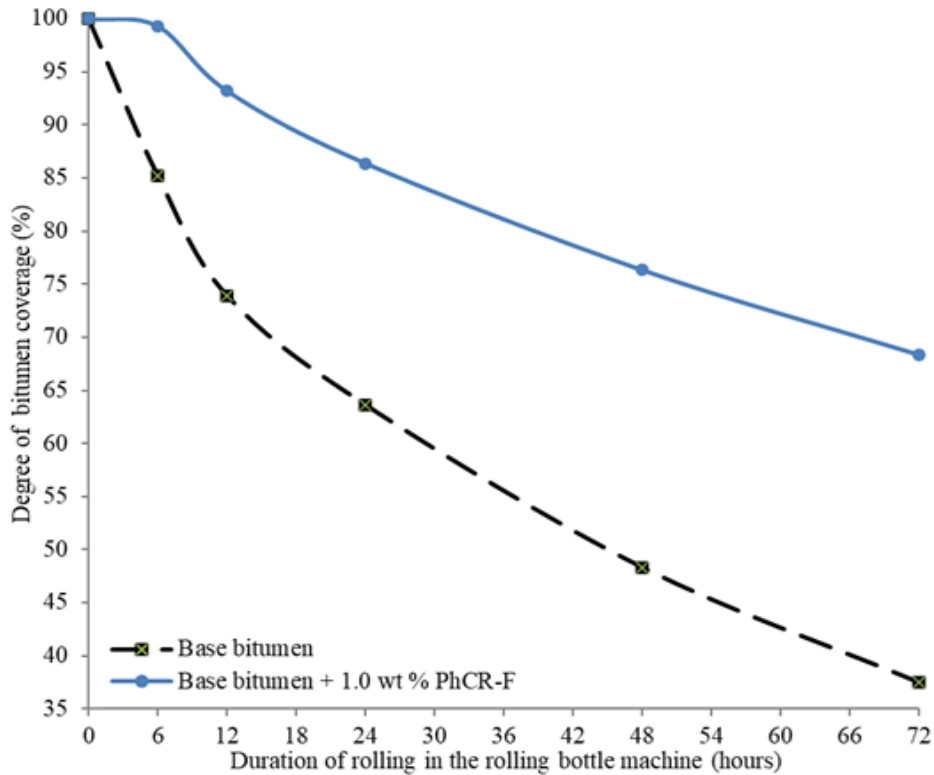


Рисунок 1 – Результати випробувань (rolling bottle test) на бітумно-щебених системах

Можна помітити, що значні зміни в покритті системи бітум - заповнювач були виявлені вже через 6 годин (див. рис. 1). Так, для бітуму, модифікованого 1,0 мас. часткою ФіКС-Ф, ступінь покриття бітуму становить 99 %, а для базового бітуму - 85 %. Збільшення тривалості випробування до 72 годин призводить до значного зниження ступеня бітумного покриття для вихідного бітуму (37 %). Результати того ж методу випробування через 72 години для бітуму, модифікованого 1,0 мас. часткою ФіКС-Ф, показують, що ступінь покриття бітуму становить 68 %. Це свідчить про те, що бітум, який містить смолу ФіКС-Ф, менш схильний до розшарування, тобто має вищу міцність зчеплення в'язучого з заповнювачем (гранітом) порівняно з базовим бітумом.

Висновки

З неосновних рідких продуктів коксування вугілля в оптимальних умовах порівняно недорогим методом отримано фенол-крезол-формальдегідну смолу (ФіКС-Ф). Показано, що нафтові дорожні бітуми, до яких додано 1.0 мас % ФіКС-Ф, за основними технологічними показниками відповідають вимогам українського нормативного документу (СОУ 45.2-00018112-067:2011) до бітумів, які модифіковані адгезійними додатками.

Додавання 1.0 мас % ФіКС-Ф до дорожнього нафтового бітуму збільшує адгезію до скла з 33 % до 87 % та адгезію до мінерального матеріалу з 3 до 5 пунктів. При цьому інші нормативні показники залишаються практично незмінними.

Література

1. Z. Wang, F. Ye, Experimental investigation on aging characteristics of asphalt based on rheological properties, *Constr. Build. Mater.* 231 (2020), 117158, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117158>.
2. H. Zhang, Y. Bai, F. Cheng, Rheological and self-healing properties of asphalt binder containing microcapsules, *Constr. Build. Mater.* 187 (2018), 138-148, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.172>.
3. M. Tausif, S. B. A. Zaidi, N. Ahmad, M. S. Jameel, Influence of natural zeolite and paraffin wax on adhesion strength between bitumen and aggregate, *Civil. Eng. J.* 6(4) (2020), 733-742, <http://dx.doi.org/10.28991/cej-2020-03091505>.
4. Y. Gao, Y. Zhang, F. Gu, T. Xu, H. Wang, Impact of minerals and water on bitumen-mineral adhesion and debonding behaviours using molecular dynamics simulations, *Constr. Build. Mater.* 171 (2018), 214-222, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.136>.
5. M. Paliukaitė, V. Vorobjovas, M. Bulevičius, V. Andrejevas, Evaluation of different test methods for bitumen adhesion properties, *Transport. Res. Proced.* 14 (2016), 724-731, <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2016.05.339>.
6. C. Oliviero Rossi, B. Teltayev, R. Angelico, Adhesion promoters in bituminous road materials: A review, *Appl. Sci.* 7(5) (2017), 524, <https://doi.org/10.3390/app7050524>.
7. Z. Fan, B. Hong, J. Lin, C. Chen, D. Wang, M. Oeser, Understanding the wetting and water-induced dewetting behaviors of bitumen on rough aggregate surfaces, *Langmuir* 37(11) (2021), 3420-3427, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c03667>.
8. S. B. A. Zaidi, G. D. Airey, J. Grenfell, R. M. Alfaqawi, I. Ahmed, N. Ahmad, M. Haynes, Moisture susceptibility of hydrated lime modified mastics using adhesion test methods and surface free energy techniques, *Int. J. Pav. Eng.* 22(7) (2021), 829-841, <https://doi.org/10.1080/10298436.2019.1648811>.
9. V. Gunka, Y. Demchuk, S. Pyshyev, A. Starovoit, Y. Lypko, The selection of raw materials for the production of road bitumen modified by phenol-cresol-formaldehyde resins, *Pet. Coal* 60 (2018), 1199–1206.
10. Y. Demchuk, I. Sidun, V. Gunka, S. Pyshyev, S. Solodkyy, Effect of Phenol-Cresol-Formaldehyde Resin on Adhesive and Physico-Mechanical Properties of Road Bitumen, *Chem. Chem. Technol.* (12) (2018), 456–461. <https://doi.org/10.23939/chcht12.04.456>.
11. V. Gunka, Y. Demchuk, I. Sidun, D. Miroshnichenko, B.B. Nyakuma, S. Pyshyev, Application of phenol-cresol-formaldehyde resin as an adhesion promoter for bitumen and asphalt concrete, *Road Mater. Pavement Des.* (22) (2021), 2906–2918, <https://doi.org/10.1080/14680629.2020.1808518>.
12. Y. Demchuk, V. Gunka, I. Sidun, S. Solodkyy, Comparison of Bitumen Modified by Phenol Formaldehyde Resins Synthesized from Different Raw Materials, In *International Scientific Conference EcoComfort and Current Issues of Civil Engineering*, Springer, Cham. (2020, September), 95-102, https://doi.org/10.1007/978-3-030-57340-9_12.
13. S. Pyshyev, Y. Demchuk, I. Poliuzhyn, V. Kochubei, Obtaining and use adhesive promoters to bitumen from the phenolic fraction of coal tar, *Int. J. Adhes. Adhes.* 118 (2022), 103191, <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103191>.