

## МОДИФІКАЦІЯ БІТУМУ ВТОРИННИМ ПОЛІМЕРОМ

## MODIFICATION OF BITUM BY RECLAIMED POLYMER

**Пиріг Я.І., к.т.н., с.н.с., Галкін А.В., к.т.н., Оксак С.В., к.т.н, доц., Бугасвський С.О., д.т.н., проф. (Харківський національний автомобільно-дорожній університет, м. Харків)**

**Pyrig Y.I., Ph.D. in Engineering, S. Researcher, Galkin A.V., Ph.D. in Engineering, Oksak S.V., Ph.D. in Engineering, Assoc. Prof., Buhaievskiy S., Dr. Tech. Sciences, Professor (Kharkov National Automobile and Highway University, Kharkov)**

*У статті розглянуто вплив вторинного поліетилену та його комбінації з полімером стирол-бутадієн-стирол на властивості в'язкого нафтового дорожнього бітуму. Встановлені особливості впливу цих полімерів на властивості модифікованих в'язучих.*

*Asphalt concrete is the most commonly used material for road pavements of various types. Since the quality of asphalt concrete is largely determined by the quality of bituminous binders, one of the main ways to improve the quality and durability of asphalt pavements is a targeted modification of bituminous binders. Nowadays, the most common modifiers of pavement bitumen are polymers, the use of which allows to structure binders and significantly expand their plasticity intervals, as well as, in the case of styrene-butadiene-styrene to give the bitumen elasticity. Along with the advantages of using polymers, they also have disadvantages, the most significant of which is an increasing in the cost of paving. To avoid this, the use of reclaimed polymers as modifiers of pavement bitumen has recently become increasingly common. The aim of this work is to study the effect of reclaimed polyethylene and its combination with styrene-butadiene-styrene on the properties of bitumen. To achieve this goal, a comparison of the properties of bitumen modified with reclaimed polyethylene, styrene-butadiene-styrene and a complex of these polymers is made. All mentioned modifiers were mixed with bitumen in the amount of 3%. The modification of bitumen by polymers was provided by mixing in a laboratory mixer equipped with a colloid mill for 1 h at a temperature of 180... 185 °C. For the obtained bituminous binders, standard quality indicators have been determined in accordance with DSTU 9116. According to the obtained data, SBS and polyethylene polymers have different effects on the properties of the original bitumen. An increase in the modified bitumen concentration of the SBS polymer leads to a gradual increase in the softening point temperature, an increase in elasticity, a decrease in the temperature sensitivity of the binder determined by the equivalence temperature and decrease in the binder storage stability. The polyethylene polymer acts as a filler and reduces penetration at 25 °C, reduces ductility at 25 °C and reduces elasticity. The modification by SBS, reclaimed polyethylene and their combinations into bitumen does not affect the breaking point temperature of the binder,*

*but leads to a significant reduction in adhesion. Due to the lower density of reclaimed polyethylene than bitumen, during the storage of the modified binder, its separation is observed. Based on the obtained experimental data, it is proved that reclaimed polyethylene can be used as a component of a complex polymer modifier to improve the properties of pavement bitumen (increased softening point temperature and reduced penetration), but due to the tendency to separation such binder should not be stored without forced mixing.*

*Ключові слова: в'язкий бітум, вторинний полімер, поліетилен, стирол-бутадієн-стирол, пенетрація, температура розм'якшеності, еластичність, зчеплюваність.*

*Keywords: viscous bitumen, reclaimed polymer, polyethylene, styrene-butadiene-styrene, penetration, softening point, elastic recovery, adhesion.*

**Вступ.** В Україні за останні десятиліття спостерігається суттєве збільшення кількості автомобілів. Згідно з [1], у 2021 р. парк легкових автівок та вантажівок в країні досяг кількості 10,5 млн. штук. При цьому інтенсивність зростання кількості автомобілів як в світі, так і в Україні постійно збільшується (у 2010 р. кількість автомобілів у світі перевищила межу в 1 млрд, а межа в 2 млрд. автомобілів буде досягнута вже в 2035 р.) [2]. Для створення комфортного та безпечного руху такої кількості автомобілів в країні повинно бути забезпечено якісне дорожнє покриття.

Асфальтобетон є матеріалом, що найбільш широко використовується для влаштування покриттів автомобільних доріг різних категорій. Згідно з діючими вітчизняними нормативними документами, термін експлуатації асфальтобетонних покриттів до капітального ремонту повинен становити не менше 9 – 12 років, але за рахунок стрімкого підвищення інтенсивності автомобільного руху та збільшення навантажень на покриття від вантажівок, що в свою чергу призводить до збільшення пластичних деформацій та дефектів на дорогах, реальні терміни експлуатації дорожніх покриттів є значно меншими. Оскільки якість асфальтобетону в значній мірі визначається якістю бітумних в'язучих, одним з основних шляхів покращення властивостей та довговічності асфальтобетонних покриттів є направлена модифікація бітумних в'язучих.

Останнім часом найбільш поширеними модифікаторами в'язких дорожніх бітумів є полімери, використання яких дозволяє структурувати в'язучі (підвищити модуль пружності асфальтобетону) та значно розширити їх інтервали пластичності (збільшити температурний діапазон експлуатації покриттів), а також, у випадку використання стирол-бутадієн-стиролу (СБС), надати бітуму такої специфічної властивості, як еластичність (збільшити опір дорожнього покриття динамічним навантаженням) [3, 4]. Поряд із суттєвими перевагами використання полімерів вони мають й недоліки, з яких найбільш вагомим є істотне

зростання вартості влаштування дорожнього покриття. Для запобігання цьому в якості модифікаторів нафтових бітумів в останній час все більшого поширення набуває використання вторинних полімерів.

**Аналіз публікацій.** Історія модифікації бітумів різними добавками бере початок з кінця 19 століття, коли в промисловому масштабі було розпочато застосування асфальтобетону при влаштуванні дорожніх покриттів. Потреба в модифікуванні в'язучих була викликана необхідністю застосування обмеженої номенклатури марок дорожніх бітумів на ділянках доріг із різною вантажонапруженістю та розташованих у різних кліматичних зонах [5]. З 30-х – 40-х років минулого століття в якості модифікаторів бітумів почали використовуватися створені на той час синтетичні полімери (поліакрилонітрил, полістирол, полівінілхлорид, бутадієн-стирольний каучук, поліетилен (ПЕ), неопреновий каучук) [6, 7], а 60-і – 70-і роки ознаменувалися початком використання в дорожній галузі різних країн світу полімерів, розроблених виключно для модифікації дорожніх бітумів (блоксополімери стиrolу та бутадієну – СБР та СБС) [8]. На даний час ринок полімерних модифікаторів представлений широкою номенклатурою речовин, серед яких окремою групою виділяються вторинні полімери. Актуальність застосування цієї групи полімерів зумовлена їх низькою вартістю, що в свою чергу дозволяє знизити собівартість приготування асфальтобетонних сумішей та паралельно цьому – можливість вирішення проблеми їх утилізації [8, 9].

Одним із поширених представників вторинних полімерів є поліетилен (на його частку приходиться 29,4% від загального обсягу виготовлення полімерів у країнах Європи [9]). За рахунок того, що температура розплавлення поліетилену не перевищує технологічних температур приготування асфальтобетонних сумішей (140 – 150°C) він може бути відносно легко суміщеним з бітумом. Згідно з [9], поліетилен може вводиться в бітум в кількості 1 – 10% (зазвичай 3 – 5%), а час суміщення, залежно від швидкості перемішування (120 – 7200 об/хв.), становить від 4 год. до 3 хв.

За даними, наведеними в [10, 11], поліетилен хімічно не взаємодіє з бітумом, а розчиняється в ньому, утворюючи дисперсію в масляному середовищі бітуму (виходячи з цього, на якість модифікації значно впливає склад бітуму, зокрема, вміст масел). При цьому відбувається структурування в'язучого – знижується пенетрація, підвищується температура розм'якшеності та розширюється інтервал пластичності. При зниженні температури бітуму, модифікованого поліетиленом, останній кристалізується у в'язучому, утворюючи нову фазу. Згідно з [10, 12], при концентрації в бітумі менше 5% поліетилен відіграє роль дрібнозернистого наповнювача, при концентраціях від 5% до 10% в бітумі починається утворення кристалізаційно-коагуляційної структури, а при концентрації більше 10% в бітумі утворюється структурний каркас високої щільності.

Згідно даних, наведених Руденською І.М. [12], оптимальними умовами виготовлення бітуму, модифікованого поліетиленом, є: концентрація полімеру 1,5 ... 3,0%, температура змішування – 130 ... 150°C, час змішування – 1,5 год.

Останнім часом значна увага приділяється розробці комплексних полімерних модифікаторів, до складу яких входять різноманітні полімери. У випадку застосування вторинного поліетилену, однією з причин цього є те, що поліетилен у складі в'язучого утворює певну структуру [13], що призводить до неможливості істотно збільшити еластичність бітумного в'язучого. В цьому випадку доцільним є використання в складі комплексного модифікатора полімеру СБС, який забезпечить достатній рівень еластичності модифікованого бітуму.

**Мета і задача дослідження.** Метою виконаної роботи було дослідження впливу вторинного поліетилену та його комбінації зі стирол-бутадієн-стиролом на властивості бітуму. Для досягнення поставленої мети виконано порівняння властивостей бітумів, модифікованих вторинним поліетиленом, стирол-бутадієн-стиролом та комплексом цих полімерів.

**Методи та об'єкти дослідження.** Для проведення дослідження було прийнято вихідний бітум БНД 70/100 виробництва Мозирського нафтопереробного заводу, властивості якого відповідали вимогам ДСТУ 4044 [14]. В якості модифікаторів використовувалися: СБС KRATON D-1101, вторинний поліетилен високого тиску (ПЕ), та промислово виготовлені комплексні полімери «50/50» та «40/60», що складались відповідно з 50% полімеру ПЕ і 50% полімеру СБС у першому випадку та 40% поліетилену і 60% СБС у другому випадку. Зовнішній вигляд полімерів (тверді гранули від білого до світло-коричневого кольору розміром 3 ... 5 мм) наведено на рис. 1.

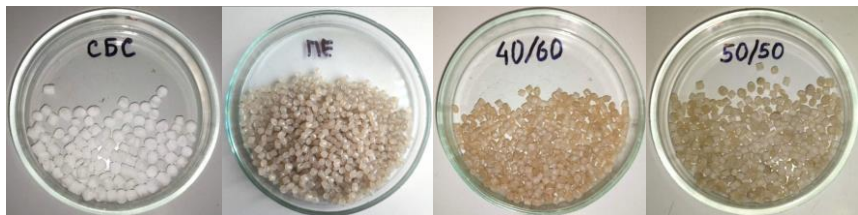


Рис. 1. Зовнішній вигляд полімерів

Приготування бітумів, модифікованих прийнятими в роботі полімерами, здійснювалось згідно з технологічними операціями, наведеними в ДСТУ 9117 [15]. Всі прийняті полімери вводились в бітум в найбільш вживаній на виробництві кількості – 3% (при використанні добавки «50/50» вміст поліетилену та СБС в бітумі становив 1,5%, при

використанні добавки «40/60» вміст поліетилену в бітумі становив 1,2%, а СБС – 1,8%). Температура в'язучих під час приготування складала 180 ... 185°C. Перемішування полімерів з бітумом виконувалось за допомогою лабораторного змішувача, обладнаного колоїдним млином. Час перемішування приймався, виходячи з умови досягнення в'язучим однорідності, та становив 1 годину. Для всіх виготовлених модифікованих в'язучих визначались стандартні показники якості згідно вимог ДСТУ 9116 [16].

**Результати дослідження.** Стандартні показники якості бітумів, модифікованих прийнятими полімерами, наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Властивості бітумних в'язучих

Перелік показників якості	Значення для				
	БНД 70/100	БНД 70/100 + 3 % полімеру			
		СБС	ПЕ	«50/50»	«40/60»
Однорідність	-	Візуально однорідне			
Пенетрація за 25 °С, 0,1 мм	78	61	50	59	61
Температура розм'якшеності, °С	48,2	62,2	58,8	56,7	58,7
Еквіпенетраційна температура (T <sub>800</sub> ), °С	45,0	55,5	53,5	52,5	53
Розтяжність за 25 °С, см	78,1	41,3	12,3	16,4	20,5
Еластичність за 25 °С, %	14,3	80,8	19,9	22,7	42,7
Температура крижкості, °С	-18,5	-19,5	-19,0	-19,5	-18,5
Зчеплюваність з поверхнею скла, %	22,6	11,8	14,3	12,1	12,5
Індекс пенетрації, визначений за T <sub>800</sub>	-1,51	0,59	-0,37	-0,20	0,01
Розшарування при зберіганні:					
різниця температур розм'якшеності, °С	-	37,1	>34,0	>34,3	32
різниця пенетрації за 25 °С, 0,1 мм	-	25	30	32	20
різниця еластичності за 25 °С, %	-	52,4	37,0	35,7	35,4

У відповідності з отриманими даними, полімери СБС та ПЕ надають різний вплив на властивості вихідного бітуму. При збільшенні у бітумному в'язучому концентрації полімеру СБС відбувається:

- поступове зростання температури розм'якшеності – на 8,5°C при 1,5% СБС (у випадку використання добавки «50/50»), на 10,5°C – при 1,8% СБС (у випадку добавки «40/60») та на 14,0°C – при 3% СБС;
- підвищення еластичності – з 14,3% у бітумі до 22,7% – у в'язучому з 1,5% СБС (добавка «50/50»), до 42,7% – при 1,8% СБС (добавка «40/60») та до 80,8% – при 3% СБС;
- зменшення температурної чутливості в'язучого, визначеного за

температурою, що відповідає пенетрації  $800 \times 0,1$  мм ( $T_{800}$ ) (табл. 1, рис. 2) – з мінус 1,51 у вихідного бітуму до мінус 0,20 у бітуму з 1,5% СБС (добавка «50/50»), до 0,01 у бітумі з 1,8% СБС (добавка «40/60») та до 0,59 у бітумі з 3,0% полімеру СБС.

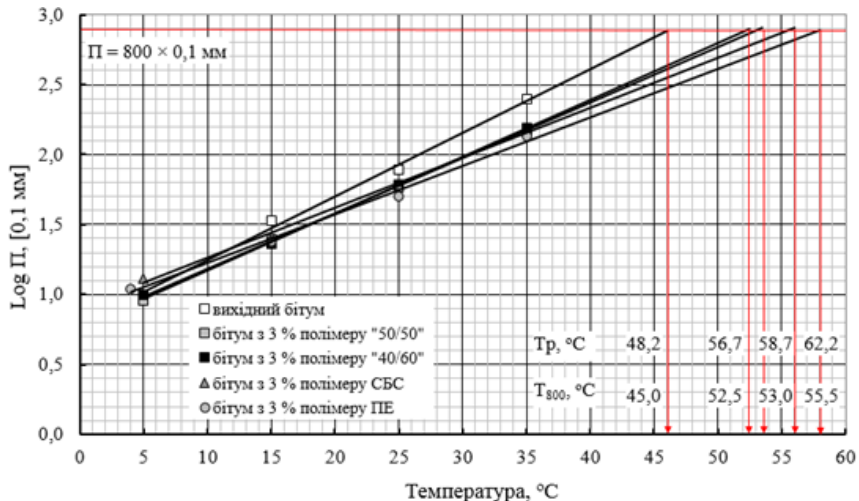


Рис. 2. Вплив полімерів на температурну чутливість в'язучого

В той же час полімер ПЕ відіграє роль наповнювача та призводить до:

- зменшення пенетрації за температури  $25^\circ C$  – з  $78 \times 0,1$  мм у вихідного бітуму до  $61 \times 0,1$  мм у бітумі з 1,2% ПЕ (добавка «40/60»), до  $59 \times 0,1$  мм у бітумі з добавкою «50/50» (1,5% ПЕ у бітумі) та до  $50 \times 0,1$  мм у бітумі з 3,0% ПЕ в бітумі;

- зменшення значень розтяжності, визначеної за температури  $25^\circ C$  до 20,5 см при використанні добавки «40/60» (1,2% ПЕ у бітумі), до 16,4 см при використанні добавки «50/50» (1,5% ПЕ у бітумі) та до 12,3 см при використанні полімеру ПЕ (3,0% ПЕ у бітумі);

- зменшення еластичності в'язучого за температури  $25^\circ C$  – до 42,7% при 1,2% ПЕ у бітумі (добавка «40/60»), до 22,7% при 1,5% ПЕ (добавка «50/50») та до 19,9% при 3,0% полімеру ПЕ.

Всі використані в дослідженні полімери не впливають на температуру крижкості модифікованих бітумних в'язучих, що підтверджується майже незмінністю цього показника (від мінус  $18,5^\circ C$  до мінус  $19,5^\circ C$ ), залишаючись подібним до вихідного бітуму (мінус  $18,5^\circ C$ ).

Модифікування вихідного бітуму прийнятими в роботі полімерними добавками призводить до погіршення адгезійних властивостей в'язучих, незалежно від вмісту того чи іншого полімеру, що підтверджується

зниженням майже вдвічі, відносно вихідного бітуму, значень зчеплюваності в'яжучих із поверхнею скла, яка визначалась згідно з ДСТУ 9169 [17]. Забезпечення мінімально нормованих в ДСТУ 9116 [16] значень зчеплюваності бітумних в'яжучих можливе лише за рахунок додаткового введення в модифіковане в'яжуче адгезійних добавок.

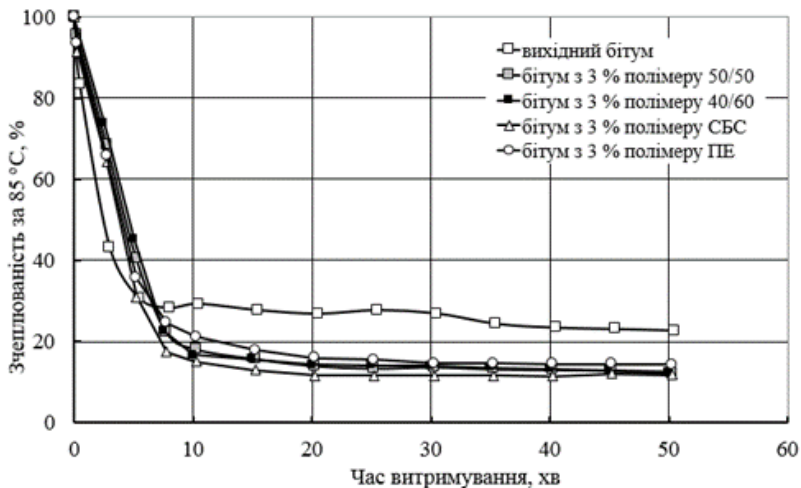


Рис. 3. Залежність зчеплюваності в'яжучих від часу випробування

Одним із важливих показників якості бітумів, модифікованих полімерами, є стабільність при зберіганні за високої температури. Особливо цей показник є важливим у випадку використання вторинного поліетилену, оскільки його щільність, залежно від типу та молекулярної маси полімеру, становить  $0,91 \dots 0,97 \text{ г/см}^3$ , що є значно нижчим, ніж щільність нафтового бітуму ( $\sim 1,00 \text{ г/см}^3$ ). Відповідно, це може призводити до розшарування бітумного в'яжучого.

На основі результатів експериментальної перевірки стабільності в'яжучих підтверджена схильність бітумів, модифікованих прийнятими полімерами, до розшарування під час зберігання (для бітумів, модифікованих добавкою «50/50» та вторинним поліетиленом на поверхні в'яжучого візуально спостерігались згустки полімеру). Отримані з використанням прийнятих полімерних добавок модифіковані в'яжучі недоцільно зберігати на заводі в ємностях без постійного примусового перемішування. Ці в'яжучі доцільно використовувати безпосередньо після приготування.

**Висновки.** На основі отриманих експериментальних даних встановлено, що вторинний поліетилен може використовуватися в якості

складової комплексного полімерного модифікатора для покращення властивостей дорожніх бітумів (підвищення температури розм'якшеності та зниження пенетрації). За рахунок більш низької щільності поліетилену модифіковане бітумне в'язуче є схильним до розшарування, тому зберігання такого в'язучого без примусового перемішування є недоцільним.

### References

1. V Kyeve uroven avtomobylyzatsyy prevysyl 400 avto na 1000 zhytelei. Kohda budet kak v Evrope? URL: <http://autoconsulting.ua/article.php?sid=48496> (data zvernennia: 02.05.2022).
2. Sousanis J. World Vehicle Population Tops 1 Billion Units. URL: <https://www.wardsauto.com/news-analysis/world-vehicle-population-tops-1-billion-units> (data zvernennia: 02.05.2022).
3. Zolotarev V.A. Bytumi, modyfytsirovannye polymeramy y asfaltopolymerbetoni. *Dorozhnaia tekhnika*. 2009. С. 16-23.
4. Modyfytsirovannye bytumnye viazhushchye, spetsyalnye bytumu y bytumu s dobavkamy v dorozhnom stroitelstve. Pod obshchei red. V.A. Zolotareva, V.Y. Bratchuna. Kharkov: Yzd-vo KhNADU, 2003. 229 s.
5. Isacson U., Lu X. Testing and appraisal of polymer modified road bitumens – state of the art. *Materials and Structures*. 1995. № 28(3), P. 139-159.
6. Haldyna, V.D. (2009). Modyfytsirovannye bytumu: uchebnoe posobyе. Omsk: SybADY, 228.
7. Yildirim Y. Polymer modified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 2007. № 21(1), P. 66-72.
8. Brasileiro L., Moreno-Navarro F., Tauste-Martínez R., Matos J., Rubio-Gámez M.D.C. Reclaimed polymers as asphalt binder modifiers for more sustainable roads: A review. *Sustainability*, 2019. № 11(3), P. 646-686.
9. Rozental D.A., Bereznykov, A.V., Kudriavtseva, Y.N. Bytumu. Polucheniye y sposoby modyfykatsyy. L.: LTY. 1979. 80 s.
10. Rozental D.A. Povysheniye kachestva stroytelnykh bytumov. M.: TsNYYЭNeftekhym. 1976. 74 s.
11. Dat L.Ch.M., Protsenko M.Iu. Nyzkomolekuliarnyi polyetylen y eho vlyianye na svoystva dorozhnogo neftianoho bytuma. Yzvestiya vuzov. Ynvestytsyy. Stroitelstvo. Nedvyzhymost, 2018. № 8 (3(26)). S. 105-111.
12. Rudenskaia Y.M., Rudenskiy A.V. Orhanycheskiye viazhushchye dlia dorozhnogo stroitelstva. M.: Transport, 1984. 229 s.
13. Samsonov M.V. Modyfykatsiya svoystv dorozhnykh viazhushchykh materiyalov polymeramy. dys. ... kand. tekhn. nauk. 2015. 130 s.
14. DSTU 4044:2019. Bitumu naftovi dorozhni v'yazki. Texnichni umovy. [Chynnyj vid 2020-05-01]. Vyd. ofits. Kyiv: Derzhstandart Ukrainy, 2019. 15 s.
15. DSTU 9117:2021. Bitum ta bitumni viazhuchi. Nastanova shchodo vyrobnytstva ta zastosuvannia dorozhnykh bitumiv, modyfikovanykh polimeramy. [Chynnyi vid 2022-01-03]. Vyd. ofits. Kyiv: UkrNDNTs, 2021. 14 s.
16. DSTU 9116:2021. Bitum ta bitumni viazhuchi. Bitumu dorozhni, modyfikovani polimeramy. Tekhnichni umovy. [Chynnyi vid 2022-01-03]. Vyd. ofits. Kyiv: UkrNDNTs, 2021. 15 s.



17. DSTU 9169:2021. Bitum ta bitumni viazhuchi. Vyznachennia zchepliuvanosti z mineralnym materialom. [Chynnyi vid 2022-01-08]. Vyd. ofits. Kyiv: UkrNDNTs, 2021. 12 s.

**Список використаної літератури**

1. В Киеве уровень автомобилизации превысил 400 авто на 1000 жителей. Когда будет как в Европе? URL: <http://autoconsulting.ua/article.php?sid=48496> (дата звернення: 02.05.2022).

2. Sousanis J. World Vehicle Population Tops 1 Billion Units. URL: <https://www.wardsauto.com/news-analysis/world-vehicle-population-tops-1-billion-units> (дата звернення: 02.05.2022).

3. Золотарев В.А. Битумы, модифицированные полимерами и асфальтополимербетоны. Дорожная техника. 2009. С. 16-23.

4. Модифицированные битумные вяжущие, специальные битумы и битумы с добавками в дорожном строительстве. Под общей ред. В.А. Золотарева, В.И. Братчуна. Харьков: Изд-во ХНАДУ, 2003. 229 с.

5. Isacson U., Lu X. Testing and appraisal of polymer modified road bitumens – state of the art. Materials and Structures. 1995. № 28(3), P. 139-159.

6. Галдина, В.Д. (2009). Модифицированные битумы: учебное пособие. Омск: СибАДИ, 228.

7. Yildirim Y. Polymer modified asphalt binders. Construction and Building Materials, 2007. № 21(1), P. 66-72.

8. Brasileiro L., Moreno-Navarro F., Tauste-Martínez R., Matos J., Rubio-Gámez M.D.C. Reclaimed polymers as asphalt binder modifiers for more sustainable roads: A review. Sustainability, 2019. № 11(3), P. 646-686.

9. Розенталь Д.А., Березников, А.В., Кудрявцева, И.Н. Битумы. Получение и способы модификации. Л.: ЛТИ. 1979. 80 с.

10. Розенталь Д.А. Повышение качества строительных битумов. М.: ЦНИИНефтехим. 1976. 74 с.

11. Дат Л.Ч.М., Проценко М.Ю. Низкомолекулярный полиэтилен и его влияние на свойства дорожного нефтяного битума. Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость, 2018. № 8(3 (26)). С. 105-111.

12. Руденская И.М., Руденский А.В. Органические вяжущие для дорожного строительства. М.: Транспорт, 1984. 229 с.

13. Самсонов М.В. Модификация свойств дорожных вяжущих материалов полимерами. дис. ... канд. техн. наук. 2015. 130 с.

14. ДСТУ 4044:2019. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови. [Чинний від 2020-05-01]. Вид. офіц. Київ: Держстандарт України, 2019. 15 с.

15. ДСТУ 9117:2021. Бітум та бітумні в'язучі. Настанова щодо виробництва та застосування дорожніх бітумів, модифікованих полімерами. [Чинний від 2022-01-03]. Вид. офіц. Київ: УкрНДНЦ, 2021. 14 с.

16. ДСТУ 9116:2021. Бітум та бітумні в'язучі. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови. [Чинний від 2022-01-03]. Вид. офіц. Київ: УкрНДНЦ, 2021. 15 с.

17. ДСТУ 9169:2021. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення зчеплюваності з мінеральним матеріалом. [Чинний від 2022-01-08]. Вид. офіц. Київ: УкрНДНЦ, 2021. 12 с.