



<https://doi.org/10.15407/polymerj.43.03.149>
УДК 666.964.34: 678.073:678.046

В.В. ТРАЧЕВСЬКИЙ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: meches49@ukr.nett
ORCID: 0000-0002-3916-9116

К.О. ІВАНЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: k_ivanenko@i.ua
ORCID: 0000-0002-5637-9633

О.М. ФАЙНЛЕЙБ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
e-mail: fainleib@i.ua
ORCID: 0000-0001-8658-4219

МОДИФІКУВАННЯ БІТУМНИХ В'ЯЖУЧИХ ДЛЯ АСФАЛЬТОБЕТОННИХ ПОКРИТТІВ

В огляді проаналізовано сучасні дослідження з розробки рецептур і технології виготовлення композитів на основі бітумних в'язучих для створення покращених асфальтобетонів. Розглянуто способи модифікації бітумів полімерними добавками, хімічними стабілізаторами, відходами промисловості (вторинними полімерами, гумовою крихтою з перероблених використаних шин, золою виносу тощо), нанодисперсними добавками та вуглецевими наноматеріалами для надання їм необхідних наперед заданих властивостей. Проаналізовано позитивні та негативні аспекти використання різних модифікаторів. Показана ефективність модифікації бітумних в'язучих вторинними полімерними матеріалами і нано(ультра)дисперсними наповнювачами, що дає змогу створювати композити на основі бітумних в'язучих для асфальтобетонних покриттів з високими експлуатаційними характеристиками. Проаналізовано оптимальний вміст добавок до бітумного в'язучого: кількість термопластичних полімерів і термоеластопластів у межах 3–10 % мас., термореактивних полімерів понад 10 % мас., еластомерів до 15 % мас. і нанорозмірних добавок – нанооксидів ≥ 5 % мас., наноглин ~ 3 % мас., вуглецевих нанотрубок, графену менше 1,2 % мас. Розглянуто модифікацію бітуму вторинними полімерами та часткове заміщення дорожніх полімерних модифікаторів дешевішими полімерними відходами, композитними модифікаторами, а саме вторинним полімером у суміші з гумовою крихтою та/або золою виносу. Це дає можливість розв'язати екологічні проблеми (утилізація відходів), зменшити вартість асфальтобетону. Для прогнозування властивостей модифікованого асфальтобетону важливі базові характеристики вихідного бітуму, які можуть істотно відрізнятися, тип модифікатора (комбінації модифікаторів), його хімічна природа, ефективність його диспергування у бітумі. Різний хімічний склад вихідного бітуму та його фізико-хімічні властивості, ймовірно, визначальні при наданні асфальтобетону високо- та низькотемпературних властивостей. Модифікація бітумного в'язучого відходами полімерів і нанонаповнювачами в першу чергу уможливує покращення таких важливих експлуатаційних характеристик бітуму і асфальтобетону як температура розм'якшення, penetрація, індекс penetрації, дуктильність, в'язкість, вологостійкість, комплексний модуль зсуву, параметр глибини колії, опір до розтріскування тощо.

Ключові слова: бітумні в'язучі асфальтобетону, полімерні модифікатори, полімерні відходи і зола виносу, вуглецеві нанотрубки, фізико-механічні властивості.

Цитування: Трачевський В.В., Іваненко К.О., Файнлейб О.М. Модифікування бітумних в'язучих для асфальтобетонних покриттів. *Полімерний журнал*. 2021. 43, № 3. С. 149—171. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.03.149>

Вступ

Невпинно зростаючі обсяги пасажирських і вантажних перевезень негативно впливають на стан покриття автомобільних доріг. Отже, виникає завдання підвищення надійності верхніх шарів дорожнього покриття (асфальтобетону) і покращення його якості.

Структуруювальним компонентом асфальтобетонної суміші є бітумне в'язуче, яке значною мірою визначає експлуатаційні властивості кінцевого продукту – асфальтобетону. Основне призначення нафтового дорожнього бітуму – зв'язування наповнювача асфальтобетонної суміші в єдине ціле для забезпечення високих технологічних та експлуатаційних характеристик дорожніх покриттів за умов дії автотранспорту та кліматичних факторів. Довговічність дорожніх асфальтобетонних покриттів безпосередньо пов'язана з якістю матеріалів, що використовуються, і, в першу чергу, бітумного в'язучого як основного компонента. Однією з головних причин передчасного руйнування асфальтобетонних покриттів є низька якість використаних дорожніх бітумів: погана адгезія бітумного в'язучого до мінеральних наповнювачів (особливо кислих порід), низька термоокиснювальна стабільність, високий вміст парафінових вуглеводнів, відносно малий діапазон еластичності, схильність бітумних в'язучих до крихкості за низьких температур і зростаючої інтенсивності транспортного навантаження.

Тому актуальним завданням є покращення якості і подовження терміну служби дорожнього покриття шляхом розробки складу та впровадження сучасних технологій його виготовлення, що забезпечить надійну експлуатацію бітумного в'язучого для дорожніх покриттів і перехід до європейських стандартів якості [1–5].

Бітумне в'язуче асфальтобетону

Зазвичай, бітумне в'язуче отримують при переробці сирої нафти, тому його кінцеві властивості залежать від походження та процесів переробки сирої нафти. Бітумне в'язуче можна охарактеризувати як термопластичний, в'язко-еластичний матеріал, тверда речовина за низьких температур (нижче 25 °С) і як

рідина за вищих температур (зазвичай вище 60 °С), що дає змогу проводити його змішування з заповнювачами [6, 7].

Під час експлуатації асфальтове покриття повинно витримувати широкий спектр кліматичних умов і транспортних навантажень. Крім того, бітум чутливий до старіння і його властивості погіршуються протягом терміну служби. З часом бітум стає жорсткішим і крихким, що впливає на експлуатаційні характеристики асфальтобетонної суміші загалом [8–10].

Відомо, що одним з ефективних способів підвищення якості нафтових дорожніх бітумів і, відповідно, асфальтобетонів на їх основі, є введення до їхнього складу різних модифікуючих полімерних добавок, які забезпечують необхідні фізико-механічні характеристики, підвищену тепло- і водостійкість і, отже, тривалий термін експлуатації без погіршення якості [11–29].

Модифікація бітумних в'язучих полімерними добавками

Підвищена стійкість асфальтобетонних покриттів із полімербітумними в'язучими (ПБВ) до пластичних деформацій і тріщиноутворення зумовила широке застосування цього виду модифікованого в'язучого в дорожньо-будівельних галузях багатьох Європейських країн. У дорожній галузі України для модифікації бітумів переважно використовуються термоеластоласти, наприклад, кополімер стирол-бутадієн-стирол (SBS), що пов'язано з їхньою здатністю не тільки підвищувати показники міцності, а й надавати ПБВ еластичності, характерної для полімерів, причому за відносно невисокого їх вмісту (від 3 до 5 % від маси бітуму) [21, 22].

Ефективність модифікування бітумних в'язучих полімерними добавками залежить від морфології утворюваних у них структур. Вважається, що в таких системах полімер, за певного вмісту, утворює просторові структурні каркаси, які відповідають за деформаційні характеристики композитів. Таке твердження добре узгоджується з сучасними теоріями про процеси структуроутворення в розчинах полімерів [23–26].

Для модифікації бітумного в'язучого полімерною добавкою необхідною умовою є суміс-

ність компонентів, тобто здатність полімеру набухати або розчинятися в дисперсійному середовищі бітуму.

Існує два основних способи модифікації бітумного в'язучого полімерними добавками: полімерний модифікатор змішують з бітумом за $T \approx 160$ °С у змішувачі з використанням високошвидкісної мішалки ("сухий" спосіб); розчин полімерного модифікатора (у різних вуглеводневих розчинниках) вводять у нагрітий бітум ("мокрый" спосіб).

Роботи, присвячені модифікації бітумних в'язучих полімерними добавками, мають переважно емпіричний характер. Теорія сумісності полімерів із бітумами ще не створена. Тим часом, знання особливостей будови бітумів і полімерів у поєднанні з накопиченими емпіричними даними вже дає можливість скласти загальне уявлення про процеси, що відбуваються при їх змішуванні, і пояснити відповідно до цих уявлень зміни властивостей ПБВ.

З технічного погляду для створення композиційних матеріалів на основі бітуму з заданими властивостями можна застосовувати лише ті полімерні добавки, які відповідають таким вимогам [17, 27–29]:

- не руйнуються за температури приготування асфальтобетонної суміші;
- сумісні з бітумом при змішуванні на стандартному обладнанні за температури, звичайної для приготування асфальтобетонних сумішей;
- підвищують стійкість бітуму до деформаційних навантажень за високих температур, не збільшуючи його в'язкість за температур змішування та укладання і знижують його крихкість за низьких температур;
- зберігають стабільні властивості під час транспортування, зберігання, обробки та експлуатації дорожнього покриття;
- екологічно безпечні й економічно доцільні.

Проте задовольнити одночасно всі вимоги не може жоден із відомих полімерних модифікаторів. Отже, завдання підбору складу полімерних модифікаторів для бітумних в'язучих і отримання однорідних, довговічних асфальтобетонів на їх основі залишається актуальним.

За своєю дією полімерні модифікатори розподіляються на адгезійні, пластифікувальні, структурувальні та складні багатокомпонентні.

Адгезійні добавки значно покращують адгезію бітумного в'язучого до щебених матеріалів, забезпечують високу водостійкість асфальтобетону та запобігають пошкодженню дорожнього покриття. Адгезійні добавки також підвищують стабільність фізико-механічних характеристик бітуму й уповільнюють процеси старіння [8, 9].

Пластифікувальні добавки надають модифікованому бітуму необхідну рухливість, що забезпечує заповнюваність пустот, завдяки чому він витримує деформаційне навантаження та перепади температур [10–12].

Структурувальні добавки можуть утворювати фізичні або хімічні зв'язки з бітумним в'язучим і тим самим забезпечувати необхідну міцність покриття дорожнього полотна [13].

Складні добавки широко використовуються в дорожньому будівництві. Вони значно покращують реологічні властивості модифікованого бітуму та його адгезію до поверхні мінеральних наповнювачів [14–17].

Полімерні добавки для поліпшення якості дорожнього полотна вводяться окремо в бітумне в'язуче або безпосередньо в асфальтобетонні суміші у процесі їх виготовлення.

Полімерні сполуки, що використовуються як модифікатори, можна віднести до однієї з груп [15–29]:

- термопластичні полімери – поліетилен, поліпропілен, полістирол, поліізобутилен, атактичний поліпропілен, полівінілхлорид, термопласти Elvaloy-4170 (кополімер етилену з бутилакрилатом і гліцидилметакрилатом), поліетиленвінілацетат (EVA);
- термоеластоласти – блок-кополімер бутадієну та стиролу типу SBS;
- еластомери – натуральний та синтетичний каучук, гумова крихта;
- терморективні полімери – епоксидні, фурфурол- і фенолформальдегідні, карбамідні смоли, силіконові полімери та ін.

За обсягами використання полімери можна розмістити в такий ряд: термопластичні еластомери типу SBS; термопласти EVA, поліізобутилен, поліпропілен, різноманітні блок-кополімери; полімерні латекси та полімери акрилатного типу [19].

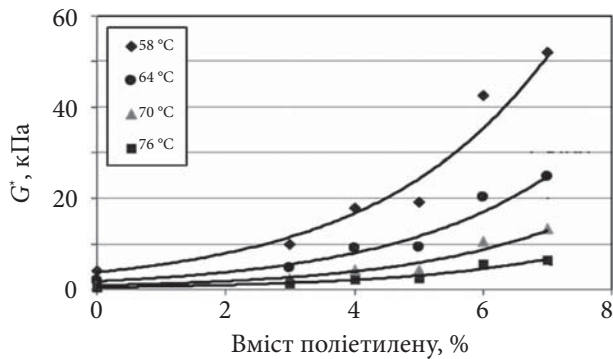


Рис. 1. Значення комплексного модуля зсуву (G') за різного вмісту PE у бітумному в'язучому за різних температур [21]

Термопластичні полімери (поліолефіни). До поліолефінів належать: поліетилен (PE), поліпропілен (PP), поліетиленвінілацетат (EVA) та полівінілхлорид (PVC). Поліетилен використовують у трьох формах: поліетилен низької густини (LDPE), найпоширеніший поліетилен високої густини (HDPE) та лінійний поліетилен низької густини (LLDPE). Додавання поліолефінових полімерів, зазвичай, підвищує жорсткість бітумного в'язучого та його стійкість до динамічних навантажень, розширює температурний інтервал експлуатації, тому термопластичні полімери важливі у модифікації бітумних в'язучих [15, 20–28].

К.А. Ghuzlan і співавтори [21] вивчали властивості бітумного в'язучого асфальтобетону, модифікованого 3, 4, 5, 6 і 7 % PE від об'єму асфальтового в'язучого. Було встановлено, що при збільшенні вмісту PE зростає значення комплексного модуля зсуву (G') (рис. 1). Найбільше значення G' отримано за 7 %-ого вмісту PE. Значення G' для модифікованого PE бітумного в'язучого завжди було вищим, ніж значення G' для вихідного (немодифікованого) в'язучого. Це свідчить про те, що жорсткість PE-модифікованого бітумного в'язучого підвищується, і, отже, зростає стійкість до руйнування.

Значення кута зсуву фаз (δ) зменшується із додаванням PE до бітумного в'язучого (рис. 2), що вказує на покращення його пластичних властивостей, і асфальтобетоне покриття зможе відновлювати свою початкову форму після навантаження. Тобто, стійкість до руйнування асфальтобетонного покриття з модифікованим

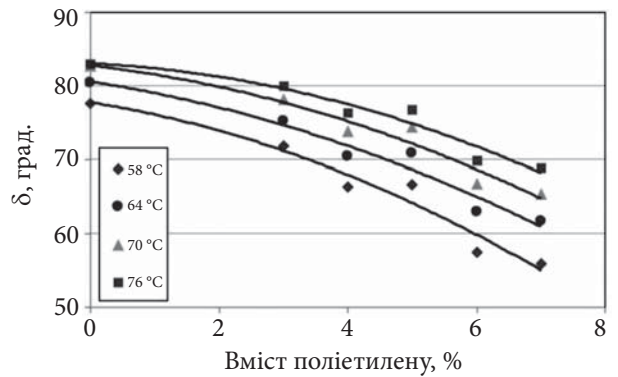


Рис. 2. Значення кута зсуву фаз (δ) за різного вмісту PE у бітумному в'язучому за різних температур [21]

полімербітумним в'язучим буде значно покращена.

Результати досліджень [28] також показали, що термін служби сумішей із вмістом HDPE вищий, ніж у контрольних сумішей. Модифіковані HDPE суміші забезпечують кращу стійкість до руйнування завдяки своїй більшій жорсткості. Крім того, розширення температурного інтервалу працездатності суміші зі збільшенням вмісту HDPE посилює стійкість до постійних деформацій зразків ПБВ. Результати лабораторних випробувань показали, що HDPE підвищує адгезію між бітумним в'язучим і заповнювачем, що теж впливає на довговічність покриття та стабільність його експлуатаційних характеристик за складних кліматичних умов.

Модифіковані PE асфальтобетонні суміші характеризуються покращеними експлуатаційними характеристиками у порівнянні зі звичайними сумішами. Але неполярна природа його макромолекул спричиняє проблеми сумісності з бітумом, що обмежує взаємодію з бітумним в'язучим. Для усунення цих проблем бажано використовувати інші види полімерних модифікаторів.

Термоеластоласти. Термоеластоласти можуть протистояти постійним деформаціям при розтягуванні і пружно відновлюватися після зняття навантаження [29–35]. Найпоширеніші термоеластоласти – це стирольні блок-кополімери: стирол-бутадієн-стирол (SBS), стирол-ізопрен-стирол (SIS), стирол-етилен/бутилен-стирол (SEBS). Структура термоеластоласту, зазвичай, лінійна і характеризується

слабким міжланцюговим зв'язком. Однак розгалужені кополімери SBS широко використовуються для модифікації бітуму. У роботах [33, 34] зазначено, що радіальна структура забезпечує вищу стійкість системи та кращий перерозподіл еластичних і в'язких компонентів бітуму. Вміст полімерного модифікатора у ПБВ може досягати 3–10 % мас. Термоеластоласти, порівняно з термопластами, характеризуються вищою еластичністю, за визначенням вони поєднують міцність термопластів та еластичність еластомерів.

Стирольні блок-кополімери типу SBS в основному використовуються для модифікації бітуму завдяки їх здатності підвищувати міцність бітуму та забезпечувати еластичність полімербітумних композицій, у тому числі за низьких температур. Термоеластоласти зберігають здатність до високоеластичних деформацій у діапазоні температур від -80 до +80 °С. Температура руйнування термопластичних еластомерів становить 190–210 °С. Блок-кополімери бутадієну та стиролу типу SBS добре змішуються з бітумним в'язучим, оскільки полістирол і полібутадієн набрякають у парафіннафтонових та ароматичних вуглеводнях бітумного в'язучого, частково розчиняючись у них, за температури 150 °С.

Так, у роботі [29] встановлено, що реологічні властивості дорожніх бітумів поліпшуються при модифікації його полімером SBS. Механізм модифікування бітумного в'язучого полімером SBS складається з набухання полімеру за рахунок поглинання легких фракцій базового бітуму і утворення високоеластичної сітки всередині модифікованого в'язучого. Природа сітки та її вплив на модифікацію залежать від походження базового бітуму, природи і вмісту полімеру та сумісності бітуму з полімером. Модифікація бітумного в'язучого термоеластоластом SBS підвищує комплексний модуль пружності та покращує пластичні властивості бітуму, особливо за високих температур.

Вплив старіння на експлуатаційні властивості бітумного в'язучого, модифікованого SBS, вивчали у роботі [33]. Введення 5 % мас. SBS у бітум забезпечувало посилення термічної стабільності бітуму, температура початку деструкції зістарених зразків підвищувалася до 85 °С.

Отже, модифікація бітуму такими полімерними добавками, як термоеластоласти типу SBS дає змогу поліпшити властивості бітумного в'язучого та підсилити міцність асфальтобетону. Ці добавки підвищують адгезійну міцність і термостійкість бітуму, надають йому еластичності, покращують його поведінку за низьких температур.

Основний недолік термоеластоластів – погана дисперсія в бітумному в'язучому, тому необхідні спеціальні заходи для отримання однорідного модифікованого бітуму (плавлення, спеціальні розчинники тощо). До того ж, відбувається поділ фаз між полімером і бітумом у рідкому стані, особливо під час зберігання, для подолання якого потрібні складні пристрої, що можуть підтримувати високі температури та постійне змішування ПБВ.

Термореактивні полімери. Термореактивні полімери – це полімери, які тверднуть при нагріванні або введенні затверджувача. До затвердження молекули термореактивних полімерів мають лінійну структуру, таку саму, як у молекул термопластів, але розмір їх молекул значно менший. Молекули термореактивних полімерів хімічно активні. Вони містять або подвійні (ненасичені) зв'язки, або хімічно активні функціональні групи. Тому за певних умов (при нагріванні, опроміненні або додаванні затверджувачів) такі молекули реагують між собою і утворюють суцільнозшити структуру. Епоксидні, фенолформальдегідні, карбамідні, поліефірні, силіконові та інші смоли належать до термореактивних полімерів [36–38]. Асфальтобетонні суміші, які виробляються з бітумного в'язучого, модифікованого термореактивними полімерами, мають чудову адгезію із заповнювачами і стійкість до пластичних деформацій, відмінну характеристику втоми та високий модуль жорсткості.

Проте застосування термореактивних полімерів для модифікації полімербітумних в'язучих асфальтобетону має ряд недоліків [38]:

- при введенні затверджувача технологічні властивості ПБВ погіршуються;
- жорсткість ПБВ підвищується за низьких температур;
- використання спеціальних затверджувачів ускладнює систему і підвищує її вартість;
- ефективність термореактивних полімерів проявляється, зазвичай, за їх великого вмісту в бітумі – понад 10 мас. %.

Еластомери – натуральний та синтетичний каучук, гумова крихта. До цього типу модифікаторів належать каучуки та гумові полімери. Каучук надає гнучкість полімербітумним композиціям, яка характерна для натуральних каучуків, у широкому діапазоні температур, незважаючи на відсутність пластичних властивостей у бітуму. Тобто, ця добавка в бітумному в'язучому покращує еластичність за низьких температур, термо- і тріщиностійкість, міцність, стійкість до деформацій, водо- і морозостійкість, довговічність і стійкість до старіння. Сьогодні для модифікації бітумних в'язучих, зазвичай, використовуються деякі синтетичні каучуки, а саме: бутадієн-стирольний каучук (SBR), поліізопрен та полібутадієн, поліхлоропрен та гумова крихта, отримана від відпрацьованих шин [39–46]. Каучук вводять у бітумне в'язуче прямим плавленням або за наявності розчинника.

На сьогодні багато досліджень виявили такі основні фактори, які можуть впливати на фізико-механічні властивості модифікованих бітумних в'язучих: вміст каучуку [39–41], його хімічна структура [42, 43], властивості поверхні частинок [44], спосіб виробництва суміші (сухий або мокрий) та температура [45, 46]. Серед вищезазначених факторів, мабуть, найважливіший оптимальний вміст гуми у бітумному в'язучому. Це підтверджується роботами [39–41], в яких порівнювали механічні властивості бітумного в'язучого за різного вмісту каучуку. Крім того, автори [39–46] дійшли висновку, що низький вміст каучуку (близько 4 % від маси бітумного в'язучого), не має істотного впливу на експлуатаційні показники та механічні властивості бітуму, тоді як вміст каучуку в бітумі понад 20 % мас. визнано непридатним.

Хімічні стабілізатори полімербітумних в'язучих. Систематичні дослідження фізико-механічних та експлуатаційних властивостей показали, що модифікація полімерами покращує деякі властивості бітуму, а саме: еластичне відновлення, стійкість до розтріскування за низьких температур і опір руйнуванню за високих температур. Але були виявлені деякі недоліки, такі як термічна нестабільність і проблеми розділення фаз полімербітумного в'язучого. Перші спроби подолання недоліків полімербітумного в'язучого були здійснені

на початку 1990-х років, коли автори [47–49] стверджували, що полімербітумне в'язуче можна стабілізувати, додаючи поліфосфорну кислоту. Вони вважали, що поліфосфорна кислота допоможе поліпшити стабільність зберігання модифікованих поліпропіленом бітумів, і показали, що стабільність модифікованих полімером бітумів залежить від відмінності не тільки густини і в'язкості бітуму та полімеру, а й від структури бітуму.

Хімічна модифікація – ще один спосіб покращення властивостей бітумного в'язучого, за якого використовують хімічний агент як добавку для модифікації чистого бітуму. На сьогодні для модифікації запропоновано такі речовини як: металоорганічні сполуки [50, 51], сірку [52, 53], поліфосфорну кислоту [54, 55], ангідриди карбонових кислот [56, 57], силани [58], модифікований наноккомпозитом бітум [59, 60] і реакційноздатні полімери [61–64]. Однак, лише деякі сполуки були використані на практиці. Сірка, поліфосфорна кислота, реакційноздатні полімери, ангідрид малеїнової кислоти – найпоширеніші хімічні агенти для модифікування бітумного в'язучого асфальтобетону.

Хоча модифікація бітумних в'язучих полімерними добавками найпоширеніший метод, проте висока вартість полімерних добавок обмежує їх застосування, що робить використання відходів промисловості (гумова крихта, вторинні полімери, зола виносу тощо) цікавою альтернативою як для зниження вартості вихідного продукту, так і для подовження терміну служби дорожніх покриттів, покращення їхніх експлуатаційних показників, а також вирішення деяких екологічних проблем.

Модифікація бітумних в'язучих відходами промисловості

Поширена проблема сьогодення – переробка використаних матеріалів (відходів). Для її вирішення були апробовані та застосовані технології переробки асфальтобетонних матеріалів із використанням відходів і побічних продуктів у дорожніх покриттях.

Аналіз літературних джерел показав [65–72], що застосування полімерних відходів як модифікаторів бітуму дало змогу підвищити його фізико-механічні властивості, поліпшити адгезію з мінеральними компонентами,

підвищити міцність, деформаційну, морозо- і водостійкість.

Введення полімерних відходів у асфальтобетони – це спосіб повторного використання полімерів, зменшення кількості відходів, розміщених на звалищах, зменшення потреби в нових матеріалах і збереження природних ресурсів. Однак, роботи з використання полімерних відходів як добавок в Україні майже не проводилися. Тому дослідження в області поліпшення фізико-механічних властивостей дорожнього бітуму з використання відходів полімерів на сьогодні актуальні.

Автори [66–68] вказали п'ять важливих моментів у дослідженнях із використання полімерних відходів: захист навколишнього середовища; мінімізація відходів; покращення довговічності доріг; ресурси/енергозбереження; економічні показники.

Ці дослідження стосуються розробки добавок для модифікування бітумних в'язучих із відходів полімерів термопластичного та еластомерного типу з метою їх утилізації і подовження ресурсу дорожнього покриття, для чого

відбирали зразки побутових, промислових і медичних полімерних відходів. Таке використання відходів екологічне, крім того дає змогу зменшити вартість бітуму, оскільки нафтопродукти дороги.

Ще один перспективний спосіб вирішення проблеми – часткова заміна дорогих полімерних модифікаторів дешевшими полімерними відходами. Так, додавання відходів поліетилену підвищує в'язкість, когезійну міцність і термостійкість бітуму, модифікованого SBS. Проведені дослідження дали змогу встановити ефективні комбінації на основі вторинного поліетилену, SBS і бітумного в'язучого, що забезпечило значне зниження вмісту дорогого спеціального полімерного модифікатора в бітумі [69, 70]. Співвідношення компонентів у полімерному модифікаторі було таке: вторинний PE – від 50 до 65 %, SBS – від 30 до 50 %, пластифікатор (промислові оливи, масляні екстракти тощо) до 10 %. Раціональний вміст такої полімерної добавки був від 3 до 4 % від маси бітумного в'язучого. Як вторинний поліетилен використовували полімерну плівку, отриману

Таблиця 1. Результати стандартних випробувань модифікованих бітумних в'язучих

Бітум	Температура розм'якшення, °C	Пенетрація, мм	Еластичність, %	В'язкість, Па·с		
				130 °C	150 °C	180 °C
Базовий бітум	52,2	45,9	9	0,8	0,3	0,1
Styrelf*	65,5	37,2	21	3,1	1,1	0,3
EVA порошок	66,4	26,4	30	3,8	1,3	0,4
EVA гранульований	66,8	26,1	30	3,8	1,3	0,4
EVA R гранульований	65,2	26,0	23	3,8	1,3	0,4
SBS порошок	82,1	28,1	36	5,4	1,4	0,8
SBS гранульований (фільтрований)	59,2	31,5	17	2,0	0,8	0,2
HDPE порошок	61,9	25,0	4	3,1	1,1	0,4
HDPE гранульований	71,1	26,6	11	3,3	1,3	0,4
LDPE порошок	55,9	30,6	4	3,5	1,5	0,5
LDPE гранульований	59,5	30,7	12	2,9	1,1	0,4
ABS порошок	61,8	37,4	6	1,1	0,4	0,1
ABS гранульований (фільтрований)	52,3	39,6	8	0,9	0,3	0,1
Tire Rubber порошок	57,2	30,5	19	1,4	0,5	0,1
Tire Rubber гранульований (фільтрований)	55,1	32,1	13	1,0	0,4	0,1

*G-Way Styrelf- бітум, модифікований полімером, французького концерну «Тоталь»

при переробці плівки з теплиць, пакувального матеріалу тощо. Таким способом було розроблено рецептуру полімербітумного в'язучого на основі відносно дешевого та ефективного полімерного модифікатора.

У роботі [71] досліджували нафтовий дорожній бітум марки БНД 70/100, модифікований полімерними відходами. Вивчали такі показники дорожнього бітуму як penetрація, розтяжність (дуктильність), температури крихкості та розм'якшення. Автори показали, що після модифікування фізико-механічні властивості бітуму покращуються: скорочується глибина проникнення голки (пенетрація), зменшується розтяжність, підвищується температура розм'якшення. Вивчали також вплив полімерів на структуру бітумів, ефект їх дії у композиції. Довели, що застосування вторинного поліетилену як модифікатора дає змогу переробити запаси вторинної полімерної сировини, поліпшуючи якість полімербітумного в'язучого й екологію.

Роботи [65–72] присвячені оцінюванню можливості модифікації бітуму різними полімерними відходами, а саме поліетиленовими (HDPE, LDPE), EVA, акрилонітрил-бутадієнстирольними (ABS) і гумовою крихтою з метою поліпшення властивостей отримуваних в'язучих для використання в вискоєфективних асфальтових сумішах. Характеристики модифікованих бітумних в'язучих із вторинними полімерами порівнювали з характеристиками звичайного бітуму і комерційного модифікованого бітумного в'язучого (G-Way Styrelf) (табл. 1).

Отримані експериментальні характеристики бітумів [72], модифікованих 5 % мас. кожного із досліджуваних полімерів, показали можливість отримання бітумів із подібними або навіть кращими властивостями, ніж у комерційного модифікованого бітуму. При проведенні досліджень було відзначено, що:

- SBS, HDPE та EVA – найефективніші для підвищення температури розм'якшення модифікованого бітумного в'язучого;

- HDPE та EVA – мають більший вплив на значення коефіцієнта penetрації та деформаційної пластичності бітумного в'язучого;

- SBS, EVA та гумова крихта – ефективні щодо деформаційної стійкості (еластичне відновлення після деформації);

- всі модифіковані бітуми, за винятком тих, що модифіковані ABS і гумовою крихтою, досягають належної в'язкості для отримання асфальтобетонних сумішей за температури близько або вище 180 °С, у т.ч. комерційний бітум;

- HDPE, LDPE та EVA добре змішуються з бітумним в'язучим, тоді як SBS, ABS і гуму важко розплавити у бітумі (їх слід розмелювати, щоб оптимізувати їх ефективність).

Накопичення відходів автомобільних шин – це велика світова проблема. Застосування гумової крихти для модифікування бітумного в'язучого розглядається як ефективно вирішення утилізації автошин і подовження ресурсу покриттів автомобільних шляхів [73–75].

У роботах [44, 65, 73, 74] подані результати модифікування бітумного в'язучого використанням гумової крихти. Переваги використання такого бітуму полягають у покращенні фізико-механічних характеристик, підвищенні стійкості до деформацій за вищих температур експлуатації дорожнього покриття (країни з жарким кліматом), стійкості до старіння та поліпшенні адгезії між заповнювачем і бітумним в'язучим.

Згідно з опублікованими даними [44], гумова крихта – перспективний модифікатор для асфальтобетонів. Авторами встановлено, що її додавання до в'язучого дає змогу збільшити оптимальний вміст бітуму з 5,1 (без гуми) до 5,5 % мас., що покращило загальні характеристики асфальту і привело до зростання опору пластичній деформації і довговічності. Основні переваги гумової крихти – це низька вартість і можливість отримувати її шляхом переробки зношених автомобільних шин, які доступні у великих кількостях, та інших відходів гумових виробів. Незважаючи на очевидні переваги перед іншими модифікаторами, її використання в дорожньому будівництві обмежене технологічними труднощами, що виникають при її змішуванні з бітумним в'язучим [44, 65].

Фазова структура гумобітумних композицій складається з матриці бітуму і диспергованих частинок гумової крихти. При використанні гумової крихти з реактивованою поверхнею (частково девулканізована гума), яка містить ненасичені зв'язки, вона може вступати у хімічні реакції з компонентами бітуму з формуванням гетерогенної армованої просторової

структури бітумного в'язучого в асфальтобетонній композиції. У такій структурі гума створює гнучкий полімерний каркас у всьому об'ємі матеріалу. Ця сітка рідкозшита, тому зберігаються пластичні властивості бітуму, компоненти якого вбудовані в сітку, таким чином фаза бітуму ніби укладена в просторову макросітку і цим досягається стабільність всієї композиції, навіть, якщо у неї ввести велику кількість наповнювача чи інших добавок [74].

Автори дослідження [75] для модифікації бітуму використовували від 2 до 10 % гумової крихти від маси бітуму. Було визначено, що найкращі результати отримані за 5 %-ого вмісту гумової крихти. Для модифікованого бітуму виявлено покращення фізичних властивостей, таких як penetрація та пластичність, тобто такий бітум стійкіший до руйнування та менш гнучкий. Отже, використання гумової крихти в дорожньому будівництві вирішує проблему подовження ресурсу дорожнього покриття, утилізації відходів шин і запобігає екологічним проблемам.

У дослідженні [76] порівнювали характеристики бітумних в'язучих, модифікованих гумовою крихтою, із показниками бітумних в'язучих, модифікованих стирол-бутадієн-стирольною полімерною добавкою (SBS). Експериментальні дослідження показали, що для досягнення ефективності, яку дає застосування SBS, гумової крихти слід використовувати вдвічі більше, ніж SBS. Модифікування високим вмістом гумової крихти показало значно вищі деформаційні характеристики, ніж SBS. Крім того, у сумішей, модифікованих гумовою крихтою, значно зростає стійкість до появи тріщин, але знижується стійкість до їх розповсюдження.

Результати досліджень [77] показали, що введення 15 % гумової крихти у бітум дає за-

довільні результати – величина деформаційної стійкості (умовної жорсткості), визначена за методом Маршалла, дорівнює 1615,84 кг, що в 1,6 раза перевищує значення базової бітумної суміші, підвищує температуру розм'якшення бітумного в'язучого, зменшує значення пенетрації та підвищує деформаційну пластичність (табл. 2).

Бітумне в'язуче, модифіковане полімерними добавками (відходами) або гумовою крихтою, слід використовувати залежно від кліматичних умов. Переваги використання модифікованого полімербітумного в'язучого такі:

- менша сприйнятливність до добових і сезонних коливань температури;
- вища стійкість покриття до деформації за високих температур;
- триваліший час старіння та ресурс експлуатації;
- краща адгезія між заповнювачами та бітумним в'язучим.

Останнім часом увагу дослідників почали привертати комбіновані добавки для модифікування бітумних в'язучих – вторинні полімери (відходи), гума крихта, зола виносу та інше.

Роботи [76, 78–85] присвячені дослідженням із використання полімерних відходів, гумової крихти в поєднанні з золою виносу в бітумних в'язучих асфальтобетонного покриття.

Зола виносу – це дрібнодисперсний залишок, що утворюється при згоранні пилоподібного вугілля на теплових електростанціях. Унікальна сферична форма та гранулометричний склад золи виносу роблять її хорошим мінеральним наповнювачем гарячих асфальтобетонних сумішей, покращуючи їхні фізико-механічні властивості. Сталість властивостей

Таблиця 2. Фізико-механічні характеристики асфальтобетону, модифікованого гумовою крихтою

№	Гумова крихта*, %	Бітум*, %	Повітряні порожнечі, %	VMA**, %	VFB***, %	Деформаційна стійкість, кг	Осадження, мм
1	0	5,00	3,450	16,29	78,82	1022,50	3,50
2	10	4,50	3,925	16,80	76,65	1402,43	3,02
3	15	4,25	4,135	16,49	75,25	1615,84	2,80
4	20	4,00	4,230	16,23	74,89	1086,41	2,53

*Випробування проводили шляхом заміни бітуму на гумову крихту – 0, 10, 15, 20 % щодо початкової ваги 60 г (5 %); **VMA (voids in mineral aggregates) – порожнечі в мінеральних заповнювачах; ***VFA (voids filled with bitumen) – порожнечі, заповнені бітумом.

і доступність золи виносу відкриває унікальні можливості для використання її в асфальтобетонних дорожніх покриттях.

Сприятливі характеристики золи виносу: легка вага; висока міцність на стиснення; стабільність властивостей у часі; сумісність із бітумним в'язучим і полімерами; економічна доцільність.

Зазначені характеристики золи виносу в поєднанні з перевагами полімерних відходів дають змогу успішно використовувати такі композиції у бітумних сумішах, де полімерний модифікатор (відходи полімерів) буде поліпшувати фізико-механічні властивості бітумної суміші і одночасно вирішить екологічні проблеми, пов'язані з їх утилізацією, а зола виносу буде використовуватися як економічний мінеральний наповнювач асфальтобетонних покриттів, і також будуть вирішуватися екологічні проблеми утилізації відходів теплоелектростанцій.

У роботі [78] досліджено лабораторно виготовлені зразки бітумного асфальтобетону, для яких був визначений оптимальний вміст пластику, що становив 0,8 % від ваги усїєї суміші, а оптимальний вміст бітуму при використанні золи виносу як наповнювача становив 5,2 % мас., а для композиту зола виносу-плас-

тик – 5,3 % мас. Зразки були виготовлені з використанням оптимального вмісту пластику (0,8 % мас.) й оптимального вмісту бітуму за масою від усїєї суміші. Зразки асфальтобетону, що містили золу виносу, були позначені (BC-X), а з композитом зола виносу-полімер (BC-Y). Ці зразки асфальтобетону пройшли такі випробування як: непряма міцність на розрив (Indirect tensile strength (ITS) – автори розра-

хували її за формулою $ITS = \frac{2P}{\pi td}$, де: P – навантаження, кг; d – діаметр зразка, см; t – товщина зразка, см; коефіцієнт міцності на розрив (tensile strength ratio (TSR); статична повзучість; модуль пружності (Resilient Modulus (MR) за різних температур; опір руйнуванню (табл. 3).

Отримані результати показали, що коефіцієнт міцності на розрив зразків BC-Y був на 10 % вищий порівняно із BC-X, статичний тест на повзучість показав, що пластична деформація BC-Y вища порівняно з BC-X як за температури 35 °C, так і за 45 °C, і ступінь відновлення вищий для BC-Y, ніж для BC-X. Модуль пружності суміші BC-Y також вищий, ніж суміші BC-X, як за температури 35 °C, так і за 45 °C. Вищі значення модуля пружності суміші BC-Y вказують на її високу міцність, що забезпечує підвищення стійкості асфальтобетонів

Таблиця 3. Властивості асфальтобетонних сумішей [78]

Властивості	Метод	BC-X	BC-Y
Повітряні порожнини, %	ASTMD 3203	5,12	4,62
Вміст бітуму, %	ASTMD 3203	5,2	5,3
Стабільність за Маршаллом 60 °C, S_M , кГ	ASTMD 1559	1282	1502
Вміст порожнин у мінеральному заповнювачі, VMA, %	ASTMD 1559	17,0	16,5
Вміст порожнин, заповнених бітумом VFA, %	ASTMD 1559	70	72
Осадження за Маршаллом, 60°C, F_M , мм	ASTMD 1559	3,75	4,25
Коефіцієнт Маршалла, кГ/мм	S_M/F_M	342	353
Непряма міцність на розрив, кГ/см ²	ASTMD 4867	9,76	12,32
Умовна непряма міцність на розрив, кГ/см ²	ASTMD 4867	8,25	11,56
Коефіцієнт міцності на розрив (TSR)*, %	ASTMD 4867	84,53	93,83
Модуль пружності, МПа, за температури	ASTM D4123	25 °C	4500
		35 °C	2900
		45 °C	1445

* $TSR = 100 \cdot \frac{S_{tc}}{S_{tuc}}$, де: S_{tc} – середня непряма міцність на розрив оброблених зразків; S_{tuc} – непряма міцність на розрив необроблених зразків.

на її основі до утворення колійності. Отже, бітумне в'язуче з вмістом зольно-полімерного комплексного модифікатора є прийнятним замінником традиційного наповнювача і ефективним модифікатором бітумного в'язучого для асфальтобетонного покриття.

Вищі значення коефіцієнта міцності на розрив та модуля пружності для суміші ВС-У, ніж суміші ВС-Х, можна пояснити зменшенням кількості повітряних порожот, що забезпечує щільнішу та жорсткішу структуру суміші.

Проведені дослідження показали перспективність використання комплексного модифікатора (відходи полімерів + зола виносу) для отримання підсиленого полімербітумного в'язучого й асфальтобетону зі значним покращенням експлуатаційних характеристик і вирішення проблеми утилізації промислових відходів.

Автори роботи [80] також ставили перед собою завдання використання комбінації пластикових, гумових відходів і золи виносу як багатокомпонентного модифікатора бітумного в'язучого асфальтобетонного покриття доріг. Зменшення вмісту бітуму в суміші за рахунок додавання пластикових і гумових відходів важливо, бо здешевлює вартість бітумного в'язучого. Експериментальні дослідження показали можливість створення багатокомпонентної модифікувальної добавки на основі комбінації пластикових і гумових відходів, золи виносу для бітумного в'язучого. У роботі використовували полімерні та гумові відходи у вигляді порошку, при цьому кількість бітуму було зменшено на кількість введеної добавки. Зразки були приготовлені з використанням різних відсоткових співвідношень полімерних і гумових відходів (від 4 до 8 % від маси бітуму) і з різним відсотковим вмістом бітуму в суміші (від 4 до 8 % від загальної маси суміші). Мінеральну добавку (зазвичай 2 % від загальної маси суміші), яку використовували як наповнювач, також замінювали (до 50 %) золою виносу.

Аналіз робіт із розробки та дослідження комплексних полімерних модифікаторів для бітумних в'язучих асфальтобетону показав важливість їх сумісності з бітумним в'язучим, але розробка таких добавок проводиться в основному емпірично. Інший важливий показник якості дорожніх бітумних в'язучих

– їх адгезійна взаємодія (зчеплення) з поверхнею мінерального наповнювача. Тому великий інтерес викликають роботи з попередньої підготовки полімерних відходів і гумової крихти для підвищення сумісності з будь-яким бітумним в'язучим, навіть на рівні хімічної взаємодії між ними, а також покращення адгезійної взаємодії з поверхнею мінерального наповнювача [56, 86–97].

У роботах [86–93] вивчали використання вторинних полімерів (поліпропілену (PP_R), поліетилену низького ($HDPE_R$) і високого ($LDPE_R$) тиску) як модифікаторів бітумного в'язучого. Відомо, що, зазвичай, між полімерами та бітумним в'язучим відсутня хімічна взаємодія. Для виникнення такої взаємодії вторинні полімери піддавали опроміненню, а саме: PP_R [87] і $HDPE_R$ [88] – потоком аероіонів (PP_{RA} і $HDPE_{RA}$ відповідно), $HDPE_R$ [89], PP_R [90] і $LDPE_R$ [91] – пучком електронів дозою 20 кГр ($HDPE_{RE}$, PP_{RE} і $LDPE_{RE}$ відповідно), PP_R [92], $LDPE_R$ [93] – гамма опроміненням (PP_{RG} і $LDPE_{RG}$ відповідно). Під дією радіаційного опромінення у полімері виникають хімічні процеси з утворенням подвійних зв'язків $>C=C<$, які можуть хімічно взаємодіяти з бітумним в'язучим. Залежності температури розм'якшення та penetрації за $T = 25^\circ C$ від вмісту вторинного полімеру на 100 мас. ч. бітуму наведені на рис. 3. Зменшення проникнення та підвищення тем-

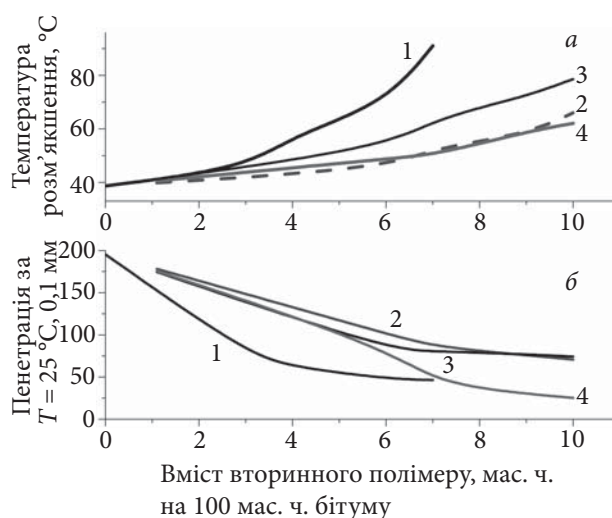


Рис. 3. Залежності температури розм'якшення (а) та penetрації за $T = 25^\circ C$ (б) від вмісту вторинного полімеру: 1 – PP_{RE} [90]; 2 – PP_{RG} [92]; 3 – PP_{RA} [87]; 4 – $HDPE_{RE}$ [89]

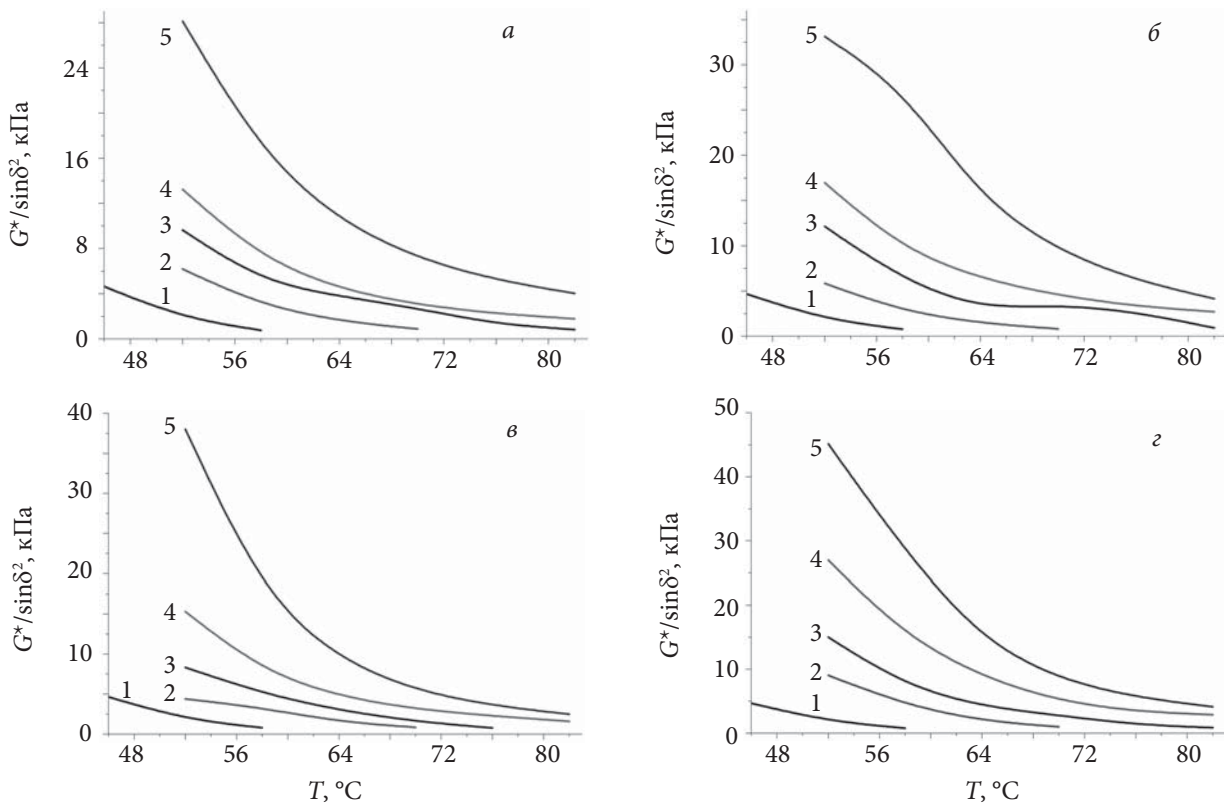


Рис. 4. Залежності $G^*/\sin\delta^2$ від зміни температури для: *a* – PP_{RE} (бітум – 1; PP_{RE} на 100 м.ч. бітуму: 3 – 2; 4 – 3; 6 – 4; 7 м.ч. – 5) [90]; *б* – PP_{RF} (бітум – 1; PP_{RF} на 100 м.ч. бітуму: 6 – 2; 7 – 3; 9 – 4; 10 м.ч. – 5) [92]; *в* – PP_{RA} (бітум – 1; PP_{RA} на 100 м.ч. бітуму: 6 – 2; 7 – 3; 9 – 4; 10 м.ч. – 5) [87]; *г* – $HDPE_{RE}$ (бітум – 1; $HDPE_{RE}$ на 100 м.ч. бітуму: 6 – 2; 7 – 3; 9 – 4; 10 м.ч. – 5) [89]

ператури розм'якшення зі збільшенням вмісту модифікатора вказують на те, що додавання опроміненого полімеру підвищує жорсткість бітуму. На рис. 4 наведені залежності фактора колії $G^*/\sin\delta^2$ від зміни температури. Ця залежність дає змогу визначити такий показник як Performance Grade (PG), який використовують для прогнозування опору виникнення колійності асфальтобетону.

Результати випробувань показали, що використання для модифікації бітумного в'язучого полімерних відходів, попередньо радіаційно опроміненних, приводить до значного покращення фізико-механічних характеристик цього в'язучого, а саме забезпечує підвищення стійкості асфальтобетонів до утворення колії та стійкості до накопичення залишкових деформацій.

У роботах [94–96] подані результати впливу комплексного модифікатора зі структурою термопластичного динамічного вулканізату

(ТДВ), отриманого динамічною вулканізацією реактивованої подрібненої шинної гуми, у термопластичній матриці вторинного РЕ низького тиску за наявності 3, 4, 5, 6 і 7 % мас. кополімеру етилен-пропілен-дієнового мономеру на фізико-механічні характеристики бітуму. Авторами зафіксовано підвищення температури розм'якшення на 2–13 °С, зменшення величини penetрації в 1,3–1,7 рази і підвищення індексу penetрації в 1,1–3,3 рази, комплексного модуля зсуву (G^*), параметра колійності ($G^*/\sin\delta$) і PG зі збільшенням вмісту ТДВ. Встановлено також, що використання розроблених ТДВ як модифікаторів бітуму уповільнює процеси його «старіння» за високих температур експлуатації.

У роботі [97] розглядали модифікацію вторинним полімером з додатковою обробкою малеїновим ангідридом і гамма-опроміненням. Малеїновий ангідрид – це ненасичена циклічна сполука, яка широко використовується

як модифікатор бітуму і компатибілізатор бітумів і полімерів – наявність малеїнових груп забезпечує хімічне зв'язування і краще диспергування у гетерогенних сумішах.

Взаємодія малеїнового ангідриду з бітумним в'язучим характеризується складними механізмами кополімеризації з компонентами бітуму [56] або реакції Дільса-Альдера [57]. Результати показали, що хімічна модифікація бітумного в'язучого малеїновим ангідридом покращує опір розтріскуванню за низьких температур і когезійну міцність за високих температур асфальтобетону.

Автори [57] для покращення сумісності полімерного модифікатора SBS із бітумним в'язучим проводили модифікацію SBS прищепленням малеїнового ангідриду до його молекул. А далі отриманий кополімер SBS-g-МАН успішно використовували для модифікації бітумного в'язучого.

Порівняно з чистим модифікуванням SBS бітумного в'язучого, кополімер SBS-g-МАН підвищує температуру розм'якшення, пластичність, відновлення деформації, комплексний модуль, а також зменшує penetрацію, кут зсуву фаз, покращує низькотемпературну стійкість до розтріскування модифікованого бітуму та стабільність при зберіганні модифікованого SBS-g-МАН бітумного в'язучого. Встановлено, що підвищення ступеня прищеплення малеїнового ангідриду до SBS веде до підвищення ефективності модифікування бітумного в'язучого кополімером SBS-g-МАН.

Але слід зазначити, що застосування таких методів модифікації бітумного в'язучого часто викликає суто технологічні проблеми та необхідність їх оцінювання з економічного погляду.

Модифікація бітумних в'язучих нанонаповнювачами

Останнім часом у світі відбувся колосальний прорив в області виробництва, вивчення та застосування нанорозмірних матеріалів. Наноматеріали можуть бути адсорбентами, катализаторами хімічних реакцій, модифікаторами, наповнювачами різних матеріалів. Поліпшення властивостей матеріалів, що спостерігаються при використанні наночастинок, пов'язані з величезною площею поверхні контакту

взаємодіючих фаз, фізико-хімічними процесами і явищами, що відбуваються на межі розділення фаз.

Тому наноматеріали знайшли своє застосування в медицині, біології, металургії, машинобудуванні, будівництві, у тому числі, у виробництві будівельних матеріалів. Застосування нанотехнологій і наносистем у виробництві будівельних матеріалів – це новий підхід до вибору сировини, технологій, формування структури будівельних композитів. А нові матеріали – це нові ринки збуту, збільшення обсягу виробництва продукції та розширення її асортименту. Як результат – підвищення конкурентоспроможності вітчизняної продукції, і вирішення таких важливих проблем сучасності як енергозбереження та зниження техногенного пресингу індустрії будівельних матеріалів на навколишнє середовище.

Сучасні тенденції розвитку нанорозмірних модифікаторів зумовлюють зростання об'єму розробок в області дорожнього матеріалознавства. У багатьох роботах зарубіжних учених розглянуті питання виробництва, застосування та оцінювання якості наномодифікованих бітумних в'язучих і їх застосування в дорожньому будівництві. При цьому використовуються добавки різні за складом, способом одержання та механізмом дії на бітумне в'язуче тощо [98–106].

Особливістю модифікування в бітумному виробництві є той факт, що регулюванням концентрації наномодифікатора та підбором марки бітуму в компаунді можна отримати широкий спектр експлуатаційних характеристик модифікованих бітумних в'язучих і полімербітумних матеріалів для будівництва та ремонту автодоріг. Проте, сьогодні на ринку практично відсутній вибір таких модифікаторів бітумних в'язучих, бо немає критеріїв їх створення та ефективності їх дії у складі асфальтобетонних матеріалів.

Авторами [102, 103] лабораторно досліджено вплив наночастинок оксиду титану (нано- TiO_2) на фізико-механічні властивості бітумного в'язучого та стійкість до виникнення колійності асфальтового покриття при динамічному навантаженні. Результати досліджень показали, що використання зразків бітумного в'язучого, модифікованого нано- TiO_2 , приводить до підвищення стійкості асфальтобетонів

до виникнення колійності порівняно зі звичайними сумішами. Додавання 4 % мас. TiO_2 до бітумного в'язучого приводить до підвищення комплексного модуля зсуву (G^*) на 5–6 % при 10000 циклів навантаження. Модифікація бітумного в'язучого також підвищує температуру розм'якшення і, отже, температурний інтервал працездатності асфальтобетону [102]. Крім того, автори [103, 104] проаналізували вплив TiO_2 та SiO_2 на високо- та низькотемпературні характеристики модифікованого асфальту і встановили, що додавання SiO_2 позитивно впливало на низькотемпературні характеристики бітумного в'язучого, тоді як додавання TiO_2 мало більший вплив на високотемпературні показники бітумного в'язучого. На думку авторів на сьогодні питання щодо впливу типів модифікаторів на високо- та низькотемпературні показники наномодифікованого асфальту недостатньо висвітлене.

Автори [105] дослідили вплив модифікації бітумного в'язучого 1, 3 та 5 мас.% нанокремнезему на деякі властивості асфальтобетону. Експериментальні дослідження показали, що penetрація зменшується, а температура розм'якшення підвищується зі збільшенням вмісту нанокремнезему. Зниження penetрації свідчить про посилення жорсткості за проміжних температур, а підвищення температури розм'якшення – про зниження температурної чутливості, що, в свою чергу, підвищує стійкість до розтріскування за низьких температур і стійкість до деформацій за високих температур. Автори вважають, що ці результати частково зумовлені поглинанням легких речовин асфальту нанокремнеземом, а оскільки частинки нанокремнезему жорсткіші за асфальт, то модифікування такими частинками призводить до збільшення жорсткості модифікованого асфальту.

Стійкість за тестом Маршалла та коефіцієнт Маршалла асфальтобетону зростають зі збільшенням вмісту нанокремнезему в ньому. Динамічні випробування повзучості сумішей показали, що модифікація нанокремнеземом покращує стійкість асфальтобетону до постійних деформацій та підвищує вологостійкість.

Останнім часом шаруваті силікати почали широко використовувати для модифікації полімерів. Полімерні ланцюги проникають у

прошарок глини, спричиняючи інтеркаляцію та/або ексфоліацію, що робить глину диспергованою в полімерній матриці з нанометровими розмірами, значно поліпшуючи термічні та фізико-механічні властивості полімерних композитів [106, 107].

У роботі [106] модифіковані бітумні в'язучі готували шляхом змішування розплаву з різним вмістом монтморилоніту. Результати дослідження показали, що додавання монтморилоніту до бітумного в'язучого підвищує як температуру розм'якшення, так і в'язкість модифікованих бітумів за високих температур. Як наслідок, модифіковані бітумні в'язучі мають кращі в'язко-пружні властивості, які покращують стійкість до руйнування за високих температур. Тести на стабільність зберігання виявили, що бітумні в'язучі, модифіковані монтморилонітом, досить стабільні за вмісту монтморилоніту менше 3 % мас.

Авторами роботи [107] проведені дослідження вдосконаленого бітумного в'язучого, стійкого до УФ-старіння. Додавання наноглини може попередити розриви молекулярних зв'язків всередині бітуму за рахунок поглинання деякої кількості сонячної УФ-енергії, тим самим покращуючи стійкість бітуму до УФ-старіння та стабілізуючи низькотемпературні характеристики бітуму.

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) – це один із наноматеріалів, що найширше використовується, завдяки їхній високій міцності, малій вазі, невеликим розмірам і великій площі поверхні. З розвитком нанотехнологій в останні одне-два десятиліття ВНТ почали розглядати як добавки для модифікування бітумних в'язучих асфальтобетонних сумішей [108–113].

Автори [108] оцінили вплив додавання ВНТ на реологічні характеристики бітумного в'язучого, а також фізичні характеристики й об'ємні параметри поверхневого шару зразка асфальтобетону проведенням випробувань за Маршаллом. Досліджено вплив ВНТ за вмісту 0,25; 0,50; 1,00 і 1,50 % від маси бітумного в'язучого на його термічні і фізико-механічні характеристики: penetрацію, температуру розм'якшення, деформаційну пластичність. Результати показали, що додавання ВНТ до бітумного в'язучого супроводжувалося зменшенням penetрації та підвищенням температури розм'якшення та в'язкості бітумного

Таблиця 4. Властивості бітуму, модифікованого ВНТ [109]

Характеристики	Стандарт	Вміст ВНТ, % мас.					
		0	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
Стабільність за Маршаллом, кН	ASTM-1559	9,2	10,8	12,8	13,4	14,9	16,2
Густина енергії руйнування, кДж/м ³	-	33,32	34,59	36,37	37,108	37,85	39,06
Середня глибина колії, мм	CDOT	6,0	4,8	4,2	3,3	2,8	1,6

в'язучого. Оцінювання зразків асфальту, модифікованого ВНТ, методом Маршалла показало, що їх добавка підвищує стійкість та зменшує осідання. При цьому питома вага асфальтобетонної суміші збільшилася, а відсоток порожнеч у наповнювачах порівняно зменшився, при цьому відсоток порожнеч, заповнених бітумом, збільшився. Згідно з аналізом отриманих експериментальних результатів експлуатаційних характеристик бітумного в'язучого та асфальтобетонного покриття, показана ефективність і перспективність використання ВНТ як модифікуючих добавок. Автори вважають, що враховуючи технічні та економічні аспекти використання ВНТ як модифікатора, оптимальний вміст ВНТ становить 0,25 % від маси бітуму.

Автори [109] встановили, що використання ВНТ, як модифікуючих добавок, значно покращує

класичні властивості бітумного в'язучого (температура розм'якшення, пенетрація тощо) та ефективність модифікованого бітуму порівняно з базовим в'язучим. Це також видно з аналізу результатів функціональних властивостей бітуму, а саме комплексного модуля, параметра втоми, кута зсуву фаз та глибини колії. Аналіз температурної чутливості та реологічних властивостей показав, що збільшення вмісту ВНТ із 1,2 до 1,5 % не має значного впливу на властивості бітуму, тому вміст 1,2 % мас. ВНТ був обраний як оптимальний для ефективної модифікації бітумного в'язучого.

Як видно з табл. 4, зі збільшенням вмісту ВНТ стабільність за Маршаллом зростає приблизно на 40 % для зразків із додаванням 1,5 % ВНТ, порівняно зі стандартним бітумом, тоді як осідання всіх зразків лежить у межах стандартного діапазону. Останнє може свідчи-

Таблиця 5. Властивості вихідного, обробленого та модифікованого ВНТ бітуму [110]

Характеристики	Стандарт	Вміст ВНТ, % мас.							
		0		0,1		0,5		1,0	
		вихідний	оброблений С/М	С*	М**	С*	М**	С*	М**
Пенетрація, мм	ASTM-D5	61	60/59	59	55	56	51	52	42,5
Температура розм'якшення, °С	ASTM-D36	49	46/43	48	46	50	48	53	51
Дуктильність за T = 25 °С, см	ASTM-D113	124	118/120	112	113	101	108	81	90
В'язкість за T = 135 °С, Па·с	AASHTO T316	303	399/220	410	250	500	260	1200	800
Кут зсуву фаз за T = 60 °С, град	AASHTO T315	47,5	44,4/47,1	43,2	46,1	41,5	45,0	41,4	44,0
Комплексний модуль зсуву за T = 60 °С, Па	AASHTO T315	5940	6130/6010	6150	6090	6210	6190	6230	6270
G'/sinδ за T = 60 °С, Па		8005	8750/8200	9990	8400	9350	8800	9400	9000

С* – сухий метод змішування; М** – мокрий метод змішування

ти про вищі показники роботи асфальту під транспортним навантаженням. Також у табл. 4 наведено значення густини енергії руйнування (fracture energy density) асфальту та середні значення глибини колії.

Значення глибини колії дорожнього покриття протягом його терміну використання (стандарт CDOT) важливе для порівняння показників довговічності асфальтобетонного покриття. На підставі результатів експерименту з визначення глибини колії (для зразків із вмістом ВНТ 1,2 % мас. глибина зменшується на 53 %, а для зразків із вмістом ВНТ 1,5 % мас. – майже на 74 %) можна стверджувати, що використання асфальтів, модифікованих ВНТ, особливо ефективно у районах із жарким кліматом або за умов надзвичайно інтенсивного руху.

У роботі [110] автори аналізували процеси змішування ВНТ із бітумним в'язким і обговорили в'язкопружні характеристики вихідного, обробленого та модифікованого ВНТ бітумів. Диспергування ВНТ у бітумі проводили як сухим, так і мокрим методом. При вологому перемішуванні ВНТ спочатку диспергували у розчиннику, а потім додавали в бітумне в'язке і перемішували. Складність цього методу полягає в необхідності випаровування розчинника з суміші, але використання розчинника забезпечує високу однорідність отриманої асфальтової суміші. Результати досліджень показали, що введення ВНТ покращило температурні характеристики та деформаційну стійкість як бітумного в'язкого, так і асфальтобетонних сумішей (табл. 5). Також спостерігали посилення адгезійної взаємодії між бітумним в'язким і наповнювачем та підвищення вологостійкості асфальтобетонного покриття.

Авторами [111–113] розглянуто різні методи диспергування ВНТ у бітумі, наведено результати вимірювань пенетрації, температури розм'якшення, деформаційної пластичності, в'язкості, індексу пенетрації, механічних характеристик асфальтового в'язкого, модифікованого ВНТ. Введення ВНТ у бітумне в'язке приводить до зростання значення комплексного модуля G^* , що вказує на підвищення жорсткості бітуму, тобто на вищу стійкість до деформації на зсув. Зі збільшенням концентрації ВНТ значення G^* зростає. При цьому значення

кута зсуву фаз бітумного в'язкого зменшується. Це означає, що ВНТ покращують пружні властивості бітумного в'язкого. А більш еластична поведінка бітумного в'язкого підвищує його стійкість до постійних деформацій і відновлення. Зі збільшенням вмісту ВНТ зростає $G^*/\sin\delta$ (Performance Grade), що пояснює посилення опору виникнення колійності та стійкості до руйнування асфальтобетонного покриття.

Отже, можна сказати що:

- найскладнішим процесом модифікації бітумного в'язкого ВНТ є їх гомогенний розподіл у бітумному в'язкому. Рівномірність дисперсії ВНТ залежить від методу змішування (сухий або мокрий), типу змішувача та умов змішування, які включають час і температуру змішування та частоту перемішування;

- проведено багато досліджень щодо сухого диспергування ВНТ у бітумному в'язкому і дуже мало щодо мокрого. Показано, що мокре диспергування ВНТ у бітумному в'язкому більш однорідне порівняно з сухим перемішуванням, але складніше і економічно затратне;

- додавання ВНТ у бітумне в'язке підвищує міцність і пружні властивості бітумного в'язкого асфальтобетону, що підтверджується зменшенням індексу пенетрації та ростом температури розм'якшення і значення $G^*/\sin\delta$ – жорсткіше в'язке проявляє більший опір пластичній деформації;

- вплив ВНТ на хімічний склад і молекулярну структуру бітумних в'язких, на жаль, ще ретельно не досліджували.

Існує гіпотеза [110, 114], що вуглецеві наноматеріали (або їх високомолекулярний носій) при введенні в бітумне в'язке адсорбують мальтенову складову бітуму, що перешкоджає коагуляції асфальтено-смолистих комплексів, виконуючи функцію фізичних бар'єрів, і збільшуючи вміст об'ємної частки адсорбційно-зв'язаного прошарку в наномодифікованому полімербітумному в'язкому. Це може сприяти підвищенню в'язкості розплаву, запобігати розшаруванню і, як наслідок, поліпшувати фізико-механічні характеристики наномодифікованих ПБВ і асфальтобетонів на їх основі. Реалізація зазначених механізмів забезпечує формування на поверхні частинок мінераль-

ного матеріалу міцного теплостійкого і водонепроникного шару зі структурованого наномодифікованого в'язучого, що дає змогу підвищити показники міцності, вологостійкості, а також забезпечує тривалу експлуатаційну надійність асфальтобетону в дорожньому покритті за складних кліматичних умов.

Висновки

Проведений аналіз літературних джерел показав, що оскільки за сучасних умов використання традиційних бітумних в'язучих при виготовленні асфальтобетону для облаштування дорожніх покриттів не забезпечує довговічність і надійність експлуатації автомобільних доріг, запропоновано модифікування бітумних в'язучих різними добавками.

Актуальним напрямом у дорожньо-будівельному матеріалознавстві є застосування полімербітумних в'язучих, які відрізняються від немодифікованого нафтового дорожнього бітуму поліпшеними показниками фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей. Однак, для ПБВ характерні такі недоліки як схильність до розшарування та старіння, і низька адгезія з мінеральним матеріалом. Крім того, широке застосування полімерних модифікаторів економічно недоцільне через їх високу собівартість.

Тому, перспективним стає напрям використання відходів промислових виробництв як полімерних, так і мінеральних, що забезпечить отримання бітумних в'язучих із необхідними експлуатаційними характеристиками для асфальтобетонних покриттів і допоможе вирішити екологічні проблеми утилізації промислових відходів.

Запропоновано використання нанотехнологій у дорожньо-будівельному матеріалознавстві шляхом введення наномодифікуючих добавок як зміцнюючого компонента асфальтобетону, що передбачає подальше проведення наукових досліджень у цьому напрямі. Показано, що основна проблема застосування нанорозмірних модифікаторів, у тому числі вуглецевих наноматеріалів, – складність їх рівномірного розподілу в бітумному в'язучому і забезпечення стабільності отримуваних систем. Отже, пошук і розробка методів і технологій, що уможливають вирішення зазначених технологічних проблем – актуальне завдання будівельного матеріалознавства.

Практично всі проаналізовані роботи емпіричного характеру, тому розробка складу і технологічних аспектів використання комплексних модифікаторів відкриває перспективи отримання ПБВ асфальтобетонних дорожніх покриттів з наперед заданими властивостями.

REFERENCES

1. DSTU B B.2.7-119:2011, Asphaltic concrete mixtures, road and aerodromes asphaltic concrete. Specification.
2. European Standard EN 12591:2009, Bitumen and bituminous binders. Specifications for paving grade bitumen's.
3. *Study for a Future Strategic Highway Research Program Project Description*. Web page on the TRB web site. National Academy of Sciences. Washington D.C. <http://www4.trb.org/trb/newshrp.nsf>. Accessed 18 November 2001.
4. *Superpave System*. Web page on the NECEPT web site. The Pennsylvania Transportation Institute, Pennsylvania State University. University Park, PA. Accessed 18 November 2001.
5. DSTU 4044:2019, Viscous petroleum road bitumens. Specification.
6. Morgan P, Mulder A. The Shell bitumen industrial handbook. Chertsey, Surrey, U.K.: Shell Bitumen; 1995. 338 p.
7. Cheraghian G., Cannone Falchetto A., You Z., Chen S., Kim Y.S., Westerhoff J., Moon K.H., Wistuba M.P. Warm mix asphalt technology: An up to date review. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **268**: 122128. doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122128.
8. Joni H.H., Al-Rubaei R.H.A., Al-zerkani M.A. Rejuvenation of aged asphalt binder extracted from reclaimed asphalt pavement using waste vegetable and engine oils. *Case Studies in Construction Materials*, 2019, **11**: e00279. doi.org/10.1016/j.cscm.2019.e00279
9. Wang X., Guo H., Yang B., Chang X., Wan C., Wang Z. Aging Characteristics of Bitumen from Different Bituminous Pavement Structures in Service. *Materials*, 2019, **12**, no. 3: 530-549. <https://doi.org/10.3390/ma12030530>.
10. Androjić I. Ageing of hot mix asphalt. *Grapevine*, 2016, **68**: 477-483. <https://doi.org/10.14256/JCE.1420.2015>.
11. DSTU B B.2.7-135:2014, Polymer-modified road bitumens. Specifications.
12. DSTU B B.2.7-313:2016, Paving bitumen modified by additives complex. Technical specifications.
13. GBN B.2.3-218-547:2010, Transport facilities. Construction of pavement layers of asphalt at low temperatures (Dodatok G).

14. Read J., *Witheoak D.* The Shell Bitumen Handbook, 5th ed. London: Thomas Telford Publishing, 2003.
15. Lesueur D. The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009, **145**: 42–82. doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011.
16. D'Melo D., Taylor R. Constitution and Structure of Bitumen. In *The Shell Bitumen Handbook*, 6-th ed. Hunter R.N., Self-A., Read J. (Eds.), London: ICE Publishing, 2015: ISBN 978-0727758378.
17. McNally T. Introduction to polymer modified bitumen (PmB). In *Polymer Modified Bitumen Properties and Characterisation*, 1st ed. McNally T. (Ed.), Sawston: Woodhead Publishing, 2011. https://doi.org/10.1533/9780857093721.1.
18. Solomentzev A.B. Classification and nomenclature of the modifying additives for bitumens. *Science and Engineering for Highways (Ru.)*, 2008, no. 1: 14–16.
19. *Technical Committee 8 Flexible Roads*. Modified Binders, Binders with Additives and Special Bitumen. Paris: PIARC, 1999: 201. ISBN: RR303-III-1999.
20. Merusi F., Giuliani F. Intrinsic resistance to non-reversible deformation in modified asphalt binders and its relation with specification criteria. *Constr. Build. Mater.* 2011, **25**, no. 8: 3356–3366. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.03.026.
21. Ghuzlan K.A., Al-Khateeb G.G., Qasem Y. Rheological Properties of Polyethylene-Modified Athens. *Journal of Technology & Engineering*, 2015, **2**, no. 2: 75–88. https://doi.org/10.30958/ajte.2-2-1
22. Golestani B., Nam B.H., Nejad F.M., Fallah S. Nanoclay application to asphalt concrete: Characterization of polymer and linear nanocomposite-modified asphalt binder and mixture. *Constr. Build. Mater.* 2015; **91**: 32–38. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.019.
23. Plewa A. The effect of modifying additives on the consistence and properties of bitumen binders. *Advanced materials and technologies*. 2016, no. 4: 35–40. doi.org/10.17277/amt.2016.04.pp.035-040.
24. Remišová E., Holý M. Changes of Properties of Bitumen Binders by Additives Application. *WMCAUS IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2017, **245**: no. 3, 032003. doi:10.1088/1757-899X/245/3/032003.
25. Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., Rossi C.O. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances. *Appl. Sci.*, 2019, **9**, no. 4: 742. https://doi.org/10.3390/app9040742.
26. Polacco G., Stastna J., Biondi D., Zanzotto L. Relation. Between Polymer Architecture and Nonlinear Viscoelastic Behaviour of Modified Asphalts. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2006, **11**: 230–245.
27. Rossi D., Filippi S., Merusi F., Giuliani F., Polacco G. Internal Structure of Bitumen/Polymer/Wax Ternary Mixtures for Warm Mix Asphalt. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **129**: 3341–335. https://doi.org/10.1002/app.39057.
28. Nejad F.M., Azarhoosh A., Hamed G.H. Effect of high-density polyethylene on the fatigue and rutting performance of hot mix asphalt – a laboratory study. *Road Materials and Pavement Design*, 2014, **15**, no. 3: 746–756. doi.org/10.1080/14680629.2013.876443.
29. Airey G. Rheological properties of styrene-butadiene-styrene polymer modified road bitumens. *Fuel*, 2003, **82**, no. 14: 1709–1719. https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00146-7.
30. Yang C., Xie J., Wu S., Amirhanian S., Zhou X., Ye Q., Yang D., Hu R. Investigation of physicochemical and rheological properties of SARA components separated from bitumen. *Constr. Build. Mater.* 2020, **235**: 117437. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117437.
31. Wang Y., Sun L., Qin Y. Aging mechanism of SBS modified asphalt based on chemical reaction kinetics. *Constr. Build. Mater.* 2015, **91**: 47–56. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.014.
32. Kaya D., Topal A., McNally T. Relationship between processing parameters and aging with the rheological behaviour of SBS modified bitumen. *Constr. Build. Mater.* 2019, **221**: 345–350. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.081.
33. Kaya D., Topal A., Gupta J., McNally T. Aging effects on the composition and thermal properties of styrene-butadiene-styrene (SBS) modified bitumen. *Constr. Build. Mater.* 2020, **235**: 117450. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117450.
34. Nikolaidis A. *Highway Engineering Pavements, Materials and Control of Quality*, 1st ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis, 2014. ISBN 9781466579972. https://doi.org/10.1201/b17690.
35. Jasso M., Hampl R., Vacin O., Bakos D., Stastna J., Zanzotto L. Rheology of conventional asphalt modified with SBS, Elvaloy and polyphosphoric acid. *Fuel Process. Technol.*, 2015, **140**: 172–179. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.09.002.
36. Pyshyev S., Gunk V., Grytsenko Y., Bratychack M. Polymer modified bitumen: Review. *Chem. Chem. Technol.* 2016, **10**: 631–636. https://doi.org/10.23939/chcht10.04si.631
37. Dinnen A. Epoxy bitumen binders for critical road conditions. In book: *Proceedings of the 2-nd Eurobitume*, Cannes, France, 7–9 October 1981: 294–296.
38. Polacco G., Filippi S., Merusi F., Stastna G. A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2015, **224**: 72–112. https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.05.019.

- org/10.1016/j.cis.2015.07.010.
39. K \ddot{o} k B.V., Colak H. Laboratory comparison of crumb rubber and SBS modified bitumen and hot mix asphalt. *Constr. Build. Mater.* 2011, **25**: 3204–3212. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.03.005>.
 40. Wang H., You Z., Mills-Bealeb J., Haoa P. Laboratory evaluation on high temperature viscosity and low temperature stiffness of asphalt binder with high percent scrap tire rubber. *Constr. Build. Mater.* 2012, **26**: 583–590. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.061>.
 41. Mashaan N.S., Karim M.R. Waste tyre rubber in asphalt pavement modification. *Mater. Res. Innov.*, 2014, **18**, Suppl. 6: S6–S9. <https://doi.org/10.1179/1432891714Z.000000000922>.
 42. Grechanovskii V.A., Poddubnyi Ya.I., Ivanova L.S. Molecular Structure and Macroscopic Properties of Synthetic Cis-Poly (Isoprene). *Rubber Chem. Technol.* 1974, **47**: 342–356. <https://doi.org/10.5254/1.3540444>.
 43. Flory P.J. Effects of Molecular Structure on Physical Properties of Butyl Rubber. *Rubber Chem. Technol.*, 1946, **19**: 552–598. <https://doi.org/10.5254/1.3543214>.
 44. Olivares H.F., Schultz W.B., Fernandez A.M., Moro B.C. Rubber-modified Hot Mix Asphalt Pavement by Dry Process. *Int. J. Pavement Eng.* 2009, **10**: 277–288. <https://doi.org/10.1080/10298430802169416>.
 45. Hassan N.A., Airey G.D., Jaya R.P., Mashros N., Aziz M.M. A Review of Crumb Rubber Modification in Dry Mixed Rubberised Asphalt Mixtures. *J. Teknol.* 2014, **70**: 127–134. <https://doi.org/10.11113/jt.v70.3501>.
 46. Lo Presti D. Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. *Constr. Build. Mater.* 2013, **49**: 863–881. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.007>.
 47. Aglan H. Polymeric additives and their role in asphaltic pavements. Part I: Effect of additive type on the fracture and fatigue behavior. *J. Elastomers Plast.* 1993, **25**: 307–321. <https://doi.org/10.1177/009524439302500403>.
 48. Bonemazzi F., Braga V., Corrieri R., Giavarini C. Characteristics of polymers and polymer-modified binders. *Transp. Res. Rec.* 1996, **1535**: 36–47. <https://doi.org/10.1177/0361198196153500106>.
 49. Giavarini C., De Filippis P., Santarelli M.L., Scarsella M. Production of stable polypropylene-modified bitumens. *Fuel*, 1996, **75**: 681–686. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00312-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00312-6).
 50. Rojo E., Fernández M., Pena J.J., Pena B. Rheological aspects of blends of metallocene-catalysed atactic polypropylenes with bitumen. *Polym. Eng. Sci.* 2004, **44**: 1792–1799. <https://doi.org/10.1002/pen.20181>.
 51. González O., Muñoz M.E., Santamaría A. Bitumen/polyethylene blends: Using m-LLDPEs to improve stability and viscoelastic properties. *Rheol. Acta*, 2006, **45**: 603–610. <https://doi.org/10.1007/s00397-005-0009-7>.
 52. Zhang F., Yu J., Wu S. Effect of ageing on rheological properties of storage-stable SBS/sulphur-modified asphalts. *J. Hazard Mater.* 2010, **182**: 507–517. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.061>.
 53. Zhang F., Yu J., Han J. Effects of thermal oxidative ageing on dynamic viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS- and SBS/sulphur-modified asphalts. *Constr. Build. Mater.* 2011, **25**: 129–137. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.048>.
 54. Masson J.-F., Gagné M. Polyphosphoric Acid (PPA)-Modified Bitumen: Disruption of the Asphaltenes Network Based on the Reaction of Non-basic Nitrogen with PPA. *Energy Fuels*, 2008, **22**: 3402–3406. <https://doi.org/10.1021/ef8002944>.
 55. Miknis F.P., Thomas K.P. NMR Analysis of Polyphosphoric Acid-modified Bitumens. *Road Mater. Pavement Des.* 2008, **9**: 59–72. <https://doi.org/10.1080/14680629.2008.9690107>.
 56. Kang Y., Wang F., Chen Z. Reaction of asphalt and maleic anhydride: Kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J.* 2010, **164**: 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.020>.
 57. Cong P., Chen S., Chen H. Preparation and properties of bitumen modified with the maleic anhydride grafted styrene-butadiene-styrene triblock copolymer. *Polym. Eng. Sci.* 2011, **51**: 1273–1279. <https://doi.org/10.1002/pen.21934>.
 58. Peng C., Chen P., You Z., Lv S., Zhang R., Xu F., Zhang H., Chen H. Effect of silane coupling agent on improving the adhesive properties between asphalt binder and aggregates. *Constr. Build. Mater.* 2018, **169**: 591–600. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.186>.
 59. Jasso M., Bakos D., MacLeod D., Zanzotto L. Preparation and properties of conventional asphalt modified by physical mixtures of linear SBS and montmorillonite clay. *Constr. Build. Mater.* 2013, **38**: 759–765. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.043>.
 60. Zhang H.; Yu J.; Wang H., Xue L. Investigation of microstructures and ultraviolet aging properties of organo-montmorillonite/SBS modified bitumen. *Mater. Chem. Phys.* 2011, **129**: 769–776. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.078>.
 61. Navarro F.J., Partal P., Garcia-Morales M., Martin-Alfonso M.J., Martinez-Boza F., Gallegos C., Bordado J.C.M., Diogo A.C. Bitumen modification with reactive and non-reactive (virgin and recycled) polymers: A comparative analysis. *J. Ind. Eng. Chem.* 2009, **15**: 458–464. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.01.003>.
 62. Carrera V., Partal P., Garcia-Morales M., Gallegos C., Paez A. Influence of bitumen colloidal nature on the design

- of isocyanate-based bituminous products with enhanced rheological properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**: 8464–8470. <https://doi.org/10.1021/ie9004404>.
63. *Carrera V., Garcia-Morales M., Partal P., Gallegos C.* Novel bitumen/isocyanate-based reactive polymer formulations for the paving industry. *Rheol. Acta*, 2010, **49**: 563–572. <https://doi.org/10.1007/s00397-009-0399-z>.
64. *Shivokhin M., Garcia-Morales M., Partal P., Cuadri A.A.* Rheological behavior of polymer-modified bituminous mastics: A comparative analysis between physical and chemical modification. *Constr. Build. Mater.* 2012, **27**: 234–240. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.07.055>.
65. *Gautam P. K., Kalla P., Jethoo A. S., Agrawal R., Singh H.* Sustainable use of waste in flexible pavement: A review. *Construction and Building Materials*, 2018, 239–253. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.067>.
66. *Kashiyani B., Pitroda J., Umrigar F.* Plastic waste opportunities for eco-friendly material of bituminous road construction. In book: *Proceedings of National Conference CRDCE13, 20-21 December 2013, SVIT, Vasad, 2013*.
67. *Choudhary J., Kumar B., Gupta A.* Utilization of solid waste materials as alternative fillers in asphalt mixes: A review. *Constr. Build. Mater.* 2020, **234**: 117271. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117271>.
68. *Pururawagavhale, Abhitborkar, Siddheshgolande, Chaitanya Sole.* Evaluation of Bituminous Mix Parameters with Addition of Plastic Waste. *Journal of Engineering Research and Application*, ISSN: 2248-9622, 2018, **8**, no. 9 (Part -IV): 20–24.
69. *Das A.K., Udgata G., Pan A.K.* Flexible Pavements For Waste Plastic Disposal. *International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCIET)*, 2019, **10**, no. 12: 339–344, <http://www.iaeme.com/IJCIET/index.asp>.
70. *Kishchynskiy S., Nagaychuk V., Bezugly A.* Improving Quality and Durability of Bitumen and Asphalt Concrete by Modification Using Recycled Polyethylene Based Polymer Composition. *Procedia Engineering*, 2016, **143**: 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.016>.
71. *Satayeva S., Abdrakhmanova A., Kurmangaliyeva A.* Study of performance properties of an asphalt modified with polyethylen. *Chemical Bulletin of Kazakh National University*, 2018, no. 4: 24–30. <https://doi.org/https://doi.org/10.15328/cb1028>.
72. *Costa L.M.B., Silva H. M.R.D., Oliveira J. R.M., Fernandes S. R.M.* Incorporation of Waste Plastic in Asphalt Binders to Improve their Performance in the Pavement. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 2013, **6**, no. 4: 457–464.
73. *Xiao F., Amirghanian S. N., Shen J., Putman B.* Influences of crumb rubber size and type on reclaimed asphalt pavement (RAP) mixtures. *Constr. Build. Mater.* 2008, **23**, no. 2: 1028–1034. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.05.002>.
74. *Wang H., Liu X., Apostolidis P., Scarpas T.* Rheological behavior and its chemical interpretation of crumb rubber modified asphalt containing warm-mix additives. *Transportation research record: Journal of the transportation research board*, 2018, **2672**, no. 28: 337–348. doi.org/10.1177/0361198118781376.
75. *Sharma S., Goel A.* A study on fractional replacement of bitumen with crumb rubber. *IJCIET*, 2019, **10**, no. 03: 1487–1495. <http://www.iaeme.com/IJCIET/index.asp>.
76. *Kök B. V., Yılmaz M., Geçkil A.* Evaluation of Low-Temperature and Elastic Properties of Crumb Rubber and SBS-Modified Bitumen and Mixtures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2013, **25**, no. 2: 257–265. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000590](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000590).
77. *Parmar A., Patel D.M., Kotak B., Shah P., Katriya B.* Flexible Pavement of 80/100 Penetration Bitumin Grade using Crumb Rubber and Fly Ash. *International Journal for Innovative Research in Science & Technology*. 2014, **1**, no. 6: 167–169.
78. *Brajesh Mishra, Gupta M.K.* Use of Fly Ash Plastic Waste composite in Bituminous Concrete Mixes of Flexible Pavement. *American Journal of Engineering Research*, 2017, **6**, no. 9: 253–262.
79. *Onyango F., Wanjala S. R., Ndege M., Masu L.* Effect of rubber tyre and plastic wastes use in asphalt concrete pavement. *Int. J. Civil. Environ. Eng.*, 2015, **9**, no. 11: 1403–1407. <https://publications.waset.org/pdf/10002602>.
80. *Ghulamsakhi A., Amit G.* Use of Waste Plastic, Waste Rubber and Fly Ash in Bituminous Mixes. *Indian Journal of Science and Technology*, 2018, **11**, no. 28, doi.org/10.17485/ijst/2018/v11i28/130784.
81. *Kanna N.S.* Comparative performance evaluation of pmb & crmb with partial replacement of bitumen (vg-30) using marshal mix design method, review. *International Journal of Recent Advances in Science and Technology*, 2018, **5**, no. 2: 36–43. <https://doi.org/10.30750/ijarst.527>.
82. *Lhwaint A. A. A., Mochtar I.B.* Hot Mix Asphalt Modified With Crumbrubber Design and Developmentproperties from Different Sources Oftire Wastes. *IJCIET*, 2019, **10**, no. 10: 289–304, <http://www.iaeme.com/IJCIET/index.asp>.
83. *Mohammed B. S., Adamu M., Shafiq N.* A review on the effect of crumb rubber on the properties of rubbercrete. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 2017, **8**, no. 9: 599–615.
84. *Magdi Z.* Effect of Crumb Rubber Modifiers (CRM) on Characteristics of Asphalt Binders in Sudan. *International*

- Journal of Materials Science and Applications. 2017, **6**, no. 2-1: 1–6. doi:10.11648/j.ijmsa.s.2017060201.11.
85. Chhabra R.S., Marik S. A Review Literature on the Use of Waste Plastics and Waste Rubber Tires in Pavement. IJ-CEM, 2014; **1**, no. 1: 1–5.
 86. Ahmedzade P., Günay T., Altun S., Kultayev B., Fainleib A., Grigoryeva O., Starostenko O. Usage of ion-irradiated recycled polypropylene as modifier in bituminous binder. In book: Bearing Capacity of Roads, Railways and Airfields. A. Loizos et al. (Eds), London: CRC Press, 2017: 397–401. ISBN 978-1-138-29595-7. <https://doi.org/10.1201/9781315100333>.
 87. Fainleib O.M., Ahmedzade P., Starostenko O.M., Sakhno V.I., Kultyaev B., Danylenko I.Y., Gunay T., Kovalinska T.V., Hryhorieva O.P. Polymer bitumen composition. Ukrainian Patent 107760, February 10, 2015.
 88. Ahmedzade P., Fainleib A., Gunay T., Grigoryeva O., Kultayev B., Starostenko O. Influence of Ion Irradiated Recycled Polyethylene on Physical Properties of Bituminous Binder. Advanced Materials Research, 2015, **1125**: 360–364. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1125.360>.
 89. Fainleib O.M., Ahmedzade P., Starostenko O.M., Sakhno V.I., Kultyaev B., Danylenko I.Y., Gunay T., Kovalinska T.V., Hryhorieva O.P. Polymer bitumen composition. Ukrainian Patent 108432, April 27, 2015.
 90. Fainleib O.M., Ahmedzade P., Starostenko O.M., Sakhno V.I., Kultyaev B., Danylenko I.Y., Gunay T., Kovalinska T.V., Hryhorieva O.P. Polymer bitumen composition. Ukrainian Patent 108434, April 27, 2015.
 91. Ahmedzade P., Fainleib A., Günay T., Grigoryeva O. Modification of Bitumen by Electron Beam Irradiated Recycled Low Density Polyethylene. Constr. Build. Mater., 2014, **69**: 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.027>.
 92. Fainleib O.M., Ahmedzade P., Starostenko O.M., Sakhno V.I., Kultyaev B., Danylenko I.Y., Gunay T., Kovalinska T.V., Hryhorieva O.P. Polymer bitumen composition. Ukrainian Patent 108433, April 27, 2015.
 93. Ahmedzade P., Fainleib A., Günay T., Starostenko O., Kovalinska T. Effect of Gamma Irradiated Recycled Low Density Polyethylene on the High and Low Temperature Properties of Bitumen. Intern. J. Polym. Sci., 2013, **2013**: 141298. <https://doi.org/10.1155/2013/141298>.
 94. Kasanagh S.H., Ahmedzade P., Fainleib A., Günay T. Investigation of Physical Properties of Asphalt Binder Modified by Recycled Polyethylene and Ground Tire Rubber. WASET Int. J. Civil and Environ. Eng., 2018, **12**, №6: 599–603.
 95. Hryhorieva O.P., Ahmedzade P., Kasanagh S. H., Starostenko O.M., Fainleib O.M. Extension of the pavement service life by bitumen modification with thermoplastic dynamic vulcanizates based on polymer wastes. Polymer journal, 2019, **XLI**, № 4: 253–261. <https://doi.org/10.15407/polymerj.41.04.253>.
 96. Hassanpour-Kasanagh S., Ahmedzade P., Fainleib A.M., Behnood A. Rheological properties of asphalt binders modified with recycled materials: A comparison with Styrene-Butadiene-Styrene (SBS). Constr. Build. Mater., 2020, **230**: 117047. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117047>
 97. Ahmedzade P., Fainleib A., Günay T., Grigoryeva O., Kultayev B., Starostenko O., Sakhno V. Use of maleic anhydride grafted recycled polyethylene treated by irradiation in bitumen modification. E&E Congress 6th Eurasphalt & Eurobitume Congress | 1-3 June 2016 | Prague, Czech Republic. <https://doi.org/10.14311/EE.2016.155>.
 98. Fang C., Yu R., Liu S., Li Y. Nanomaterials Applied in Asphalt Modification: A Review. J. Mater. Sci. Technol., 2013, **29**, no. 7: 589–594. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.04.008>.
 99. Yao H., You Z. Effectiveness of Micro- and Nanomaterials in Asphalt Mixtures through Dynamic Modulus and Rutting Tests. Journal of Nanomaterials, 2016, **2016**: Article ID 2645250, 14 p. <https://doi.org/10.1155/2016/2645250>.
 100. Tabatabaie K., Tabatabaie F. Assessment of Nanomaterials Use in Asphalt. International Journal of Constructive Research in Civil Engineering, 2019, **5**, no. 4: 6–12. doi:10.20431/2454-8693.0504002.
 101. Crucho J., Picado-Santos L., Neves J., Capitão S. Review of Nanomaterials' Effect on Mechanical Performance and Aging of Asphalt Mixtures. Appl. Sci., 2019, **9**, no. 18: 36–57. <https://doi.org/10.3390/app9183657>.
 102. Tanzadeh J., Vahedi F., Kheiry P.T., Tanzadeh R. Laboratory Study on the Effect of Nano TiO₂ on Rutting Performance of Asphalt Pavements. Advanced Materials Research, 2012, **622–623**: 990–994. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.622-623.990>.
 103. Ye C., Chen H. Study on road performance of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ modified asphalt. New Building Materials, 2009, no. 6: 82–84.
 104. Li L., Yang L., Lin Y., Zhang X. A Compressive Review on High- and Low-Temperature Performance of Asphalt Modified with Nanomodifier. Advances in Materials Science and Engineering, 2021, **2021**: 5525459. <https://doi.org/10.1155/2021/5525459>.
 105. Taherkhani H., Afroozi S. Investigating the Performance Characteristics of Asphaltic Concrete Containing Nano-Silica. CEIJ, 2017, **50**, no. 1: 75–93. doi:10.7508/cej.2017.01.005.
 106. Yu J., Zeng X., Wu S., Wang L., Liu G. Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts. Mater. Sci. Eng., A, 2007, **447**: 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.037>.
 107. Wang D., Liu Q., Yang Q., Tovar C., Tan Y., Oeser M. Thermal oxidative and ultraviolet ageing behaviour of nano-

- montmorillonite modified bitumen, *Road Materials and Pavement Design*, 2021, 22, no. 1: 121–139. doi.org/10.1080/14680629.2019.1619619.
108. Zahedi M., Barati M., Zarei M. Evaluation the Effect of Carbon Nanotube on the Rheological and Mechanical Properties of Bitumen and Hot Mix Asphalt (HMA). *Electronic Journal of Structural Engineering*, 2017, 17, no. 1: 76–84.
109. Ziari H., Farahani H., Goli A., & Sadeghpour Galooyak S. The Investigation of the Impact of Carbon Nano Tube on Bitumen and HMA Performance. *Pet. Sci. Technol.*, 2014, 32, no. 17: 2102–2108. <https://doi.org/10.1080/10916466.2013.763827>.
110. Faramarzi M., Arabani M., Haghi A.K., Mottaghitalab V. Carbon nanotubes-modified asphalt binder: Preparation and characterization. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 2015, 8, no. 1: 29–37, [https://doi.org/10.6135/ijprt.org.tw/2015.8\(1\).29](https://doi.org/10.6135/ijprt.org.tw/2015.8(1).29).
111. ul Haq M. F., Ahmad N., Jamal M., Anwar W., Kitbag A., Husain S. Carbon Nanotubes and Their Use for Asphalt Binder Modification: A Review. *Emerging Materials Research*, 2020, 9, no. 2: 234–247. <https://doi.org/10.1680/jemmr.18.00115>.
112. ul Haq M.F., Ahmad N., Nasir M.A., Jamal M., Hafeez M., Rafi J., Zaidi S.B.A., Haroon W. Carbon Nanotubes (CNTs) in Asphalt Binder: Homogeneous Dispersion and Performance Enhancement. *Appl. Sci.*, 2018, 8, no. 12: 26–51. doi.org/10.3390/app8122651.
113. Wu S., Tahri O. State-of-art carbon and graphene family nanomaterials for asphalt modification. *Road materials and pavement design*, 2021, 22, no. 4: 735–756. <https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1642946>.
114. Shekhovtsova S. Yu. Effective asphalt concrete based on nanomodified polymer-bitumen binder. Thesis. Belgorod, 2016. 192 p. (Rus.).

Received 13.05.2021

V.V. Trachevskyi,

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

e-mail: meches49@ukr.net

K.O. Ivanenko,

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

e-mail: k_ivanenko@i.ua

O.M. Fainleib,

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

e-mail: fainleib@i.ua

MODIFICATION OF BITUMINOUS BINDERS FOR ASPHALT CONCRETE PAVEMENTS

The review is devoted to the analysis of modern research in the development of formulations and technology for the manufacture of composites based on bituminous binders for the creation of improved asphalt concrete. Methods for modification of bitumen by polymer additives, chemical stabilizers, industrial wastes (recycled polymers, ground tire rubber, fly ash, etc.), nanodispersed additives and carbon nanomaterials to obtain the necessary predetermined properties are considered. The positive and negative aspects of using various modifiers are analyzed. The efficiency of modification of bituminous binders with recycled polymers and nano(ultra)dispersed fillers is shown, which makes it possible to create composites based on bituminous binders for asphalt concrete pavements with high performance characteristics. The optimal content of additives to the bitumen binder has been analyzed: the amount of thermoplastic polymers and thermoplastic elastomers in the range of 3-10 wt.%, thermosetting polymers – over 10 wt.%, elastomers – up to 15 wt.%, and nano-sized additives: nano-oxides \geq 5 wt.%, nanoclay \sim 3 wt. %, carbon nanotubes, graphene $<$ 1.2 wt.%. Modification of bitumen with recycled polymers and partial replacement of expensive polymer modifiers with cheaper polymer waste, composite modifiers, namely recycled polymer mixed with ground tire rubber and / or fly ash are considered. This allows solving the environmental problems (waste utilization and secondary use) and reduce the cost of asphalt concrete.

From the analysis of the experimental results, it becomes clear that for prediction of the properties of modified asphalt concrete, the basic characteristics of the original bitumen, which can differ significantly, are important, as well as the type of modifier (combination of modifiers), its chemical nature, and the efficiency of its dispersing in bitumen. The different chemical composition of the initial bitumen and its physicochemical properties probably play a primary role in imparting high and low temperature properties to asphalt concrete. Modification of a bituminous binder with waste polymers and nanofillers, first of all, makes it possible to improve such important performance characteristics of bitumen and asphalt concrete, such as softening temperature, penetration, penetration index, ductility, viscosity, moisture resistance, complex shear modulus, rutting parameter, resistance to cracking, etc.

Key words: bituminous binder, asphalt concrete, polymer modifiers, polymer waste, recycled polymers, ground tire rubber, fly ash, carbon nanotubes, physical and mechanical properties.