

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

_____ А.Г. Галстян

«__» _____ 2020р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»

освітньо-професійної програми «Хімічні технології високомолекулярних сполук»

**Тема: «Технологічні аспекти модифікування полімер-бітумних в'язучих для
асфальтодорожних покриттів з високими експлуатаційними
характеристиками»**

Виконавець: студентка 2 курсу групи ХС 203М Гурська І.П.

Керівник : доцент, к.х.н. Тітова О.С.

Консультант розділу «Охорона праці»: _____ Халмурадов Б.Д.

Консультант розділу «Охорона навколишнього середовища»: _____ Гай А.Є.

Нормоконтролер: _____ Максимюк М.Р.

КИЇВ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії і технології
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології високомолекулярних сполук»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А.Г.Галстян

“ _____ ” _____ 2020р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Гурської Ірини Павлівни

1. Тема кваліфікаційної роботи: «Технологічні аспекти модифікування полімер-бітумних в'язучих для асфальтодорожніх покриттів з високими експлуатаційними характеристиками»

затверджена наказом ректора від 02.10.2020р. №.1897/ст.

2. Термін виконання роботи: з 02.10.2020 р. по 31.12.2020 р.

3. Вихідні дані до роботи:

- методи модифікації бітумів;
- зразки вторинних полімерів;
- вуглецеві наноматеріали.

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Літературний огляд з питань технологічних аспектів модифікації бітумів для асфальтобетонних покриттів. Розділ 2. Зразки та методи дослідження. Розділ 3. Експериментальні результати та їх обговорення. Розділ 4. Охорона праці. Розділ 5. Охорона навколишнього середовища. Висновки. Список бібліографічних посилань.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: таблиці,

рисунок.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Огляд наукової літератури з методів модифікації бітумів. Оформлення літературного огляду	05.10..20- 20.10.20	
2.	Вибір оптимального методу модифікації	21.10.20- 10.11.20	
3.	Підбір оптимальних технологічних параметрів модифікації бітумів	11.11.20- 13.11.20	
4.	Дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих бітумів	13.11.20- 20.11.20	
5.	Обробка, аналіз і узагальнення експериментальних результатів	21.11.20- 22.11.20	
6.	Розробка розділів охорони праці та охорони навколишнього середовища	23.11.20- 24.11.20	
7.	Оформлення пояснювальної записки і підготовка до захисту	21.11.20- 30.11.20	

7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б.)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона праці	Халмурадов Б.Д. доцент		

Охорона навколишнього середовища	Гай А.Є. Доцент		
--	--------------------	--	--

Дата видачі завдання: «5» жовтня 2020 р.

Керівник кваліфікаційної роботи: _____ Тітова О.С.

Завдання прийняла до виконання: _____ Гурська І.П.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Технологічні аспекти модифікування полімер-бітумних в'язучих для асфальтодорожніх покриттів з високими експлуатаційними характеристиками»: 89 с., 10 рис., 4 табл., 66 літературних джерела.

Об'єктом дослідження є композиційні матеріали на основі бітумних в'язучих, модифікованими вторинними полімерними матеріалами, структурованих вуглецевими нанонаповнювачами.

Мета досліджень. Мета досліджень полягала у розробці технологічних аспектів створення ефективних наномодифікованих полімербітумних в'язучих, що забезпечують високі експлуатаційні властивості і довговічність асфальтобетону на їх основі.

Для досягнення основної мети досліджень необхідно було вирішити такі задачі:

- розробити технологічні методи отримання наномодифікованих полімербітумних в'язучих;
- розробити склад наномодифікованих полімербітумних в'язучих;
- визначити рівень експлуатаційної надійності полімербітумних в'язучих, модифікованими вуглецевими нанонаповнювачами і галузі їх ефективного застосування.

Методи дослідження. Вирішення поставлених у роботі задач виконано з використанням методів фізико-механічного аналізу, електронна мікроскопія;

АСФАЛЬТОБЕТОНЕ ПОКРИТТЯ, ПОЛІМЕР, БІТУМНЕ В'ЯЖУЧЕ, БАГАТОШАРОВІ НАНОТРУБКИ, МОДИФІКАЦІЯ, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ.

ЗМІСТ	
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ	8
ВСТУП.....	9
ОСНОВНА ЧАСТИНА	13
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	13
1.1. Бітуми, їх властивості та застосування	13
1.2. Методи модифікації бітумів	18
1.3. Висновки до розділу 1	37
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	38
2.1. Зразки бітумних в'язучих.....	38
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	51
3.1.Отримання полімербітумних в'язучих та їх дослідження.....	51
3.2. Аналіз отриманих експериментальних результатів	58
3.3.Висновки до розділу 3	59
РОЗДІЛ 4.ОХОРОНА ПРАЦІ	60
4.1. Аналіз умов праці.....	60
4.1.1. Організація робочого місця	60
4.2. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників	61
4.2.1. Мікроклімат робочої зони.....	61
4.2.2. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони	62
4.3. Розробка заходів з охорони праці.....	63
4.3.1. Захист від виробничого шуму і вібрацій	63
4.4. Електробезпека.....	63
4.5. Пожежна безпека.....	64
4.6. Навчання та перевірка з питань охорони праці	65
4.7. Спецодяг та засоби індивідуального захисту працівників	65
4.8. Розподіл повноважень з охорони праці	66
4.9. Розрахунова частина.....	66
4.10. Висновки до розділу 4	69
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	70
5.1. Вплив бітумів на навколишнє природне середовище	70

5.2. Методи і засоби захисту навколишнього середовища від негативних впливів бітуму	72
5.3. Законодавча база захисту НС на хімічному підприємстві.....	76
5.4. Висновки до розділу 5	80
ВИСНОВКИ.....	82
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ.....	83

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ

ПБВ – полімербітумне в'язуче;

СБК– стирол-бутадієновий каучук;

СБС – стирол-бутадієн-стирол;

АБ – асфальтобетон;

СЕМ - скануюча електронна мікроскопія;

БШВНТ – багатошарові вуглецеві нанотрубки;

ВНТ – вуглецеві нанотрубки;

2,4-ДХБ – пероксид 2,4-дихлорбензолу;

ССО -складна структурна одиниця;

ІЧ-спектроскопія –інфрачервона спектроскопія;

ВСТУП

Актуальність роботи. Одним з основних стратегічних завдань, спрямованих на вирішення економіко-соціальних, військових та інших аспектів розвитку країни, є модернізація дорожньо-будівельного комплексу і перехід до європейських стандартів якості.

В таких умовах пріоритетним завданням стає висока якість дорожніх об'єктів протягом усього експлуатаційного періоду та збільшення термінів служби дорожніх покриттів, зниження витрат на їх утримання і ремонт. Основний конструкційний дорожній матеріал - асфальтобетон, чутливий до коливань температури зовнішнього середовища, що в сукупності з механічними діями від транспортних навантажень, обумовлює його недостатню експлуатаційну надійність в умовах зміни температур і призводить до утворення тріщини і пластичних деформацій. Тому зберігається актуальність підвищення ефективності асфальтобетонів для покриття автомобільних доріг, в тому числі за рахунок використання технологій наномодифікування органічних в'язучих вуглецевими наноматеріалами (ВНМ).

Очевидними причинами передчасного зносу автомобільних доріг під дією зростання інтенсивності руху та збільшення осьових навантажень автомобільного транспорту є низька якість застосовуваних компонентів, недосконалість методів проектування складів асфальтобетону і доріг, недостатня якість технології виготовлення асфальтобетонного покриття. Перспективним матеріалознавчим напрямком підвищення довговічності асфальтобетонів є застосування різних добавок, що модифікують, що змінюють як деформативні і механо-термічні властивості органічного в'язучого, так і активність його взаємодії з мінеральними компонентами. В даний час самостійну групу модифікаторів представляють нанорозмірні добавки різної природи. Механізм їх впливу на бітум і інтенсивність його взаємодії з мінеральними компонентами вивчені не повністю. Це актуалізує наукові дослідження, в яких інструментарієм для регулювання процесів структуроутворення матеріалу є нанорозмірні добавки і наномодифікатори.

Структура асфальтобетону визначається технологічними параметрами при приготуванні і укладанні суміші, а також залежить від складу компонентів і їх взаємодії між собою.

Вибір компонентів асфальтобетону і необхідних вимог до них обумовлюється умовами експлуатації, типом бетону і його призначенням в дорожньої конструкції. Основними компонентами асфальтобетону є органічне в'язуче, мінеральні компоненти різного гранулометричного складу і добавки, що регулюють параметри структури і показники експлуатаційних характеристик.

Традиційною в'язучою речовиною в асфальтобетоні є високомолекулярні органічні в'язучі на основі вуглеводнів. Найпоширенішим органічним в'язучим, застосовуваним для виготовлення асфальтобетону, є дорожні нафтові бітуми. Їх клас і марку визначають, виходячи з кліматичних умов, в яких планується будівництво автодороги і інтенсивності навантажень, які будуть на неї впливати.

Бітумне в'язуче в об'ємному значенні має незначну частку в асфальтовій суміші, але воно є ключовим елементом, що впливає на експлуатаційні характеристики асфальтової суміші.

Характерною особливістю бітуму є його чутливість до дії температури. При розігріві бітум, як правило, з твердого стану переходить у рідкий, що забезпечує при приготуванні суміші обволікання мінеральних матеріалів, склеювання частинок між собою і утворення міцного конгломерату.

В даний час є передовий вітчизняний і зарубіжний досвід, демонструє ефективність застосування технологій наномодифікування в дорожньо-будівельних матеріалах. Доведено, що застосування первинних наноматеріалів (вуглецевих нанотрубок) дозволяє підвищити експлуатаційні властивості асфальтобетону до 30%. Також численними дослідженнями встановлено ефективність застосування полімерно-бітумних в'язучих (ПБВ), які відрізняються від нафтового дорожнього бітуму, поліпшеними показниками фізико-механічних властивостей і довговічністю. Однак для ПБВ характерні схильність до розшарування і старінню, а також низька адгезія до мінерального матеріалу. Досліджень, присвячених вивченню впливу

вуглецевих нанотрубок на структуру і властивості ПБВ і розробці технологій асфальтобетонів на їх основі, в науково-технічній літературі не виявлено.

Мета досліджень. Мета досліджень полягала у розробці технологічних аспектів створення ефективних наномодифікованих полімербітумних в'язучих, що забезпечують високі експлуатаційні властивості і довговічність асфальтобетону на їх основі.

Для досягнення основної мети досліджень необхідно було вирішити такі задачі:

- розробити технологічні методи отримання наномодифікованих полімербітумних в'язучих;
- розробити склад наномодифікованих полімербітумних в'язучих; визначити рівень експлуатаційної надійності полімербітумних в'язучих, модифікованими вуглецевими нанонаповнювачами і галузі їх ефективного застосування.

Предметом дослідження є експлуатаційні характеристики асфальтобетонних покриттів на основі бітумних в'язучих, модифікованими полімерними матеріалами та вуглецевими нанонаповнювачами.

Наукова новизна отриманих результатів. Розроблено технологічні аспекти формування якості полімербітумних в'язучих, модифікованими вуглецевими нанонаповнювачами, сутність яких полягає в цільовому підборі складу; запропоновано склад компонентів; експериментально доведено, що отримані полімербітумні в'язучі, модифікованими вуглецевими нанонаповнювачами, мають найбільш однорідну, завершену і енергетично стабільну структуру, які забезпечують оптимальний комплекс заданих експлуатаційних характеристик.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлені залежності впливу основних рецептурних і технологічних факторів на показники фізико-механічних і експлуатаційних властивостей наномодифікованих полімербітумних в'язучих. Розроблені рецептури і технологічні режими

приготування наномодифікованих полімербітумних в'язучих для асфальтобетонів, що дозволяють підвищити їх міцності і деформаційні характеристики. А це показує можливість отримання асфальтобетонів, на основі полімербітумних в'язучих, модифікованих ВНТ, що володіють підвищеними експлуатаційними властивостями, довговічністю з прогнозованим бездефектним терміном служби 14-16 років.

ОСНОВНА ЧАСТИНА

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1. Бітуми, їх властивості та застосування

Асфальтобетон - основний штучний конструкційний матеріал, використовуваний в покритті автомобільних доріг, що складається з раціонально підбраної суміші мінеральних компонентів і в'язучого. Його завдання полягає в забезпеченні необхідних функціональних властивостей дорожнього покриття.

У зв'язку з цим, проектування складу асфальтобетону є важливим ланкою в розробці заходів, спрямованих на виключення дефектів, що виникають в процесі експлуатації покриття [1-2].

Зміна температури і агресивна дія води при експлуатації покриттів сприяє утворенню різних дефектів: пластичних деформацій, зсувів, напливів, температурних тріщин і лущення, що призводить до руйнування асфальтобетону в покритті на ранніх термінах експлуатації. Зазначені дефекти обумовлені, перш за все, залежністю реологічних і фізико-механічних показників органічного в'язучого від погодно-кліматичних умов, а також якості і стану поверхні, що використовуються в галузі, сировинних мінеральних матеріалів [4].

Експлуатаційні властивості будь-якого будівельного матеріалу, в тому числі і асфальтобетону, визначаються його складом і структурою. При цьому склад характеризує вид і кількісне співвідношення компонентів суміші, а його структура обумовлена характером зв'язку між в'язким і контактуючими частинками, їх формою і взаємним розташуванням відносно один одного. Тому, численні дослідження в цій області спрямовані на виявлення взаємозв'язку між властивостями і структурними ознаками їм відповідними, а також аналіз процесів, що відбуваються на мікрорівні, що дозволяє регулювати фізико-хімічні властивості досліджуваних матеріалів [4,5].

Довговічність асфальтобетонних покриттів визначається якістю застосовуваних кам'яних матеріалів і бітумних в'язучих, які в більшій ступеня

схильних до негативним впливам, пов'язаним зі збільшенням транспортних навантажень і погодних умов. Не дивлячись на те, що зміст в'язучого, в складі асфальтобетону, становить всього 5-7%, зміни його властивостей, в цілому, визначають стан всього асфальтобетонного покриття.

Бітум, який має термопластичну природу, водостійкість і адгезію до інших речовин, є основним технічним матеріалом. Існує понад сто різних галузей промисловості або продуктів, в яких використовується бітум. Майже в кожному будинку, будівлі чи зоні руху використовується бітум у різній формі. Бітум використовує різні способи будівництва тротуарів, доріг із заповнювачем до гідроізоляційної мембрани в покрівельних та конструкційних цілях. Бітум служить в основному сполучною речовиною в ущільнених асфальтобетонних сумішах, які, в свою чергу, широко використовуються в багатьох типах доріг, вулиць, злітно-посадкових смуг та пакувальних площ. Інші сфери використання бітуму - це фарби та покриття, папір, гумові вироби, електричні кабелі та інші вироби електротехнічної промисловості.

Бітуми - це результат переробки важких нафтових залишків - гудронів, мазутів, асфальтів деасфальтизації, крекінг - залишків, екстрактів селективного очищення масляних фракцій.

Бітум - це суміш вуглеводнів та сполук переважно вуглеводневого характеру, що змінюється як за хімічними, так і за молекулярними розмірами. Ці вуглеводневі компоненти переходять від неполярних аліфатичних воскових сполук до високополярних конденсатних ароматичних речовин. Вуглець і водень складають приблизно 90-95% бітуму. Відновлення бітуму складається з таких гетероатомів, як азот, кисень та сірка [6]. Знання хімії бітуму значною мірою засновані на поділі за допомогою органічних розчинників на групи подібних властивостей. Що стосується асфальтових бітумів, Marcusson [7] подає наступні групи сполук, номенклатура яких загалом прийнята. Карбоїди являють собою частину асфальтового бітуму, яка є нерозчинним дисульфідом вуглецю. Карбени розчиняються в сірковуглеці, але нерозчинні в тетрахлориді вуглецю. Обидва вони присутні в бітумі в невеликих кількостях. Асфальтени отримують після

звільнення асфальтових бітумів від карбенів та карбоїдів шляхом осадження легкою нафтовою нафтою 86-88 ° С. Вони дуже ароматичні і містять ущільнені кільця. Асфальтні смоли - це аморфні тверді речовини від червонуватого до темно-коричневого забарвлення, і розчинні у легкій нафтовій нафті, а також у розчинниках для асфальтенів. Груповий хімічний склад бітуму - це поділ бітуму, в результаті адсорбції, на умовні фракції, які представляють собою складні з'єднання, об'єднані за ознакою розчинності.

Бітум - це в'язкопружна речовина, яка поводить себе як еластична тверда речовина при низьких температурах або під час швидкого навантаження. При високій температурі або повільному навантаженні він поводить себе як тягуча рідина. Ця класична дихотомія створює потребу в поліпшенні експлуатаційних якостей бітуму, щоб мінімізувати розтріскування напружень, що виникає при низьких температурах і пластичну деформацію при високих температурах.

Таким чином, бітум можна уявити як дисперсійну систему, що складається із сукупності різних високомолекулярних сполук нафти, а також їх похідних (вуглеводні, смоли і асфальтени) [8]. Кожна з виділених фракцій виконує в бітумі певну функцію.

Так масла визначають рухливість бітумів, плинність, знижують температуру розм'якшення і температуру крихкості. Вони складаються з суміші:

- парафінових вуглеводнів, представлених гомологічними рядами нормальних і розгалужених алканів, які мають густину 790-820 кг / м³ [9];
- нафтових вуглеводнів, з щільністю 820-870 кг / м³, які при окисленні утворюють смоли;
- ароматичних вуглеводнів: моноциклічних, що мають молекулярну масу 450-620 а.е.м., біциклічних - 430-600 а.е.м., поліциклічних - 420-670 а.е.м. При переході від моно- до поліароматичних сполук бічні вуглеводневі ланцюги зменшуються.

Смоли додають бітуму твердість, пластичність і еластичність [9-10]. В їх склад входять сполуки фенолів і азотистих основ, з'єднання з аліфатичними

радикалами і довгими алкільними ланцюгами. Молекулярна маса смол становить від 300 до 2500 а.о.м., а щільність коливається в межах 990-1100 кг / м³ [11-12].

Асфальтени є найбільш високомолекулярною фракцією нафти і бітумів, нерозчинної в легких алканах (петролейному ефірі). Середній елементний склад асфальтенів, % мас: С - 82 ± 3, Н - 8,1 ± 0,7, О - 5, N - 2-19, V, Ni - 0,01-0,02. Крім того, в асфальтенів є мікрокількість Fe, Са, Mg, Cu. Більш детальні дослідження асфальтенів і залишків нафти [13-17] з застосуванням сучасних методів (малокутове розсіювання нейтронів і рентгенівських променів, ультразвукова спектроскопія, ядерно-магнітний резонанс, динамічний розсіювання світла, флуоресцентна кореляційний спектроскопія, деполаризація флуоресценції, зворотна ебуліоскопія, гелпроникаюча хроматографія та ін.) дозволили встановити основні їх морфоструктурні ознаки, а також початкові розміри молекули асфальт, які починаються від 1 нм [18-21]. Але, варто зазначити, що дослідження в цій галузі тривають, і розмірні дані можуть оновлюватися.

Дослідженнями [22] встановлено, що гетероатоми, в значній кількості входять до складу поліциклічної ароматичної структури (асфальтени), можуть надати молекулі полярність. Поляризація систем з конденсованими ароматичними кільцями і поділ зарядів, створюване гетероатомами, призводять до того, що центри сусідніх молекул асфальтенів притягуються один до одного, тоді як зовнішні ланцюга відштовхуються ланцюгами інших молекул. Така будова узгоджується з моделлю Йена [23], запропонованої в 1961 році, в якій розглядається упаковка асфальтенових систем з конденсованими кільцями. Відповідно до цієї моделі, асфальтени характеризуються кристалоподібною структурою і представлені в вигляді пачковим асоціатів з діаметром 0,9-1,7 нм, які складаються з 4-5 шарів, і знаходяться на відстані один від одного на 0,36 нм [24]. Сольватна оболонка з масл і смол не дає злипатися часткам асфальтенів [22,25-29]. Молекулярна маса асоціатів коливається від 1500 до 4000 а.е.м. [29-31]. Завдяки полярності молекул асфальтенів, вони структуруються в асоціативні у вигляді пачок, які розташовуються паралельно один до одного.

Структура асфальтенів нагадує структуру графіту (Рис.1.1).

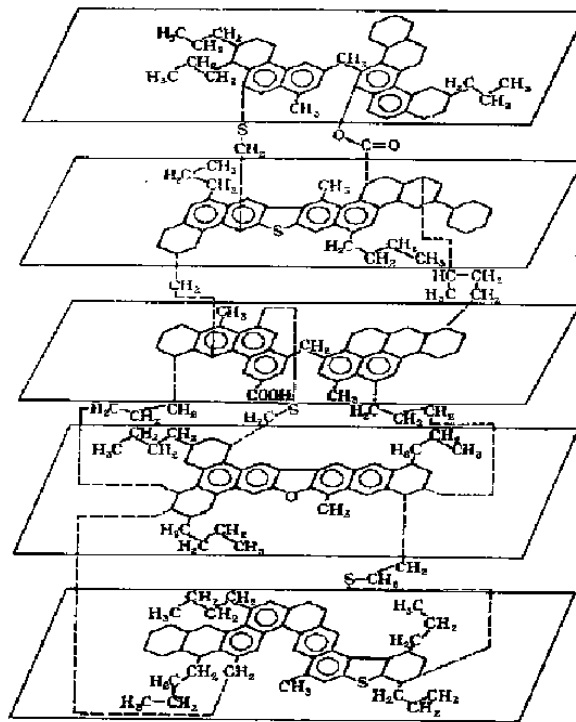


Рис. 1.1. Модель молекули асфальтенів

Така псевдосферична частка є зародок твердої фази колоїдних розмірів. Ці дані узгоджуються і знаходять своє відображення, в дослідженнях [32], де зародок асфальт - первинна структура, характеризується собою мінімальну кількість надмолекулярної структури, самостійно існуюча в даний момент часу. Оскільки зародок характеризується надмірною поверхневою енергією, для його компенсації навколо нього існує перехідний (сольватний) шар. Під дією зовнішніх факторів зародки можуть руйнуватися, з утворенням молекулярних розчинів або рости. У процесі росту зародка за допомогою міжмолекулярних взаємодій, формується надмолекулярна структура і сольватний шар, які здатні до самостійного існування. Їх називають складною структурною одиницею (ССО), ядро якої утворено твердою речовиною (асфальтени, парафіни) або нерозчинною рідиною.

В результаті спрямованої зміни геометричних розмірів ССО і міжфазного шару під зовнішніми впливами реалізуються стадії переходу, які впливають на властивості міцності бітумного в'язучого. По мірі переходу з вільно -

дисперсного стану в зв'язно - дисперсний стан безперервно змінюється структура і механічна міцність бітуму.

В даний час отримали розвиток дві основні моделі будови молекул асфальтенів - «архіпелаг» (а) і «континент» (б) (Рис. 1.2).

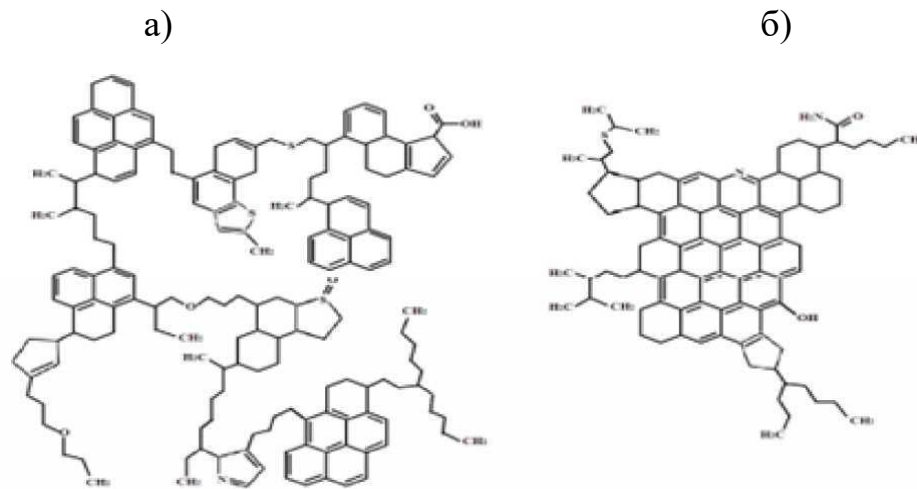


Рис. 1.2. Модель молекул асфальтенів: а) тип «архіпелаг»; б) тип «Континент»

Основна відмінність моделей асфальтенів а і б полягає в їх різній здатності до агрегації. Молекули асфальтенів «континент» (б) навіть при низьких концентраціях утворюють агрегаційні форми, в які потім впроваджуються молекули асфальтенів «архіпелаг» (а). Таким чином, молекули асфальтенів (а) і (б) утворюють дисперсну фазу, де ядро представлено стопками.

1.2. Методи модифікації бітумів

Бітум - основний компонент дорожніх асфальтобетонів, який використовується в якості в'язучої речовини [33-35]. Незважаючи на технологічність, легковкладальність і ремонтпридатність дорожньо-будівельних матеріалів, приготованих на основі бітуму, для нього характерні і недоліки, такі як, чутливість до знакозмінних температур, низькі адгезійні характеристики і схильність до постійних змін властивостей в часі (крихкість і старіння). У поєднанні з напруженим станом від механічних і динамічних

зусиль це призводить до порушення суцільності структури асфальтобетонних покриттів - тріщин, що призводить до втрати деформаційної стійкості.

З огляду на основну структуру, роль бітуму в сукупності з мінеральним порошком в складі асфальтобетону і дедалі зростаючу навантаження на дорожнє полотно (покриття), необхідно системно підходити до поліпшення властивостей органічних в'язучих. Цього можна досягти шляхом спрямованого поліпшення властивостей органічного в'язучого різними сучасними модифікаторами: полімерними добавками, антиоксидантами, наномодифікатори, ПАР і т.д.

В даний час, для забезпечення необхідної якості використовуваних органічних в'язучих, застосовуються два основних напрямки модифікування: технологічний і рецептурний. На рис. 1.3 представлені основні способи модифікування бітумних в'язучих, існуючі на даний момент.

Технологічні способи засновані на механічному або фізичному впливу на структуру бітумних в'язучих, рецептурні ж, в свою чергу, засновані на введення до складу додаткових компонентів, що змінюють структуру і властивості бітумних в'язучих [14].

Технологічні способи модифікації включають в себе різні фактори, пов'язані з процесами приготування, і фізичні дії, з яких можна виділити основні напрямки: ультразвукова обробка, електромагнітне випромінювання, ПЧ-вплив, СВЧ-активація, механоактивація, рентгенівське опромінення, кавітаційна обробка.

Використання СВЧ-установок для модифікування бітумних в'язучих має певні переваги, такі як, рівномірний розподіл енергії по всьому об'єму робочої камери, а також їх технологічність, простота використання і обслуговування обладнання [36]. Застосування СВЧ впливу при обробці органічних в'язучих, призводить до поліпшення їх властивостей. Так, в роботі [37], встановлено, що СВЧ обробка покращує взаємодію в системі «бітумних в'язучих - мінеральний наповнювач». Це обумовлено структурними змінами бітумного в'язучого, що тягне за собою збільшення його активності. Використання бітумних в'язучих,

підданого СВЧ обробці, в асфальтобетонах забезпечило поліпшення міцності дорожнього композиту [38].

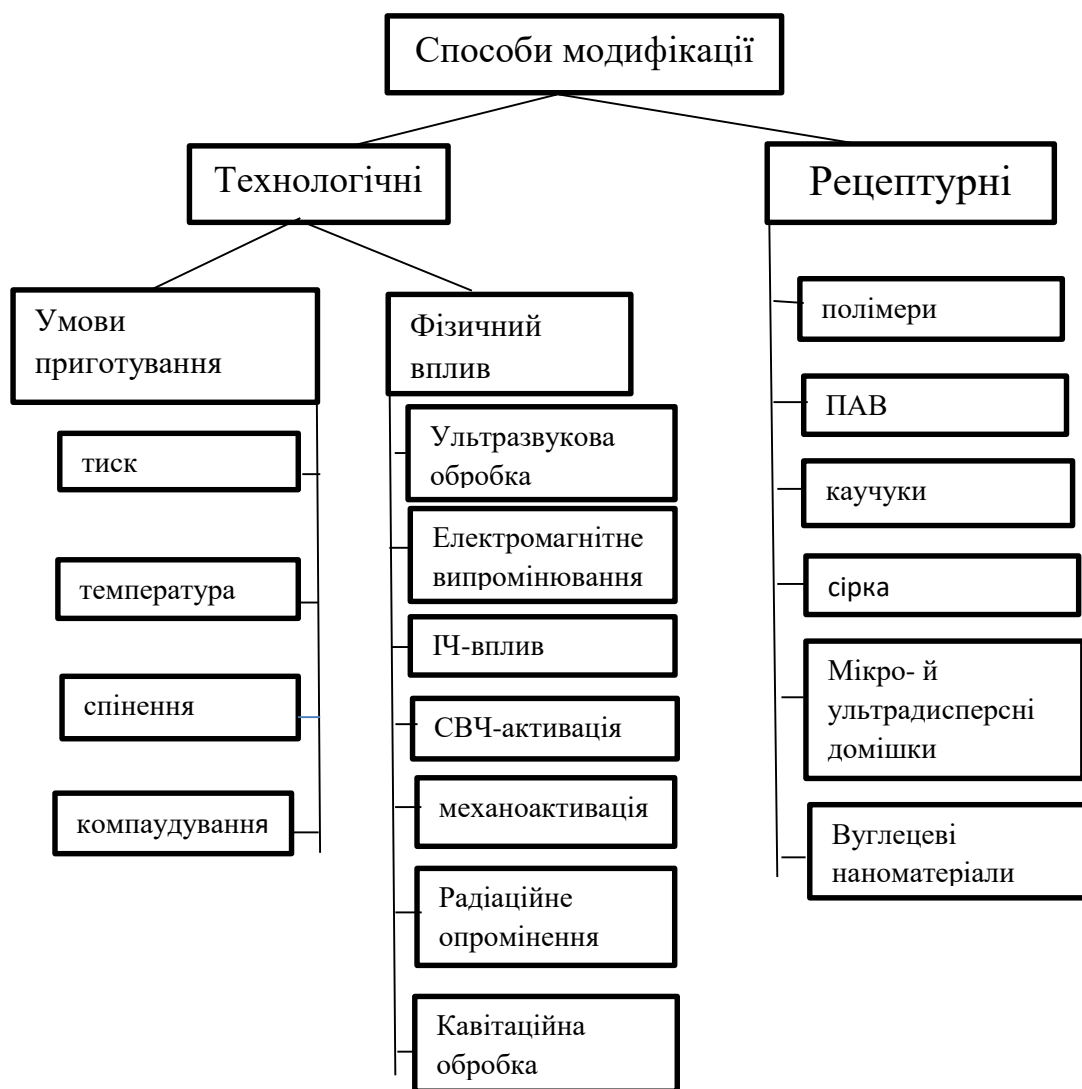


Рис 1.3. Основні способи модифікування бітумних в'язучих

В якості зовнішніх факторів впливу, що впливають на структуру нафтових полідисперсних систем, використовують електричні, електромагнітні, магнітні, вібраційні або акустичні поля [35].

Поліпшення показників властивостей бітумних в'язучих багато в чому залежить від інтенсивності докладених механічних впливів. Однак, застосування технологічних методів, не дивлячись на їх ефективність, вимагає складного апаратного оформлення, високої трудомісткості, витрат енергії та великих капіталовкладень. З цієї точки зору, більш доступним і простим способом

модифікації бітумних в'язучих, а також раціональним і ефективним, є рецептурний. Він ґрунтується на введенні до складу модифікуючих добавок на різних стадіях отримання і переробки бітумних в'язучих [37].

З метою поліпшення якісних властивостей бітуму та асфальту застосовуються модифікатори та добавки, наприклад для підвищення еластичності, поліпшення термостійкості, поліпшення адгезії до заповнювача, зменшення в'язкості, підвищення стійкості до старіння, запобігання відтоку в'язучого з поверхні заповнювача тощо. Добавки можна класифікувати за типами:

- модифікатори (полімерні),
- протизадирні засоби,
- промотори адгезії,
- емульгатори,
- поверхнево-активні речовини [38].

У вітчизняній літературі відсутня повна систематизація і класифікація добавок, що модифікують, що тягне за собою певні труднощі в їх вивченні, раціональному виборі і використанні.

Автори [39] узагальнили модифікуючі добавки по речовому складу:

- мінеральні,
- органічні,
- органо-мінеральні.

За функціональним призначенням і впливу на структуру і властивості бітуму:

- пластифікуючі,
- розріджующих,
- адгезійні.

За назвою основних складових речовин, хімічних сполук і активних компонентів:

- азбестові,
- шлакові,

- цементні,
- івесткові,
- фосфорні,
- сірчані.

Органічні низькомолекулярні і високомолекулярні сполуки:

- амідні,
- поліізобутиленові,
- аміні,
- етилвінілацетатні,
- амідоаміні,
- дивінілстірольні,
- імідазолінові,
- полістирольні,
- блоксополімер.

На сьогоднішній день, серед всіх підходів, націлених на покращення показників, що характеризують якісні показники бітумних в'язучих для асфальтобетонів, активно популяризується полімерна модифікація.

Починаючи з другої половини минулого століття, напрямок модифікування бітумних в'язучих полімерами отримало бурхливий розвиток. Однак на перших етапах, це відбувалося безсистемно, досліджувалися різноманітні полімери, вівся пошук найбільш ефективних полімерних модифікаторів, технологій їх поєднання з бітумом, а також аналіз доцільності полімерів в тій чи іншій області, який триває, і до цього дня [40-41].

Багато видів полімерів, як правило, використовуються для модифікації бітуму в різних формах, таких як пластмаси, еластомери та регеновані каучуки. Еластомери, такі як сополімер стирол-бутадієн-стирол (СБС), стирол-бутадієновий каучук (СБК) та натуральна гума, можуть використовуватися з бітумом. СБС використовується як еластомер у цьому дослідженні. Пластик, такий як поліетилен (ПЕ), поліпропілен (ПП), полістирол та етиленвінілацетат

(ЕВА), використовується з бітумом. ЕВА та поліетилен низького тиску (ПЕНТ) використовуються в якості астермопластів [42].

Змішування полімерів у бітумі має важливі наслідки для інженерних властивостей бітумних матеріалів. Ступінь модифікації та вдосконалення експлуатаційних характеристик залежать від природи бітуму, хімічної природи полімеру, його дозування та хімічної сумісності, молекулярної маси, розміру частинок, а також умов процесу змішування, таких як тип змішувального / дисперсійного пристрою, час та температура відіграють важливу роль при визначенні модифікованих властивостей асфальту [43].

Підвищена стійкість покриттів на полімерно-бітумних в'язучих до пластичних деформацій і тріщин зумовили популярність цього виду модифікованого в'язучого в дорожньо-будівельних галузях багатьох європейських держав, де є значний досвід використання в дорожньо-будівельному матеріалознавстві, для поліпшення композиційних матеріалів на основі бітумних в'язучих ряду модифікаторів, таких як каучук (полі-бутадієновими, натуральний, бутилкаучук і ін.) термопластичні полімери (поліетилен, поліпропілен, полістирол, етіленвінілацетатний кополімер, етилен-пропілен-дієн-потрійний-кополімер, етилен-акрилатний кополімер), а також стирол-бутадієновий кополімери і блок-кополімерами (СБС) [44].

Найбільшого поширення набули полімери типу СБС, що пов'язано з їх здатністю не тільки збільшувати показники міцності, а й надавати ПБЗ еластичність - властивість, характерна для полімерів, причому при відносно невисокому їх змісту (від 3 до 5% від маси бітуму) [41].

Ефективність модифікування полімером, залежить від утворювані структури в полімерно-бітумних в'язучих [41].

З існуючих уявлень про структуру полімерно-бітумних в'язучих, найбільш достовірним є думка про те, що в таких системах полімер, при певному змісті, утворює просторові структурні каркаси, що відповідають за деформаційні характеристики композитів. Це положення добре узгоджується з сучасними теоріями про процеси структуроутворення в розчинах полімерів [42].

Існує гіпотеза [43], згідно з якою, вміст полімеру, достатнього для формування просторової сітки в бітумі, буде визначатися міцністю зв'язків у вузлу сітки і кількістю вузлів, а еластичність - гнучкістю ланцюгів між вузлами сітки.

На підставі цього, вирішальне значення для отримання композиції з просторовою структурною сіткою необхідні полімери, макромолекули яких здатні до асоціації. За цією ознакою всі полімери поділяються на дві групи [44]:

1. Полімери, макромолекули яких характеризуються схильністю до асоціації. Макромолекули таких полімерів містять функціональні групи і можуть утворювати міцну просторову структурну сітку. Завдяки взаємодії останніх між собою або «сполучених» структур з функціональними групами асфальтенів, утворюються хімічні зв'язки [45].

2. Полімери, макромолекули яких не виявляють схильності до асоціації. Їх макромолекули здатні утворювати просторову сітку лише за рахунок фізичних сил міжмолекулярної взаємодії або випадкових зачеплень і переплетень ланцюгів.

Щоб забезпечити формування суцільної структурної сітки в бітумі з мінімальним вмістом полімеру, необхідно віддавати перевагу першій групі полімерів.

Основна перевага ПБВ модифікованих полімерами першого типу, в порівнянні з традиційними дорожніми бітумами - створення рівномірного еластичної полімерної сітки в бітумному в'язкому, здатної до оборотної пластифікації при зміні температур [45].

Традиційне ПБВ складається з бітуму і полімеру. При необхідності в його склад може входити пластифікатор, який має найважливіше значення для забезпечення гомогенності і працездатності ПБЗ. З огляду на те, що асфальтени і спиртобензольні смоли, асоціюючи в комплекси, збільшуються в обсязі в 1,5-3 рази, тоді як полімер, збільшує свій обсяг до 10 разів, для кращого розчинення полімеру в в'язкому і поліпшення працездатності ПБВ при низьких і мінусових температурах, необхідне застосування пластифікатора [45].

Модифіковані полімером бітуми отримують шляхом механічного змішування або хімічних реакцій бітуму та одного або декількох полімерів у відсотках, як правило, від 3% до 10% відносно ваги бітуму. У першому випадку кажуть, що суміші є простими, оскільки між двома партнерами в системі не відбувається хімічних реакцій. У цьому випадку полімер розглядається як наповнювач, який надає конкретні властивості суміші. У другому випадку кажуть, що суміші є складними, оскільки між двома партнерами в системі відбувається хімічна реакція або якась інша взаємодія [46].

Модифіковані бітуми характеризуються як двофазна система: бітумна, переважно як асфальтенова матриця та полімерна матриця. З точки зору механізму взаємодії бітум / полімер, згідно з [47], модифікація полімеру призводить до термодинамічної нестабільної, але кінетично стабільної системи, в якій полімер частково набрякає легкими бітумними компонентами (мальтенами) і може набухати до дев'яти разів від початкового об'єму [48]. Конкуруючи за легкі фракції бітуму, полімери, як правило, викликають агрегацію міцел асфальтенів або збільшують ступінь їх асоціації, відповідно до природи вихідного бітуму. При високих температурах відносно низька в'язкість розплавленого мікро гетерогенного модифікованого полімером бітуму дозволяє речовинам зі схожою структурою та полярністю утворювати свої домени: набряклі полімери та асфальтени. Однак термодинамічна нестабільність цієї системи викликає поділ фаз (або осідання) під впливом гравітаційного поля. Отже, асоційовані асфальтенові міцели можуть осідати на дні суміші під час статичного зберігання в гарячому стані. Відповідно до цього механізму, на ступінь фазового поділу полімер модифікованих бітумів можуть впливати такі умови зберігання, як температура та час. Як показали автори [49], поділ фаз головним чином буде регулюватися природою основного бітуму та характеристиками та вмістом полімеру. На сьогодні для модифікації бітуму використовували різні типи добавок та полімерів [50].

Останніми роками було запроваджено новий вид модифікованої полімером бітумів. Він поєднує в собі класичні бітуми та асфальтобетонну техніку (WMA).

Одна з методологій, що застосовується для переходу від гарячих сумішей до асфальтів, заснована на використанні віску. Це пов'язано з тим, що вище температури плавлення вони діють як пластифікатори, тоді як при низьких температурах вони кристалізуються та діють як наповнювачі [31]. Хоча бітум добре консолідований, WMA є відносно новим, але швидко зростаючим, завдяки своїм економічним та екологічним перевагам. Порівняно з класичними асфальтами з гарячою сумішшю, теплі суміші загалом характеризуються меншими витратами палива та витратами, меншим виробництвом парникових газів, випарів та запахів, що покращує вплив на навколишнє середовище та умови праці, збільшує відстань, а також хороша технологічність при укладанні та ущільненні. Хоча природним чином присутні як складові компоненти всіх продуктів нафтової сировини і вивчалася в технічній літературі, де аналізували вміст бітумного віску [42] та його вплив на властивості бітуму та бітумної суміші [43-44], віски впливали на характеристики бітумного в'язучого. Наприклад, плавлення віску може пом'якшити бітум при високій температурі експлуатації, зменшуючи опір руйнування бруківки, тоді як при низьких температурах кристалізація воску може збільшити жорсткість і чутливість до втоми та термічного розтріскування. На сьогоднішній день все більше розвиваються бітуми, модифіковані теплими полімерами, які можуть підтримувати переваги обох технологій, хоча це непросте завдання, оскільки віски, що використовуються як теплі модифікатори, знижують в'язкість при високій температурі, одночасно збільшуючи жорсткість при низьких температурах та полімери робити в основному протилежне; просто додавання двох модифікаторів не гарантує посилення властивостей бітуму, як ті, що отримані додаванням одиничних. Наприклад, потрійна суміш бітум / полімер / віск має суттєво інші властивості (наприклад, в'язкопружність) від передбачуваних шляхом накладання ефекту лише воску та полімеру, а кінцевий ефект тепла та характеристики в'язучого речовини будуть визначатися взаємодією цих трьох речовин. Наукові дослідження цієї потрійної суміші досі обмежені.

Вплив старіння на склад та термічні властивості бітуму, модифікованого стирол-бутадієн-стиролом (СБС) були вивчені у [35].

Вплив швидкості зсуву та часу змішування на склад та теплові властивості бітуму та модифікованого СБС бітуму вивчали за допомогою комбінації інфрачервоної (FTIR) спектроскопії Фур'є, модульованої диференціальної скануючої калориметрії та термогравіметричного аналізу. Збільшення інтенсивності смуг поглинання ІЧ для карбонільних, сульфоксидних та ароматичних функціональних груп може корелюватися з окисненням бітуму як наслідком переробки, а також для модельованого тривалого старіння. Модифікація бітуму з 5 мас.% СБС підвищила термічну стабільність бітуму, змінила механізм деградації від одного процесу до одного з трьох етапів і призвела до підвищення (до 85°C) температури початку деградації зістарених зразків.

Відомо [36], що при використанні бітуму без пластифікаторів, отримати ПБЗ з оптимальним набором показників якості стає можливим при вмісту полімеру не менше 5%. При цьому в'язкість отриманого ПБЗ стає значно вищою від початкової бітуму, що викликає технологічні труднощі під час приготування асфальтобетонних сумішей на заводі. Збільшення температури приготування вище 160°C не доцільно, з огляду на те, що бітуми, використовувані в Україні, в основному є окисленими. Вони і схильні до інтенсивного старіння і крихкості при температурах, що перевищують 160°C, в той час як залишкові бітуми, широко використовувані за кордоном, витримують температуру 180-190°C [46]. Введення пластифікатора в бітумне в'язуче забезпечує не тільки необхідний температурний режим приготування ПБЗ і розчину здатність дисперсійного середовища вихідного в'язучого, що пригнічує зменшення товщини сольватної оболонки в асфальтобетонних асоціатах, а й збільшує технологічність виробництва продукту, а також ефективність введення полімеру.

Повсюдного використання ПБВ, не дивлячись на очевидну перспективність їх впровадження до складу асфальтобетону, перешкоджає висока собівартість і ряд інших недоліків, таких як багатокomпонентність складу,

що визначає нестабільність системи «бітум - полімер - пластифікатор», що ініціює розшарування і передчасне старіння в'язучого, а також невисока адгезія.

Одним з рішень цієї проблеми може бути використання вторинних полімерів, які пройшли спеціальну попередню переробку. Але в літературі таких робіт не виявилось.

Використання нанотехнологій і наносистем у виробництві будівельних матеріалів - це нове рішення при виборі сировини, технологій, управлінні формуванням структури композитних матеріалів [37].

Наноматеріали мають морфологічні особливості на наномасштабі, і особливо вони мають особливі властивості, що впливають з їх нанорозмірів [37].

Останнім часом шаруваті силікати стали широко застосовувати для модифікації полімерів. Полімерні ланцюги можуть інтеркалювати в прошарок глини, що робить глину диспергованою в полімерній матриці з нанометровим масштабом. Вони призводять до суттєві поліпшення теплових, механічних та бар'єрних властивостей полімерів.

У роботі [38] модифіковані асфальти готували шляхом змішування розплаву з різним вмістом монтморилоніту (ММТ) та модифікованого монтморилоніту (ОММТ – монтморилоніт + органічні катіонні ПАР). Результати дифракції рентгенівських променів показують, що модифікований ММТ асфальт може утворювати інтеркальовану структуру, тоді як ОММТ модифікований асфальт може утворити відшаровану структуру. Додавання ММТ та ОММТ до асфальту збільшує як температуру розм'якшення, так і в'язкість модифікованих асфальтів при високих температурах. Як наслідок, модифіковані асфальти ММТ та ОММТ мають покращені в'язкопружні властивості, що покращують стійкість до руйнування при високих температури. Порівняно з ММТ, ОММТ продемонстрував кращий ефект у покращенні точки розм'якшення та стійкості до руйнування асфальту, що сприяє до формування відшарованої структури в модифікованому ОММТ асфальті. Тести на стабільність зберігання виявляють,

що асфальти, модифіковані ММТ або ОММТ дуже стабільні, коли вміст монтморилоніту становить менше 3% мас.

Визначено стабільність зберігання модифікованого асфальту як важливий критерій виробництва та використання модифікованих асфальтів. Коли монтморилоніт модифікований асфальт зберігається в умовах спокою при високій температурі монтморилоніт можуть поступово рухатися і з'єднуватися разом і, нарешті, осідати, що може спричинити зміни у властивостях зразків між верхній і нижній відділи трубки, описані в розділі 2.5. Висока температура стійкості монтморилоніту до зберігання модифіковані асфальти вимірюються, а результати наведені в

Це вказує на те, що стабільність зберігання асфальтів, модифікованих ММТ або ОММТ, дуже стабільна, коли вміст глини є менше 3 мас. %. Однак відмінності у верхній і нижній частинах зростають із збільшенням вмісту монтморилоніту. Це може бути наслідком випадання надмірних частинок монтморилоніту, які не були інтеркальовані або відшаровані. Крім того, стабільність зберігання асфальтів, модифікованих ОММТ краще, ніж у модифікованого ММТ асфальту, що вказує що ОММТ має кращу сумісність та диспергуючу здатність з бітумною матрицею асфальту, ніж ММТ.

У роботі [39] представлені різні наноматеріали, що використовуються для модифікації асфальту, а також методи, що застосовуються для модифікації асфальту цими матеріалами, і також представлені ефекти впливу наноматеріалів на характеристики базового асфальту та обговорені механізми модифікації. На основі поточних результатів досліджень описано вплив параметрів процесу підготовки на сумісність кожної фази в модифікованому асфальту та стабільність модифікованої асфальтової системи.

У роботі [40] досліджували морфологію поверхні, реологічні та хімічні властивості бітуму, який був модифікований композитом глини та наночастинок діоксиду кремнію та підданий ультрафіолетовому (УФ) старінню в лабораторії. Об'ємна частка наночастинок, що знаходяться в сполучному, становила від 1 до 3%, діапазон температур, що розглядався, становив від 30 до 70 ° С. Морфологію

поверхні, реологічні та хімічні сполучні властивості аналізували за допомогою польової емісійної скануючої електронної мікроскопії (FESEM), динамічного зсувного реометра (DSR) та інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FT-IR). Було встановлено, що модифікація бітуму за допомогою наночастинок глини та димного діоксиду кремнію суттєво змінила отримані властивості сполучного. Індекс карбонілу та ступеня окиснення знизився, а наночастинки глини та димного діоксиду кремнію значно покращили стійкість до старіння до ультрафіолетового випромінювання. Результати вказують на те, що механічна стабільність модифікованого бітуму в значній мірі обумовлена питомою концентрацією наночастинок глини та димного діоксиду кремнію.

Основною метою авторів [41] було дослідження впливу модифікації нанокремнеземом на деякі властивості асфальтобетонних покриттів та типового асфальтобетону. Бітум проникності 60/70 був модифікований з різними відсотками нанокремнезему (тобто 1, 3 та 5%, по масі) і використовувався для виготовлення зразків асфальтобетону. Після оцінки основних властивостей модифікованого в'язучого зразки асфальтобетону оцінювали на основі жорсткості та стійкості до втомного розтріскування, пошкодження вологою та постійних деформацій. Термін служби втоми модифікованих сумішей також розраховували за допомогою вже розробленої моделі регресії. Отримані результати показали, що ступінь проникнення та пластичність збільшуються і температура розм'якшення зменшується зі збільшенням вмісту нанокремнезему. Крім того, результати показали, що додавання нанокремнезему призводить до збільшення жорсткості, міцності на розрив, еластичного модуля, терміну служби та стійкості до постійних деформацій та пошкодження вологою.

Огляд [42] стосується особливостей модифікацій наноматеріалами (нанооксид силіціюма, наноглини та нанооксид заліза та ін.) механічних характеристик та стійкість асфальту до старіння суміші. Прагнення до високопродуктивних та довговічних асфальтових покриттів суттєво штовхнуло модифікацію звичайних в'язучих асфальтових в'язучих матеріалів. Щоб впоратися з таким попитом, використання наноматеріалів для модифікації

асфальтового покриття виглядає перспективним, тому що при невеликій кількості модифікуючої добавки може бути досягнуто суттєве покращенням механічних характеристик асфальтобетонної суміші.

Як правило, ефективність кожного наноматеріалу була оцінена за сучасними тестами для визначення механічних характеристик асфальтобетонних сумішей, таких як, постійна деформація, модуль жорсткості, стійкість до втоми, непряма міцність на розрив і стабільність Маршалла. Показники старіння, як чутливість до старіння, звикли оцінити ефективність стійкості асфальтової суміші до старіння. Нарешті, щоб представити краще розуміння економічної доцільності аналізованих наноматеріалів проводиться простий аналіз витрат.

В останні одне-два десятиліття, після розвитку в галузі нанотехнологій, було розглянуто дослідження у якості наноматеріалів вуглецеві нанотрубки та розглянуто питання їх застосування як добавки до асфальтової суміші.

ВНТ як модифікатори полімерних добавок. ВНТ - вуглецеві матеріали, відкриті 1991 року і вивчаються до сьогодні. Протягом останніх років розглянуто сотні різноманітних ідей використання нанотрубок у різних сферах.

Нанотрубки - це гігантські молекули, в складі яких міститься тільки атоми вуглецю. Вуглецеві матеріали - це нововиявлена алотропна форма вуглецю, котра має каркасну форму. ВНТ мають вигляд замкнутих, пустих всередині "оболонок". Найпоширенішим з вуглецевих матеріалів є фулерен C_{60} . В кінці 80-х років, після розробки методики синтезу фулеренів, було відкрито багато різноманітних фулеренів: від мінімально C_{20} і до C_{70} , C_{82} , C_{96} .

ВНТ існують з відкритими чи закритими з одного чи обох кінцями. В закритих ВНТ кінці закінчуються напівсферичними кришками, у формі шестикутників та п'ятикутників, які схожі на структуру молекул фулеренів. Вміст кришечок на кінцях трубок дає змогу досліджувати нанотрубки як граничні молекули фулеренів.

Зазвичай ВНТ мають гвинтову вісь симетрії (такі трубки відносять до хіральних). Нехіральною є трубка, де вуглецеві шестикутники знаходяться паралельно чи перпендикулярно до осі циліндра.

За дослідженнями, виконаними електронними мікроскопами, переважають нанотрубки з декількома графітовими шарами, котрі всунуті один в інший, або накручені на загальну вісь.

Одношарові ВНТ складають шар вуглецевих молекул, завернутих в трубку з діаметром 0,2 - 2 нм.

Багатошарові ВНТ складають з кількома графітовими циліндрами з вільною площею між трубками приблизно в $3,4 \text{ \AA}^\circ$ - діаметр 2-100 нм.

Вуглецеві нанотрубки за структурою решітки, поділяють:

- зубчаті нанотрубки, в яких два боки графенового шестикутника розміщені перпендикулярно вісі циліндра, а молекула C_{60} розділена навпіл перпендикулярно вісі п'ятого порядку.

- зигзагоподібні нанотрубки, в яких два боки графенового шестикутника розміщені перпендикулярно вісі циліндра, а молекула C_{60} розділена навпіл перпендикулярно вісі третього порядку.

- хіральні нанотрубки, мають гвинтову вісь, яка паралельна вісі ВНТ.

Фізико-хімічні властивості: ці характеристики обумовлені міцністю вуглець- вуглецевих зв'язків, сітчастою гексагональною структурою і відсутністю недоліків, і довжиною нанотрубки, яка набагато більша за діаметр.

ВНТ в десять разів міцніші та в шість разів легші за сталь.

Автори [43] оцінили вплив додавання наноматеріалу на реологічні характеристики бітуму шляхом додавання вуглецевих нанотрубок до бітуму, а також оцінила фізичні характеристики та об'ємні параметри поверхневого шару зразка асфальтобетону шляхом проведення тестів Маршалла. Через це, такі технічні характеристики бітуму, як ступінь проникнення, температура розм'якшення, в'язкість та термічна чутливість, були перевірені додаванням вуглецевих нанотрубок у кількості 0,25, 0,50, 1 та 1,5 відсотка від маси бітуму. Результати показують, що додавання вуглецевих нанотрубок до бітуму супроводжувалося зменшенням ступеня проникнення та збільшенням м'якості бітуму, що покращує специфікації бітуму і, отже, зменшує відстеження асфальту при високій температурі. Далі зразки асфальту, зміцнені вуглецевими

нанотрубками, оцінювали для проведення тесту Маршалла. Результати показали, що добавка змінює такі параметри тесту Маршалла, як збільшення міцності та зменшення витрати. Тим часом питома вага асфальтобетонної суміші була збільшена, а відсоток простору порожнечі заповнювачів порівняно зменшений. Більше того, порожній простір асфальтобетонної суміші та відсоток порожнього простору, заповненого бітумом, були відносно збільшені. Економічний аналіз оцінювали за тристороннім шляхом. Нарешті, згідно з результатами та аналізом отриманих експериментальних результатів експлуатаційних характеристик бітуму та асфальту, показана ефективність та перспективність використовувати вуглецеві нанотрубки в якості модифікуючих добавок. Хоча економічно, використання ВНТ обмежене.

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) є одними з найбільш широко використовуваних наноматеріалів через їх міцнісні властивості, малу вагу, невеликі розміри та велику площу поверхні. Додавання ВНТ призводить [44] до поліпшення характеристик основи порівняно з іншими модифікаторами. Через високе співвідношення довжини до діаметра дисперсія ВНТ у бітумі є складним явищем. У цьому дослідженні диспергування ВНТ у бітумі проводили як із сухим, так і з мокрим способом перемішування, причому останнє було обрано на основі однорідності отриманої асфальтової суміші. Скануюча електронна мікроскопія (SEM) була використана для перевірки дисперсії ВНТ у сполучному, а інфрачервона спектроскопія Фур'є-трансформації (FTIR) проводилася для забезпечення видалення розчинника, використовуюваного для мокрого перемішування. Для перевірки поліпшення реологічних та адгезійних властивостей бітуму використовували звичайні бітумні випробування (проникнення, точка розм'якшення та пластичність), динамічні випробування на реометрі на зсув, випробування на міцність бітумних в'язучих, в той час як тест на відслідковуванні коліс використовувався для перевірки поліпшення стійкості до постійних деформацій асфальтобетонних сумішей після додавання ВНТ. Результати показують, що ВНТ покращили більш високі температурні характеристики та стійку деформаційну стійкість як в бітумному в'язучому, так

і в асфальтових сумішах. Також спостерігалось покращення адгезійної взаємодії бітум-повнювача та вологостійкості.

Отже, використання ВНТ як модифікуючих добавок значно покращило класичні властивості бітум (точка розм'якшення, проникнення тощо) та ефективність модифікованого бітуму порівняно з базовим в'язучим. Також шляхом аналізу основних кривих складного модуля, фазового кута, і коефіцієнт колії, було помічено, що зразок, що містить 1,2% вуглецевої нанотрубки, має найкращі показники, і ця кількість обрана як оптимальний відсоток ВНТ. Можна зробити висновок, що модифіковані бітуми мають більший модуль жорсткості і менший фазовий кут порівняно з основним бітумом. Крім того, температурна сприйнятливість основного сполучного покращилася на додаючи CNT. Збільшення вмісту ВНТ з 1,2 до 1,5 мас. % не робить істотного впливу на властивостями бітуму, тому 1,2% ВНТ було обрано як оптимальний відсоток. Крім того, Результати показують, що нанотрубки не мають негативного впливу на продуктивність Бітум при низьких температурах може ефективно покращити високотемпературні властивості сполучна, і це є основною перевагою нанотрубок у порівнянні з іншими типовими модифікаторами.

У роботі [45] подано сучасний огляд різних наноматеріалів та вуглецевих нанотрубок, що використовується для модифікації асфальту для дорожнього асфальтобетону. Досліджується вплив кожного наноматеріалу на асфальтове сполучне з огляду на опір руйнування (властивість високої температури), стійкість до втомного тріщини (властивість проміжної температури) та стійкість до термічного розтріскування (властивість низької температури) відповідно. Крім того, обговорюються різні методи змішування для розпорошення наноматеріалів в асфальті та економічна ефективність кожного вуглецевого наноматеріалу. Показана ефективність та економічна доцільність використання ВНТ в якості модифікуючих добавок для отримання асфальтобетонів з високими наперед заданими експлуатаційними характеристиками.

Автори [46-48] Це дослідили та показали важливість наноматеріалів з акцентом на використання ВНТ як модифікатора бітумного в'язучого

асфальтобетону. Розроблені різні типи методів, що застосовуються для диспергування ВНТ у бітумі. Наведені результати проведених досліджень, таких як ступінь проникнення, температура розм'якшення, пластичність та в'язкість для характеристики механічних характеристик модифікованого асфальтового в'язучого ВНТ. Також описано вплив модифікацій ВНТ на реологічні властивості асфальтового сполучного. Проведено систематичний огляд експериментальних досліджень модифікації в'язучого асфальту з використанням ВНТ. Додавання ВНТ покращує жорсткість асфальтового в'язучого, тим самим збільшуючи його стійкість проти руйнування. Різні параметри / змінні, такі як тип в'язучого, техніка змішування, тип змішувача, властивості ВНТ та час змішування відіграють ключову роль у модифікації бітуму з ВНТ, істотно впливаючи на характеристики отриманого асфальтового в'язучого. З цих робіт можна зробити наступні висновки:

- вплив ВНТ на асфальтове покриття сильно залежить від властивостей основи бітумного в'язучого асфальтобетону та властивостей використовуваних ВНТ.

- найбільш складним процесом у випадку модифікації бітумного в'язучого асфальтобетону з ВНТ є гомогенна дисперсія ВНТ. Рівномірна дисперсія ВНТ залежить від техніки змішування (суха або мокра), тип використовуваного змішувача та умови змішування, які включає час змішування, температуру змішування та частоту перемішування.

Проведено багато роботи щодо сухого змішування ВНТ у бітумі, і дуже мало волого змішування. При вологому перемішуванні ВНТ спочатку диспергують у розчиннику, а потім додають в бітумне в'язуче і перемішують. Складність мокрого перемішування полягає у випаровуванні використовуваний розчинник. Якщо він тоді не випарується, це може змінити властивості бітумного в'язучого. Ацетон, толуол, гас та метанол - загальноприйняті розчинники, що використовуються для цього призначення. Тому потрібна додаткова робота щодо характеристики цих розчинників для диспергування ВНТ. Спостерігається, що шляхом мокрого перемішування диспергування ВНТ у бітумному в'язучому є більш однорідним у порівнянні з технікою сухого перемішування.

- додавання ВНТ в бітумне в'язуче збільшує міцність і пружні властивості бітумного в'язучого асфальтобетону, що підтвержується зменшення проникнення та збільшення температури розм'якшення і значення $G^*/\sin\delta$ - більш жорстке в'язуче виявляє більший опір руйнуванню.

- впливу ВНТ на хімічний склад та молекулярну структуру ще не було ретельно досліджено.

Аналіз зарубіжних публікацій показав можливість використання вуглецевих наноб'єктів для ефективної модифікації органічних в'язучих. Також введення вуглецевих наночастинок, навіть в дуже малих кількостях, здатне істотно впливати на характеристики полімерних сполучних, що пояснюється формуванням особливої структури полімерів на нано- і мікрорівнях під впливом наномодифікованих частинок. Використовуючи різні типи наномодифікатори, можна управляти структуроутворення композиційних матеріалів. Однак, їх використання в промисловому масштабі пов'язане з рядом проблем, таких як складність рівномірного розподілу ВНМ в обсязі матеріалу та його узагальнення, що супроводжується втратою їх унікальних властивостей.

Таким чином, незважаючи на певні складнощі конструювання та отримання нових наномодифікованих матеріалів для дорожнього будівництва, в тому числі і на основі ПБВ, що володіють комплексом унікальним властивостей, цей напрям будівельного матеріалознавства є перспективним, але маловивченим і малоосвоєним.

Аналіз вітчизняної та зарубіжної науково-технічної літератури, патентний пошук дозволили сформулювати наукову гіпотезу, яка полягає в тому, що вуглецеві наноматеріали при введенні в ПБВ, внаслідок адсорбції мальтенової частини бітуму (або високомолекулярних сполук органічної середовища-носія вуглецевих наноматеріалів), перешкоджають коагуляції АСК, виконуючи функцію фізичних бар'єрів, тим самим, збільшують зміст об'ємної частки адсорбційно-пов'язаної прошарку в наномодифікованим ПБВ, що сприяє збільшенню в'язкості розплаву, запобігання розшарування і, як наслідок, підвищенню якості наномодифікованими ПБВ і асфальтобетонів на їх основі.

1.3. Висновки до розділу 1

Показано, що використання традиційних асфальтобетонів при влаштуванні дорожніх покриттів не забезпечує довговічність і надійність служби автомобільних доріг. До основних напрямів в підвищенні ефективності асфальтобетонів належить запровадження в бітум різних добавок. Актуальним напрямом в дорожньо-будівельному матеріалознавстві є застосування полімерно-бітумних в'язучих (ПБВ), які відрізняються від нафтового дорожнього бітуму поліпшеними показниками фізико-механічних властивостей. Однак для ПБВ характерні такі недоліки як: схильність до розшарування і старіння, а також низька адгезія до мінерального матеріалу. Тому, перспективним напрямком є реалізація потенціалу нанотехнологій в дорожньо-будівельному матеріалознавстві, за допомогою введення наномодифікованих добавок в якості зміцнюючого компонента в асфальтобетон на основі ПБВ. Однак, механізм дії таких добавок недостатньо вивчений, що підвищує актуальність наукових досліджень в цьому напрямку.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Зразки бітумних в'язучих

Для приготування ефективних складів ПБВ, а також асфальтобетонів на їх основі, що характеризуються комплексом поліпшених властивостей, використовувалися мінеральні компоненти, що відповідають нормативним вимогам: гранітний щебінь, пісок з відсіву дроблення граніту, мінеральний наповнювач з вапняку, а так само нафтові дорожні бітуми різних марок, полімер, пластифікуюче середовище та вуглецеві нанотрубки.

Таблиця 2.1

Фізико-механічні характеристики використовуваних бітумів

Найменування показників	Вимоги ТУ		Фактичні Показники	
	60/90	90/130	60/90	90/130
Глибина проникнення голки, 0,1 мм, при температурі 25 °С	61-90	91-130	74	108
Глибина проникнення голки, 0,1 мм, при температурі 0 °С	не менше 20	не менше 28	23	29
Температура разм'якшення по кільцю и кулі, °С	не нижче 47	не нижче 43	48	46
Розтяжність, см при 25 °С	не менше 55	не менше 65	95	109
Розтяжність, см при 0°С	не менше 3,5	не менше 4,0	3,7	4,6
Температура крихкості, °С	не вище -15	не вище -17	-18	-20
Температура спалаху, °С,	не нижче 220	не нижче 230	237	248
Індекс пенетрації	от -1,0 до +1,0		-0,4	-0,4
Зміна температури разм'якшення після прогріву, °С	не більше 5		4	4

Для приготування ПБВ використовувалися нафтові дорожні бітуми. Результати лабораторних випробувань фізико-механічних властивостей бітумів представлені в табл. 2.1.

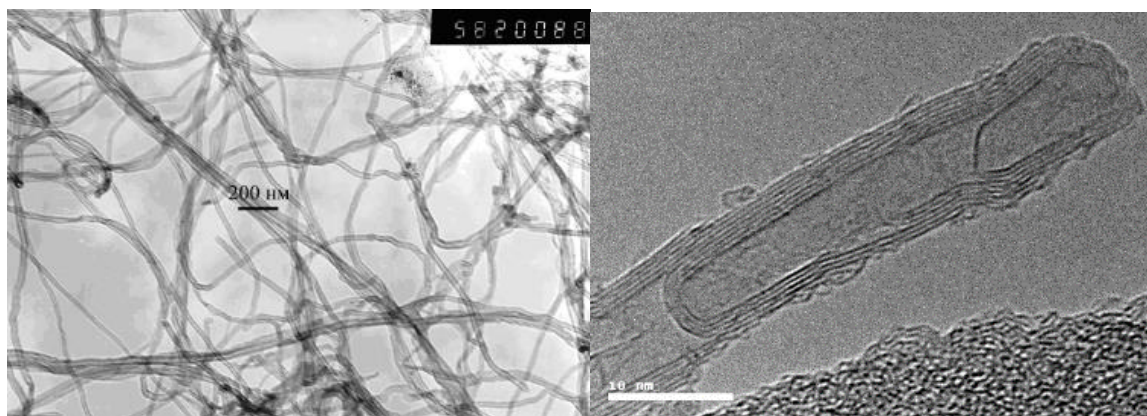


Рис.2.1. ТЕМ багатостінних вуглецевих нанотрубок, використаних для модифікації полімербітумних в'язучих

Для рівномірного розподілу вуглецевих наноматеріалів в полімерному середовищі використовували ультразвуковий вплив, так як при випромінюванні інтенсивної ультразвукової хвилі виникає явище акустичної кавітації, пов'язане з утворенням і зростанням парогазових бульбашок, які осцилюють, пульсують і схлопуються. Акустична кавітація в рідинах, що супроводжується виділенням потужної енергії при схлопуванні кавітаційних бульбашок, ініціює дезагломерацію агрегативного частинок і розподіл їх по всьому об'єму.

2.2. Методи дослідження зразків

Випробування на розтяг проводяться для того, щоб виміряти силу, необхідну для розриву зразка і ступінь, в якій зразок подовжується до цієї точки руйнування. Тест є застосовується відповідно до стандартизованого методу випробувань. Стандартний метод випробування на розтяг властивості (ASTM D638M-91a) використовують зразки певної форми, як правило, гантелі.

Використовується машина для випробування на розтягування з постійною швидкістю руху хрестовини. Він має нерухомий або по суті

нерухомий елемент, що несе один захват, і рухомий елемент несучи другий хват. Кінці зразка затискаються в цих затискачах випробувальна машина та рукоятки розділені прикладанням відомої сили. Оскільки зразок підтягується, він видовжується або ламається, коли прикладене навантаження вище навантаження, якому зразок може протистояти. Випробування на розтяг забезпечує діаграму напружень і деформацій, який використовується для визначення модуля розтягування.

Випробування на деформацію дає інформацію, пов'язану з модулем, міцністю матеріал, в'язкість, який є показником енергії, яку може поглинути матеріал перед розбиттям.

Індекс потоку розплаву (MFI). Індекс розплаву, більш відомий як випробування швидкості потоку розплаву, вимірює швидкість екструзія термопластичного матеріалу через отвір певної довжини та діаметра у встановлених умовах температури та навантаження. Цей тест в основному використовується як засіб вимірювання рівномірності потоку матеріалу.

Апарат для розплавлення попередньо нагрівають до заданої температури. Матеріал завантажується в циліндр зверху і на поршні розміщується вказана вага матеріалу яка може протікати через матрицю. Початковий екструдат викидається, оскільки він може містити бульбашки повітря та забруднювачі. Залежно від матеріалу або його швидкість потоку, зрізи для випробування беруться з різними інтервалами часу. Екструдат зважують і значення індексу розплаву розраховуються в грамах за 10 хвилин [25].

Морфологічний аналіз. Скануюча електронна мікроскопія (SEM.) SEM особливо добре підходить для дослідження топографії верхніх поверхонь полімерів через велику глибину різкості, яка можлива. SEM – це мікроскоп, який використовує електрони замість світла, щоб сформувати зображення. При порівнянню збільшенні глибина ємність поля приблизно в 300 разів більша, ніж у звичайного оптичного мікроскоп. Роздільна здатність SEM становить приблизно 3 нм, що становить два порядки величина більше, ніж оптичний мікроскоп. Але поверхню можна контролювати як чорно-білі зображення, які

можна встановити на рентгенівському приладі та елементарному аналізі можна зробити. Зображення можна використовувати для точного висновку про морфологію полімерних систем. При скануючій електронній мікроскопії тонкий пучок електронів сканується по всій поверхні непрозорого зразка, до якого наведена світлопровідна плівка (золото, платина, срібло) застосовували методом високого вакуумного випаровування. Зразки полімеру можна встановлювати на металі заглушки для дослідження СЕМ з використанням струмопровідного цементу. Це може бути просто прозорий цвях лак, що містить графітовий порошок. Непровідні зразки полімерів повинні бути покриті золотом, щоб зменшити частоту зарядки, що пов'язано з високим негативом заряди, що накопичуються на поверхні зразка; вони спричиняють яскраві плями на зображенні [21].

Дослідження твердості. Твердість – це простий, недорогий і швидкий дослід, який зазвичай використовується в промисловості.

Твердість визначається по супротиву полімербітумних в'язких деформації під дією сили, яка прикладається до твердого індентора. Це призводить до зміни «модуля» гуми при дуже малій деформації. Якщо сила прикладається до індентора із постійним навантаженням, то цей метод називається Міжнародною твердістю в одиницях МГТГ (міжнародні градуси твердості гуми), який описаний в ASTM D1415 або ISO 48. В цьому досліді зазвичай використовується напівсферичний індентор.

Якщо сила прикладається до індекатора через пружину, то такий метод знаходження твердості проводиться на дюреметрі (зазвичай маленький карманний прилад) описаний в ASTM D2240 і ISO 7619. В цьому методі використовується шкала Шор А, яка схожа, але не ідентична шкалі МГТР, і шкала Шор Д, яка використовується для досліду вулканізаторів з великою твердістю. В цих випадках також використовується і інші шкали.

Загальноприйнятого переходу від значень по шкалі А до значень шкали Д не існує, а є тільки грубе приближення. Крім того, тип індентора по Шору (усічений конус) відрізняється по геометрії від індентора МГТР (півсфера).

Твердість по Шору являється більш поширеним методом, оскільки дюрометр, який поміщається в руці являється транспотабельним, і може використовуватися в лабораторії і на підприємстві.

Твердість зразків визначають по Шор А за ГОСТ 263-98.

Після отримання зразки витримують. Потім, перед випробуванням їх кондиціонують при температурі (23 ± 2) °С не менше 1 год, при цьому вони повинні бути захищені від дії прямих сонячних променів.

Температура випробування повинна бути (23 ± 2) °С. Вимірюють товщину зразка, округляючи результат до цілого числа.

Випробуваний зразок поміщають на рівну горизонтальну поверхню. Твердоміром укладають на пластину обережно в перпендикулярному стані так, щоб опорна площа території торкалась пластини.

Твердомір встановлюють в спеціальне пристосування, що дозволяє створити притискне зусилля від 10,0 до 12,5 Н, або на нього монтують центрований по осі індентора вантаж масою 1,00 - 1,25 кг. Твердомір допускається навантажувати вручну.

Відлік даних твердості вимірюють за шкалою установки після закінчення 3с з часу натиску установки на пластину.

Для пластин, де відбувається погруження індентора, показник відраховують після закінчення (15 ± 1) с.

Твердість досліджують в трьох різних точках на зразку. З досліджень беруть середнє арифметичне усіх вимірювань, з допустимою похибкою від середнього арифметичного числа ± 3 одиниці.

Несумісними є вимірювання, отримані при вимірюванні :

зразків, які виготовлялись неоднаковими методами;

зразків, які мають неоднакову товщину різної товщини;

зразків, які мають різну кількість шарів.

Дослідження на твердість являються грубими вимірюваннями і можуть проводитися тільки при дуже органічних деформаціях, що може не відповідати експлуатації виробу. Крім того, дані, отримані в результаті цих дослідів,

можуть мати велику різницю. Погана відтворюваність результатів обумовлена нерівномірністю товщини зразка, різницею в часі перебування індентора в зразку, тим, як прилад був встановлений і застосований, впливом країв зразка (коли досліди проводяться дуже близько до краю зразка), або, наприклад, різницею в геометрії зразку.

Отже, ці досліди на твердість не слід рахувати реальними вимірами конструкторних або технічних властивостей.

Дослідження термічного старіння. Властивості полімербітумних в'язучих змінюються з часом при температурі навколишнього середовища або вимірюються із великою швидкістю під дією тепла. Відповідно, дослідження на теплове старіння проводиться для виміру змін фізичних властивостей полімербітумних в'язучих при підвищених температурах, які можуть бути близькі до температур експлуатації реального виробу.

Можна проводити дослід на «пришвидшене теплове старіння» і використовувати результати для прогнозування експлуатації виробу в більш низьких температурах. Але є декілька причин несумісності дослідів на теплове старіння реальним умовам експлуатації при більш низьких температурах.

По-перше, при підвищених температурах сильніше проявляється вплив окиснювальних процесів.

По-друге, швидкість дифузії кисню більша при підвищених температурах.

По-третє, геометрія зразка, який досліджується зазвичай відрізняється від реального виробу, в наслідок чого розрізняється відношення площі поверхні, яка піддається дії, до об'єму.

Це означає, що кількість кисню, який може продифундувати в досліджуваний зразок, буде відрізнятися від кількості, яка може продифундувати в виріб. Цей фактор пояснює погану кореляцію досліджень на теплове старіння не тільки з характеристики виробу при більш низьких температурах, але й з характеристиками, отриманими при дослідженні реального виробу на теплове старіння.

Термічне старіння досліджують за ГОСТ 9.024-74. Зразки, які досліджують на термічне старіння в повітрі до випробувань повинні зберігатися в приміщенні з температурою не вище 30 °С. Перед вимірюванням пластини кондиціонують при температурі 23-25 °С близько 1 год.

Пластини підвішують нитками чи стрижнях та кладуть в термостат, який має температуру старіння. В термостаті має бути занурених пластин не більше 11% від об'єму робочої камери.

Під час старіння в термостаті відстань між пластинами є простір не менше 10 мм, а між пластинами та боками термостата - не менше 50 мм; а при дослідженні в секційному термостаті простір пластини має бути не менше 5 мм, а між зразками і боками термостата не менше 10 мм.

Коли відбувся процес старіння пластини висовують з термостата, продувають близько 16 год та рахують дані характерного показника після старіння по стандарту на спосіб його дослідження.

За даними дослідження беруть різницю характерного значення після старіння (S), що вираховують (за винятком твердості) у % по формулі:

$$S = \frac{A_1 - A_0}{A_0} \cdot 100, \quad (2.1.)$$

де A_0 - дані характерного показника до старіння;

A_1 - дані характерного показника після старіння.

Визначення пластичних властивостей проводяться за ГОСТ 415-75.

Пластини мають циліндричну форму розміром $16 \pm 0,5$ мм і висотою 10 мм. Зразки виготовляють із полімербітумних в'язучих.

Режим обробки і час вилежування пластин перед випробуванням встановлюються не менше 2 год і не більше 24 год. Їх виготовляють на вирізному приспособленні при обертанні ножа, змочують водою або мильним розчином з наступним підрізанням пластин з торців до заданих розмірів способом, що запобігає зминанню пластин.

Прилад для проведення випробувань має забезпечувати:

- стиснення пластини між плоскопаралельними горизонтальними частинами, розмір яких значно перевершує розмір зразка;

- масу жорсткої системи, що стискає зразок, $5,00 \pm 0,01$ кг;
- сталість величини стискаючого вантажу;
- вимір і регулювання температури, $70 \text{ }^\circ\text{C}$;
- вимір висоти пластини індикатором годинникового типу за ГОСТ 577-68 з ціною поділки $0,01$ мм і межею вимірювання до 10 мм.

В приладі встановлюють температуру $(70 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, на нуль встановлюють індикатор годинникового типу.

Висоту пластини h_0 визначають товщиноміром при температурі (20 ± 2) або (23 ± 2) , або $(27 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$.

При випробуванні допускається пластини з торців прокладати калькою, целофаном, поліетиленом, гладкими металевими хромованими пластинками та іншими компонентами, що не змінюють властивостей зразків в процесі випробування і перешкоджають прилипанню випробовуваних зразків плит приладу.

Пластину гріють в термостаті протягом 3 хв, і занурюють до центру останньої плити установки і стискають пластину між плитами. Термін установки пластини не більше 15 с.

Після трьох хвилинної дії нагрівки на пластину визначають за індикатором висоту пластини h_1 , на яку діє навантаження.

Зняття пластини від навантаження, виймають нього з пристрою, якщо використовувались прокладки, то також їх виймають, і пластину кладуть на рівну площину на 3 хв при температурі (20 ± 2) або (23 ± 2) , або $(27 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$. Потім визначають висоту зразка h_2 товщиноміром.

При спотворенні пластини звичайними прокладками застосовують гладкі металеві хромовані прокладки.

Пластичність P , м'якість S , «відновлюваність» R , еластичне відновлення R' і відносне еластичне відновлення R'' визначають за формулами:

Пластичність (P):

$$P = S \cdot R \frac{h_0 - h_2}{h_0 + h_1}; \quad (2.2.)$$

М'якість S :

$$S = \frac{h_0 - h_1}{h_0 + h_1}; \quad (2.3.)$$

«Відновлюваність» R:

$$R = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1}; \quad (2.4.)$$

Еластичне відновлення (R') в кілометрах:

$$R' = h_2 - h_1; \quad (2.5.)$$

Відносне еластичне відновлення (R''):

$$R'' = \frac{h_2 - h_1}{h_0 - h_1}; \quad (2.6.)$$

Дослідження на морозостійкість. Сутність методу полягає у визначенні здатності пластини, здавленої при температурі (23 ± 2) °C і витриманої при низькій температурі, відновлювати свою висоту при низькій температурі після звільнення від навантаження.

Досліди на морозостійкість відбуваються за ГОСТ 13808-79.

Кріостат доводять до температури досліду -50°C за допомогою спирту та охолоджуючого агента. Рівень спирту повинен бути не менше ніж на 25 мм вище пластини.

Дослід проводять при деформації пластини 22%.

Частина зжимаючої установки поміщають в кріостат 10 хв, потім витягають з кріостату та витирають опорну, зжимаючу площадку і прилеглі до них частини установки.

Пластину розміщують між опорною і зжимаючою площею охолодженої установки і визначають його попередню висоту h_0 .

Зжимають пластину до висоти h_1 , і частину установки із пластиною поміщають в кріостат, з нормалізованою температурою, і за досягненням потрібної температури пластину витримують при такій температурі $5,0 \pm 0,5$ хв. Допускається зниження температури в кріостаті нижче температури

випробування настільки, щоб після занурення частини установки з пластиною в кріостат температура в ньому дорівнювала температурі випробування.

Після закінчення вказаного часу з пластини знімають навантаження, не виймаючи нього з кріостату.

Звільнена від нагрязки пластину витримують в кріостаті при температурі випробування на протязі $3,00 \pm 0,25$ хв, потім в цих же умовах визначають висоту зразка h_2 .

В'язкість і напруга зсуву. В'язкість і напруга зсуву ПБВ визначалися на ротаційному віскозиметрі (CR-реометре) фірми Anton Paar, з контрольованою швидкістю зсуву, із застосуванням вимірювальної системи коаксіальних циліндрів.

Досліджуваний зразок, яким заповнюють зазор між двома циліндрами піддавався зрушення із заданою швидкістю і часом додатки зсуву. Опір досліджуваної пластини, що знаходиться в кільцевому зазорі між циліндрами, що додається зсуву дозволяє обертатися ротора зі швидкістю зсуву обернено пропорційній його в'язкості. У заданих умовах контролювалося забезпечення ламінарного течії для отримання коректних значень напруги зсуву і в'язкості. Температура зразка контролювалася з допомогою зовнішньої термостатної осередки в діапазоні від кімнатної температури до $170\text{ }^\circ\text{C}$ з точність $\pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$.

Метод визначення міцності матеріалу

Під терміном міцність розуміють можливість компонента чинити опір дії зовнішнього механічного поля. Міцність забезпечує збереження форми виробу, до якого прикладена зовнішня навантаження. Під дією зовнішнього навантаження в матеріалі виробу виникає механічне напруження, або, як прийнято називати, напруга. Якщо значення напруги у виробі дорівнює або перевищує руйнівне напруження матеріалу, то воно руйнується. Руйнуюча напруга ще називається межею міцності. У полімерних матеріалів міцність в основному оцінюють в статичних умовах, при яких швидкість приросту доданої до фізичному тілу навантаження і відповідно швидкість розвивається при цьому деформації така, що воно знаходиться в рівновазі.

При випробуванні пластмас на розтягання використовуються зразки у вигляді двосторонніх лопаток або жолобників (рис. 2.2). Розширення по кінцях зразків служать для закріплення їх у затискних пристроях розривних машин. При випробуванні плівок допускається застосування зразків у вигляді відрізків плівок.

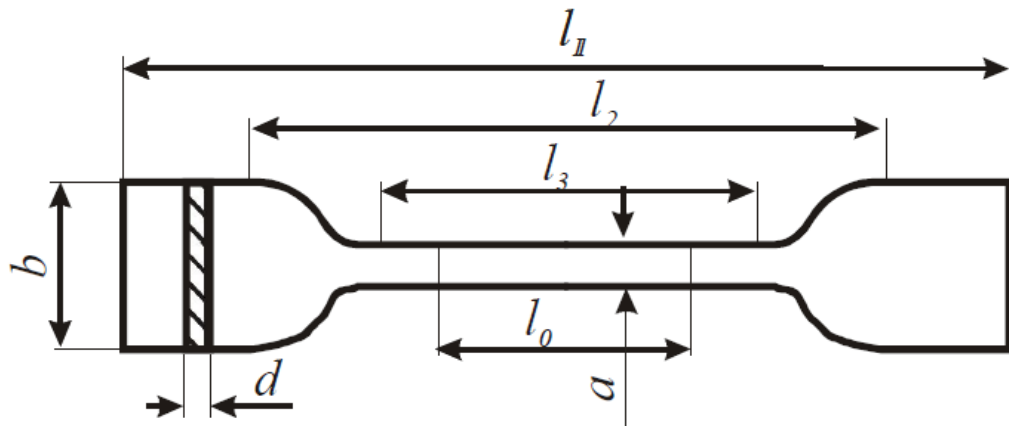


Рис. 2.2. Зразок - лопатка для визначення міцності при розтягуванні:

l_1 – загальна довжина, $l_1 = 115$ мм; l_2 – відстань між положенням кромek зажимів, $l_2 = 80 \pm 5$ мм; l_3 – довжина робочої частини, $l_3 = 33 \pm 1$ мм; l_0 – розрахункова довжина, $l_0 = 25 \pm 1$ мм; b – ширина головки, $b = 25 \pm 1$ мм; a – ширина робочої частини, $a = 6 \pm 0,4$ мм; d – товщина, $d = 2 \pm 0,2$ мм (від 1 до 3).

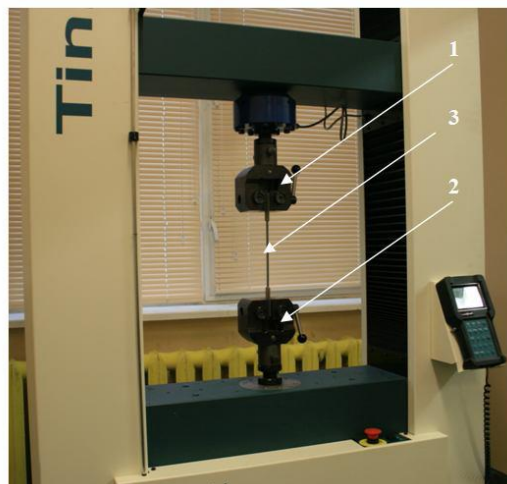


Рис. 2.3. Вид розривної машини з встановленим зразком на розтяг (1 - рухливий захоплення, 2 - нерухомий захоплення, 3 - зразок).

Перед дослідженням на зразок олівцем роблять мітки у відповідності з рис. 2.2 (l_2 , l_3 , l_0).

Товщину та ширину зразка міряють в 3 місцях, в центрі та з різницею в 5 мм від позначок l_3 . З даних, які отримали рахують середні арифметичні числа, за якими обчислюють початковий поперечний переріз S (мм²):

$$S = a \cdot d. \quad (2.7)$$

Зразок кріплять в захопленнях розривної машини з матюками l_2 , поздовжні осі захоплення, вісь зразка та рух рухомого захоплення збігаються. Захвати рівномірно закріплюють. По мітках l_0 встановлюють захоплення вимірювання деформації.

На пульті управління машини встановлюють швидкість розсування захоплень 50-100 мм/хв в залежності від виду полімеру, нульову позначку індикатора вимірювання навантаження, базу вимірювання деформації 25 мм.

При випробуванні за індикаторами пульта управління вимірюють навантаження в час доходження до межі текучості P_T (Н), максимальне навантаження при розриві P_p (Н) і подовження зразка в момент руйнування зразка, міцності σ (МПа) обчислюють за формулами:

- межа текучості при розтязі (σ_T)

$$\sigma_T = \frac{P_T}{S}; \quad (2.8)$$

$$\sigma_{pm} = F_{pm} / A_o; \quad (2.9)$$

де F_{pm} - максимальне навантаження при розтягуванні, Н; A_o - початкове поперечний переріз зразка, мм².

- відносне подовження при максимальній напрузі ϵ_{pm} (%)

$$\epsilon_{pm} = \Delta l_{om} / l_0 \cdot 100, \quad (2.10)$$

де Δl_{om} - різниця розрахункової довжини об'єкта до моменту максимального навантаження, мм.

Модуль пружності при розтягуванні E_p обчислюють за формулою

$$E_p = \frac{(F_2 - F_1)l_0}{A_o(\Delta l_2 - \Delta l_1)}, \text{ МПа} \quad (2.11)$$

де F_2 - навантаження, відповідна відносному подовженню 0,3%; F_1 - навантаження, відповідна відносному подовженню 0,1%; l_0 - розрахункова довжина зразка, мм; A_o - площа початкового поперечного перерізу зразка, мм²;

Δl_2 - подовження, відповідне навантаження F_2 , мм; Δl_1 - подовження, відповідне навантаження F_1 , мм.

Значення F_2 і F_1 визначають по діаграмі навантаження-видовження, побудованої на графобудівнику розривної машини.

Результати випробувань оформлюються в табличній та графічній формі [19].

Механічні випробування проводили згідно ГОСТ 14236-81 «Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение» на розривній машині Р-50 при навантаженні 0,5кН. Швидкість розтягування складала 10 мм/хв.

2.3. Висновки до розділу 2

Для дослідження був вивчений ринок виробництва, а також споживання полімербітумного в'язучого з урахуванням показників властивостей матеріалів, що впливають на якість виробів. Для вивчення властивостей були вибрані методи, які дозволяють дослідити фізико-механічні характеристики ПБВ.

Отриманні експериментальні зразки досліджують згідно ГОСТ 270-75 та ГОСТ 263-98.

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Отримання полімербітумних в'язучих та їх дослідження

Технологія приготування полімербітумного в'язучого є важливою ланкою в системі оцінки якості кінцевого продукту, з неї починається технологічний процес виробництва, тому важливо раціонально і правильно підійти до її вибору. На сьогоднішній день існує дві основні технології приготування, модифікованого полімером, в'язучого: двостадійна технологія, яка полягає в попередньому приготуванні розчину з полімеру і пластифікатора, і подальшому його об'єднанні з розігрітим до технологічних температур бітумом і одностадійна, коли всі компоненти в'язучого перемішуються одночасно. На рис.3.1 схематично представлені двостадійна технології приготування полімербітумного в'язучого.

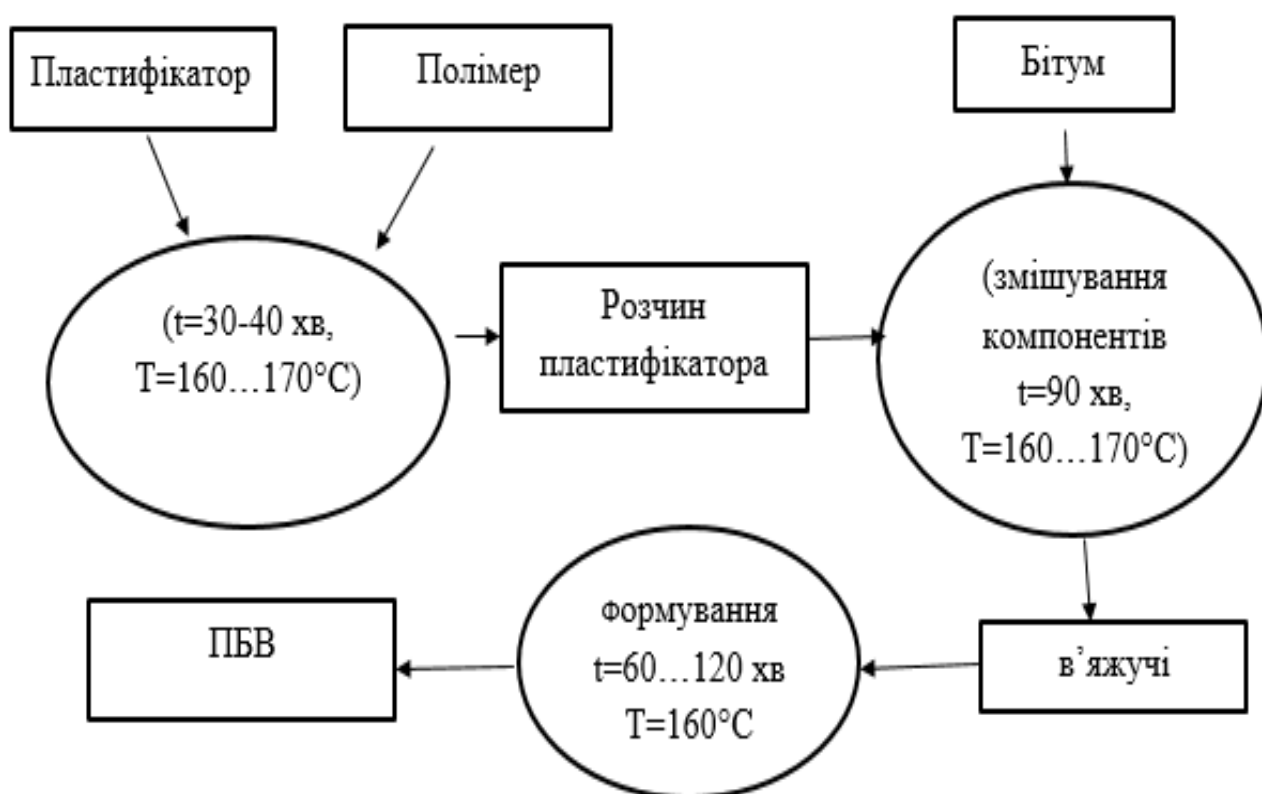


Рис.3.1. Двостадійна технологія приготування полімербітумного в'язучого.

У більшості випадків першочерговим завданням при наномодифікуванні є руйнування агрегатів нанотрубок. Варто відзначити, що максимального ефекту від запровадження наномодифікаторів, можна домогтися лише при однорідному і рівномірному їх розподілі в обсязі матеріалу. Це необхідно не тільки для того, щоб максимально використовувати величезну питому поверхню ВНТ, яка часом сягає $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, а й для того, щоб максимально задіяти їх поверхневу енергію. Відповідно до теорії Ван-дер-Вальса, це пов'язано з тим, що міжмолекулярна взаємодія має електричну природу, а самі ВНТ можна розглядати як заряджені молекули-диполі.

Вуглецеві нанотрубки кожного виробника мають свої індивідуальні характеристики (діаметр, довжина, кількість шарів, дефектність поверхні, кількість домішок, наявність функціоналізації і ін.). Тому оптимальна концентрація ВНТ в матриці матеріалу, що забезпечує максимальні характеристики міцності нанокompозиту, для кожного конкретного виду наночастинок повинна бути єдино можливою. Перевищення оптимальної концентрації призведе до того, що сили тяжіння молекул ВНТ почнуть перевищувати сили відштовхування, а це, в свою чергу, призведе до утворення агрегатів. Наявність агрегатів в композиті призводить до погіршення показників якості.

Введення ВНТ в бітум має позитивний вплив на його властивості. Це стає можливим за рахунок наявності в бітумі ароматичних сполук з системою л-сполучених зв'язків, що призведе до поліпшення диспергування ВНТ і аморфних частинок графіту, а також утворення їх стійких суспензій в органічних розчинниках. Ці суспензії будуть складатися з окремих аморфних вуглецевих частинок і вуглецевих нанотрубок або невеликих пучків нанотрубок, що призведе до створення сітки з нанотрубок і вуглецевих наночастинок при формуванні асфальтов'язущого і асфальтобетону з покращеними властивостями.

Основними критеріями при виборі технології приготування є: трудовитрати виробництва, ефективність кінцевого продукту, який одержується.

Приготування наносуспензій в лабораторних умовах здійснювалося за допомогою ультразвукового диспергатору УЗ-ІЛ100-6 / 4, з частотою ультразвукових хвиль 22 кГц і потужністю 750 Вт. Оптична щільність визначалася при довжині хвилі 400 нм.

Аналіз отриманих результатів показав, що стабільність в показаннях оптичної щільності і коефіцієнта заломлення за обсягом проби досягається при часу диспергування ВНТ - 3 хвилини.

Залежно від температури бітум, як аморфна речовина, може перебувати в наступних фізичних станах: в'язко-текучому, високо-пластичному і склообразному. Перехід з одного фізичного стану в інше відбувається в певному діапазоні температур, причому кожній температурі відповідає певна структура бітуму. При введенні ВНТ система стає орієнтованою більш однорідною, доводячи, що ступінь упорядкованості структурних елементів системи є їх важливою характеристикою і суттєво впливає на процеси асоціації при зниженні температури і дисоціації при підвищенні температури.

На рис 3.2 приведена графічна залежність зміни інтервалу пластичності модифікованих бітумів від виду та кількості ВНТ.

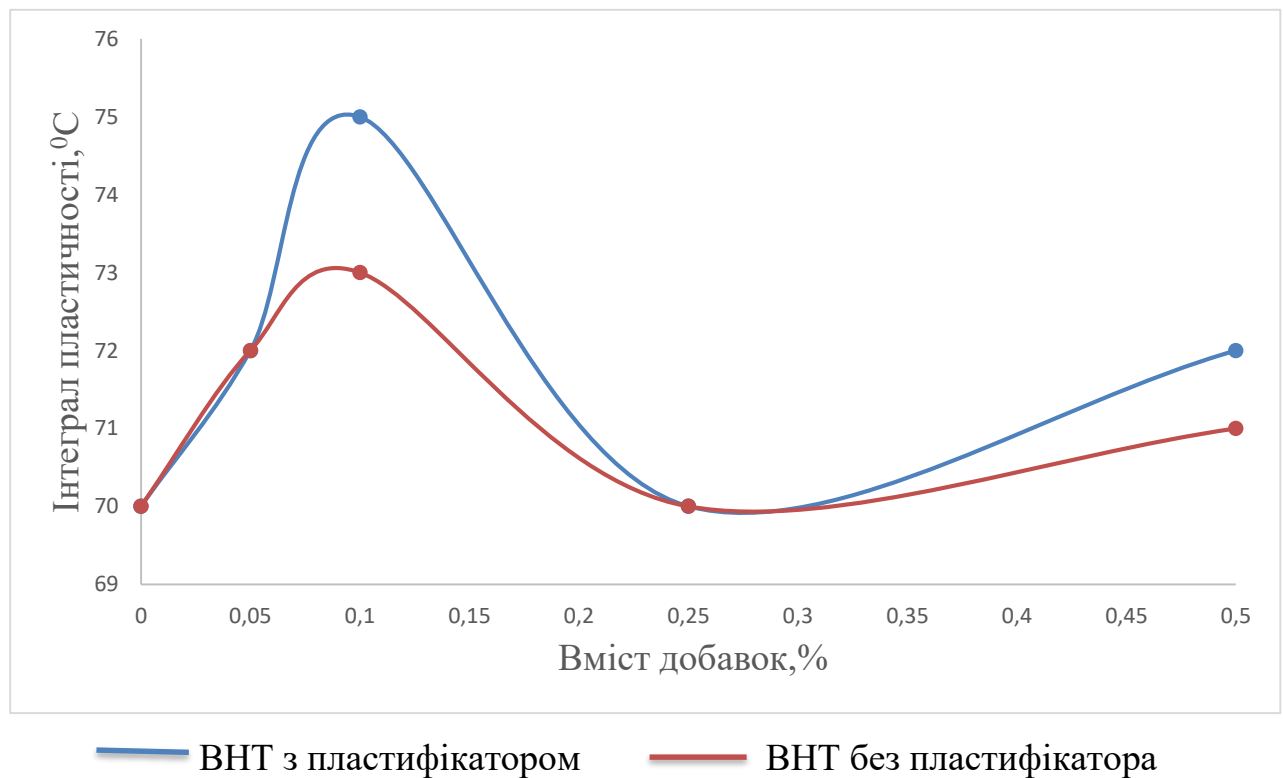


Рис.3.2. Вплив кількості добавки ВНТ на зміну інтегралу пластичності бітуму

Слід зазначити, що без трубок пластичність досягається при 65 °С, тим самим ВНТ зрушують її в більш високу область. Введення ВНТ дозволяє розширити інтервал робочих температур бітуму, знижуючи температуру його крихкості і підвищуючи температуру його розм'якшення. На рис 3.2 видно, що введення 0,1 мас.%. ВНТ з пластифікатором і без нього дозволяє збільшити інтервал робочих температур на майже 7- 10% відповідно. Однак, вплив ВНТ і пластифікатора на зміну температурного інтервалу вище, ніж без пластифікатора, що, швидше за все, пов'язано, з високою дисперсністю добавки.

Очевидно, що введення вуглецевих нанотрубок в кількості 0,1-0,5 мас.% привело до зміни основних деформаційних характеристик дорожнього бітуму, а це збільшує термін служби такого асфальтового покриття.

Для вибору оптимальної технології, що відповідає сукупності необхідних вимог, були приготовлені склади ПБВ 60 за двухстадійною технологією, на бітумах марки 60. У процесі приготування контролювалося витрачений час і фізико-механічні показники кінцевого продукту. Склади і показники властивостей полімерно-бітумних в'язучих представлені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Показники властивостей полімер-бітумних в'язучих

Найменування Показників	Вимоги ТУ	Склад	
		Полімер -5,5%	Полімер -3,2%
		Пластиф. -1,0%	Пластиф. -1,8%
		ВНТ - 0,5%	ВНТ - 0,8%
Глибина проникнення голки 0,1 мм при 25 °С при 0 °С	не менше 60	94	99
	не менше 32	40	42
Розтяжність, см при 25 °С при 0 °С	не менше 25	69	60
	не менше 11	34	33
Температура розм'якчення, °С	не нижче 54	59	55

Температура крихкості, °C	не вище -20	-23	-21
Однорідність	Однорідно	Однорідно	Однорідно
Еластичність% при 25 °C при 0 °C	не менше 80 не менше 70	88 78	86 76

На основі представлених результатів, отримані залежності зміни показників властивостей ПБВ від вмісту полімеру з урахуванням різних концентрацій пластифікуючого середовища.

Введення різних за функціональністю модифікаторів в бітум значно покращує його властивості. Зміст таких добавок в органічних в'язучих може перебувати в широкому діапазоні, що дуже впливає на якість, як самого в'язучого, так і асфальтобетонів на їх основі. У разі ПБВ, для розробки ефективних складів необхідно виконувати комплексне варіювання компонентним складом. В роботі, додатковим варіативним фактором виступили ВНТ. Через це, представляло інтерес дослідження впливу виду та концентрації, вуглецевих нанорозмірних модифікаторів на властивості ПБВ.

Таблиця 3.2

Фізико-механічні показники ПБВ 60, модифікованого ВНТ, приготованого на бітумі 60/90

Номер складу	1	1*	2	3	4	5
Вміст полімеру, %	2,5	5,5	5,5	3,0	2,8	2,5
Вміст ВНТ, %	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5
Глибина проникнення голки 0,1 мм при 25 °C	59	58	61	66	74	95
Глибина проникнення голки 0,1 мм при 0 °C	34	33	33	35	34	33
Температура розм'ягчення, °C	67	69	83	76	71	61
Температура крихкості, °C	-22	-23	-27	-25	-27	-23

Еластичність, % при 25 °С	82	86	96	91	90	78
Еластичність, % при 0 °С	77	75	96	87	90	72

Встановлено, що когезійна міцність зразків ПБВ, при введенні ВНТ, збільшується в середньому в 2 рази. В ході постановки серії експериментів була виявлена закономірність, що не спостерігалася при випробуваннях базових і еталонних зразків ПБВ, яка полягає у відновленні початкової форми - «ефект самовідновлення» наномодифікованих ПБВ, після визначення когезійної міцності. Спостережуваний ефект відбувається за рахунок високої структурної здібності ВНТ в обсязі полімерної матриці в'язучого, що призводить до збільшення міжмолекулярної взаємодії і підтверджує припущення про зміцнення структури ПБВ і збільшенні здатності наномодифікованих в'язучих до оборотної деформації.

Стійкість наномодифікованих ПБВ до старіння, пов'язаного зі зміною групового складу в результаті випаровування легких фракцій, оцінювалася по зміні маси зразків і температури розм'якшення після прогріву. Встановлено, що температура розм'якшення ПБВ, модифікованих ВНТ, після прогріву змінилася на 1 °С, маса зразка після прогріву змінилася на 0,05 г, тоді як ці показники в базовому складі змінилися більш ніж в 10 разів, що говорить про відсутність в цьому зразку міцної просторової полімерної сітки. Таким чином, встановлено, що ВНТ збільшують стійкість до розшарування і виступають в ролі інгібітора старіння в полімерно-бітумних в'язучих.

Для підтвердження отриманих результатів, були вивчені зміни групового складу у досліджуваних зразків в'язучих із застосуванням ІЧ - спектроскопії (рис.3.2). З огляду на те, що ІК-спектри наномодифікованих полімерно-бітумних в'язучих після старіння були ідентичні, вплив ВНТ на процеси старіння розглядалися на прикладі ПБВ з ВНТ.

Аналіз ІЧ-спектрів зразків ПБВ 60 до і після старіння виявив такі закономірності: після старіння в контрольному зразку ПБВ спостерігається

суттєва зміна інтенсивності поглинання в діапазоні 900-1200 cm^{-1} і збільшення інтенсивності поглинання в діапазоні 1600 cm^{-1} . Очевидно, це пов'язано зі зниженням вмісту алканів і аліфатичних радикалів і збільшенням кількості циклічних структур, характерних для бензольних кілець. Що побічно може свідчити про зміну ставлення масла/асфальтени в процесі старіння. Збільшення вмісту важких ароматичних з'єднань свідчить про створення жорсткої структури, що складається з розвинених асфальтено-смолистих комплексів, що негативно відбивається на пластичних і низькотемпературних показниках, і робить в'язке крихким.

У той же час, в зразку ПБВ, модифікованому ВНТ, ці зміни значно менше, що свідчить про малу різницю в ставленні масла / асфальтени до і після прогріву проби ПБВ і сприяє уповільненню процесів старіння. Це дозволяє прогнозувати ефективну протидію наномодифікаторів зміни структури і властивостей ПБВ, що виникають внаслідок старіння.



Рис.3.2. ІК-спектри полімер-бітумних в'язучих до і після старіння

3.2. Аналіз отриманих експериментальних результатів

В результаті експерименту встановлено, що основний внесок в приріст в'язкопружних властивостей ПБВ вносить наномодифікатор, який підвищує динамічну в'язкість, що впливає на зміцнення і збільшення стабільності структури матеріалу під впливом навантажень, що сприяє зниженню ймовірності виникнення пластичних деформацій в складі асфальтобетону. Збільшення динамічної в'язкості при температурах до 110°C вказує на високе структурування в'язучого ВНТ, що узгоджується з даними за показниками температури розм'якшення, когезійної міцності наномодифікованих ПБВ і дозволяє прогнозувати отримання асфальтобетону з високою експлуатаційною надійністю при високих температурах. В діапазоні технологічних температур (до 160 °C), спостерігається поєднання кривих в'язкості ПБВ базового складу і наномодифікованого, що дозволить при приготуванні ПБВ зберегти існуючу технологію без змін температури і часу перемішування, а також збільшення проектної потужності змішувальних агрегатів.

Очевидно, встановлена динаміка зміни властивостей наномодифікованих ПБВ пояснюється процесами структуроутворення в полімерно-бітумної матриці при введенні ВНТ.

На основі проведеного вибору наномодифікуючих компонентів і підбору раціональних технологічних параметрів приготування однорідних, агрегативно - і седиментаційно стійких наномодифікованих пластифікованих середовищ (наносуспензій) в роботі була розроблена технологія приготування наномодифікованих ПБВ, що включає наступні технологічні операції:

1. Приготування наномодифіковано пластифікуючого середовища (наносуспензії), за допомогою ультразвукового диспергування вуглецевих наноматеріалів в системі протягом 3 хвилин при температурі 50...65 °C;
2. Введення наномодифікованих пластифікуючих середовищ в бітум, попередньо нагрітий до температури 160...170 °C і перемішування на протязі 90 хв;

3. Введення полімеру в підготовлений в'язучий, перемішування компонентів до досягнення однорідного стану;
4. Дозрівання в'язучого протягом 60...120 хв. при температурі 160°C.

3.3.Висновки до розділу 3

1. Встановлено оптимальний час ультразвукового диспергування (УЗД) вуглецевих наноматеріалів: - 3 хвилини при якому досягається седиментаційна стійкість наносуспензій.

2. Доведено доцільність застосування вуглецевих нанотрубок для модифікування ПБВ. Встановлено раціональні концентрації наномодифікатори: - 0,01-0,2 мас.% щодо маси бітуму. Показано, що використання вуглецевих нанотрубок дозволяє знизити вміст полімеру до 6 % з одночасним поліпшенням властивостей ПБВ.

3. Розроблено ефективні склади ПБВ, модифіковані ВНТ, які мають високі фізико-механічні характеристики.

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

Випробування було здійснено в було проведено у лабораторії інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України. Під час досліджень зустрічались шкідливі та небезпечні умови.

Працівники мають бути обізнаними в небезпечності роботи в хімічних лабораторіях, щоб уникнути шкідливих і небезпечних ситуацій.

При виконанні робіт, пов'язаних з приготуванням і використанням бітумів з добавками необхідно дотримуватись правил особистої гігієни, а саме: приймати їжу в спеціальних приміщеннях, користуватися санітарно-побутовими кабінетами, приймати душ по закінченні зміни.

Персоналу, що працює з модифікованими бітумами та їх складовими, необхідно проходити попередні і періодичні медогляди згідно з наказом МОЗ України № 45 від 31.03.94 р.

Випробування було проведено у приміщенні з виконанням всіх нормативів охорони праці і пожежної безпеки.

Дослідження, з даної роботи, виконувались згідно вимогам охорони праці і пожежної безпеки.

4.1. Аналіз умов праці

4.1.1. Організація робочого місця

Експериментальна частина одержання бітуму відбувалась в лабораторії, яка містить: сушильний шкаф і 2 валки.

Лабораторія має площу $28,5 \text{ м}^2$, висоту в 3 м, та об'ємом – 60 м^3 . У приміщенні знаходиться три робочих місця. За вимогами, площа для одного працівника має становити не менше ніж $4,5 \text{ м}^2$ та об'ємом – не менше ніж 15 м^3 . В даній лабораторії площа для одної особи 10 м^2 та 30 м^3 .

Отже, виробнича лабораторія вдовольняє вимоги.

Норми та стандарти для робочого приміщення і працівників були виконані.

4.2. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників

4.2.1. Мікроклімат робочої зони

Мікроклімат робочої зони не виходить більш ніж на 2°C за норми оптимальної температури повітря цієї категорії дослідів.

За ДСН 3.3.6.042-99 дана лабораторія за важкістю дослідів відноситься до середньої категорії. [60,61].

Оптимальною температурою в лабораторії є 20-24 °С. Відносна вологість у приміщенні 40%-60%. Ці показники вимірюють на висоті 1,5 м від підлоги, якщо робота виконується стоячи.

В табл. 4.2 показані санітарні вимоги допустимих і оптимальних даних мікроклімату приміщення в цеху.

Таблиця 4.2

Значення допустимих і оптимальних вимог мікроклімату лабораторії у виробничому цеху

Період Року	Температура, °С		Відносна вологість (%) на робочих місцях		Швидкість руху повітря, м/с	
	Оптимальна	Фактична	Оптимальна	Фактична	Оптимальна	Фактична
Холодний	21-23	15	58-38	54	0,1	0,2
Теплий	22-24	21	58-38	51	0,1	0,2

4.2.2. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони

Дія шкідливих сполук на органи людини класифікують на чотири види небезпеки: надзвичайно небезпечні; особливо небезпечні; помірнонебезпечні; малонебезпечні.

Токсичні сполуки у повітрі робочого приміщення проникають в організм у вигляді пару, газу та пилу. Вони впливають на здоров'я людини в залежності від хімічної структури, розміру (дисперсності), форми та кількості часточок на одиницю об'єму.

Найнебезпечнішим є високодисперсний (5мкм) і гострокрайовий пил. Високодисперсний пил глибоко проникає і задержується в легенях.

У роботі застовувались такі сполуки, як: вуглецеві нанотрубки, полімерні матеріали, бітум, пероксид 2,4-дихлорбензолу, ізопропіловий спирт.

Виробництво бітумів на сьогодні дуже шкідливе.

До виділення шкідливих сполук у повітря такого виробництва відносять: фенілнафтиламін, тетраметилтіурамдисульфід (тіурам), а-меркаптобензотіазол (каптакс), альтакс, тальк та інші.

Найбільше викид токсичних речовин проходить у процесі приготувані ПБВ. Тому всі досліді проходять у витяжній шафі. Обовязковим є щодня провітрювання лабораторії через відкриті вікна та вентиляції.

Вуглецеві нанотрубки – це токсичні сполуки, які відносять до 4-го типу небезпеки.

ВНТ шкідливо впливають на дихальну систему людини. Норма аерозолів у повітрі лабораторії - 4 мг/м³.

У випадку попадання бітумів або асфальтобетонних сумішей на шкіру (настільки гарячих, що може з'явитися опік) треба швидко охолодити шкіру, а потім обережно зняти бітум бинтом або ватою, змоченими в прокип'яченій соняшниковій олії; при попаданні в очі треба терміново звернутися до лікаря-окуліста. Гостре чи хронічне отруєння практично неможливе. При потребі слід звернутися до медичного закладу для надання відповідної допомоги.

4.3. Розробка заходів з охорони праці

4.3.1. Захист від виробничого шуму і вібрацій

На виробництві походженням шуму є устаткування, котрі зумовлюють вібрацію. До таких належать валки, екструдер (устаткування, котре обертається дуже швидко).

За ДСН 3.3.6.0.37-99, нормальним рівнем звуку на підприємстві, робочих зон має бути 80 дБА, а рівень шуму - 63 дБА.

Для зменшення шкідливості шуму застосовують: звуковбирні матеріали (алюмінієва фольга), забезпечення працівників берушами.

Для покращення віброізоляції застосовують вібропоглинаючі коврики[64,65].

4.4. Електробезпека

Найчастіше травма людини електричним струмом проходить через:

-погану ізоляцію струмоведучих приладів, наслідком чого є виникнення напруги на металевих конструкціях електричного приладдя;

-торкання або небезпечне наближення до електричних приладів, через які проходить напруга;

-падіння електромережі, яка знаходилась під напругою на конструкції електричного приладдя;

-замикання фази електромережі.

Приміщення в якому відбувалась робота за класом небезпеки ураження електричним струмом відноситься до ступеня підвищеної небезпеки, бо в приміщенні струмопровідна підлога[63].

4.5. Пожежна безпека

Лабораторія, котра знаходиться у цеху, виконана з металу, клтрий оббитий скловатою та негорючої алюмінієвою фольгою, котра паронепроникна і є слабогорючим покриттям.

В приміщенні горючими об'єктами є пластикове приладдя (вікна, двері, шафа) покрівля.

Відповідно до СНІП 2.09.02-85 виробниче підприємство відноситься до категорії Г і II класу вогнестійкості.

В приміщенні несучі компоненти створені негорючими з ступенем вогнестійкості близько одної години.

У лабораторії є первинні методи для гасіння пожежі (два вогнегасники, протипожежна кошма), та аптечка, які розміщені в лабораторії на стінах на висоті не більше 1,5 м від рівня підлоги і не менш 1,2 м від дверей.

На рисунку 4 зображено приклад схеми евакуації з приміщення при пожежі.

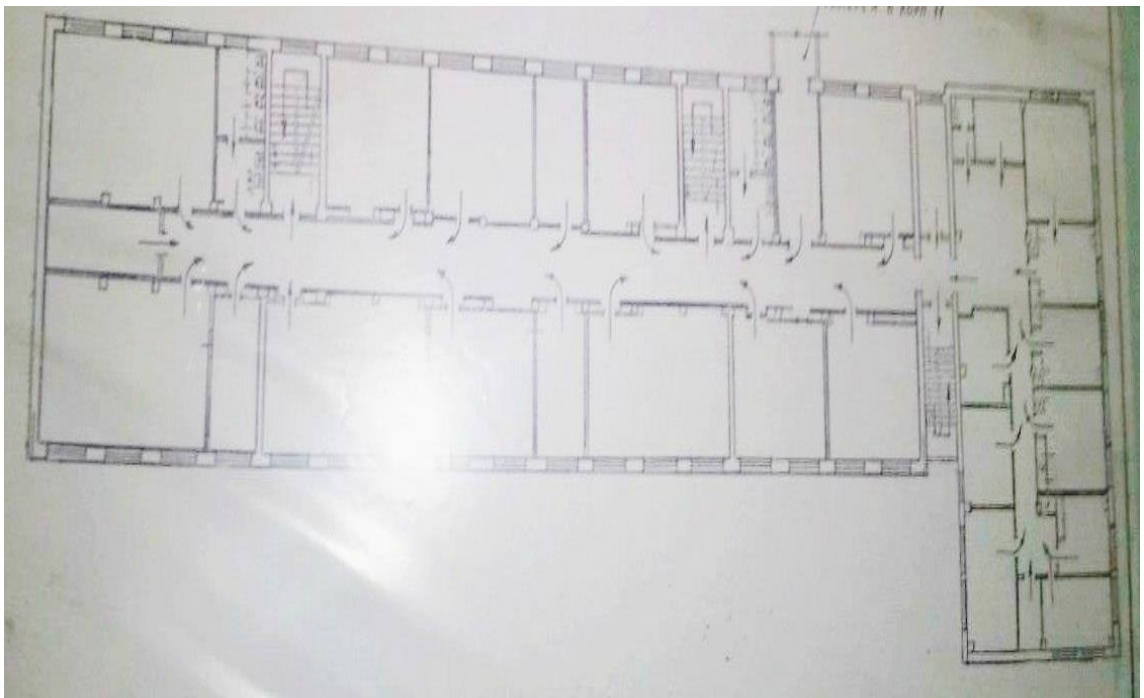


Рис. 4. Схема евакуації при пожежі

При появі пожежі працівники підприємства мають:

- терміново вимкнути електропостачання в лабораторію;
- ліквідувати загорання первинними способами пожежогасіння (вогнегасник, кошма, пісок), повідомити начальство про пожежу;
- евакуювати персонал і за можливістю цінні матеріали [61].

4.6. Навчання та перевірка з питань охорони праці

Працівники, які працюють в хімічній лабораторії, мають пройти загальний інструктаж з охорони праці, первинний інструктаж на робочому місці та повторний - 1 раз на 3 місяці.

Після проходження інструктажу робітник повинен мати теоретичні та практичні навички користування безпечним методом роботи, мати знання з охорони праці, правил техніки безпеки та правил протипожежної безпеки.

4.7. Спецодяг та засоби індивідуального захисту працівників

Робітники, що займаються приготуванням і застосуванням бітумів з добавками повинні бути забезпечені засобами індивідуального захисту згідно з ДНАОП 00-4.26-96 та типовими галузевими нормами, затвердженими в установленому порядку.

Персонал, що працює на ЛБВ, повинен бути одягнутий у спецодяг у відповідності з нормами. Йому безкоштовно видаються такі засоби захисту:

- комбінезон х/б - 1 комплект на 12 місяців (для чоловіків);
- халат х/б - 1 шт. на 12 місяців (для жінок);
- рукавиці гумові- 1 пара на 1 місяць;
- рукавиці теплозахисні- 1 пара на 1 місяць;
- взуття шкіряне на низькому підборі- 1 пара на 6 місяців.

В осінньо-зимовий період видаються:

- куртка х/б зимована 3 сезони;
- безрукавка х/б зимова на 3 сезони.

4.8. Розподіл повноважень з охорони праці

Відповідальність за дотримання вимог чинної інструкції несе начальник дослідно-експериментальної дільниці.

Відповідальність за організацію робіт на ЛБВ несе начальник ДЕД. У випадках неможливості зупинки технологічного процесу, переміна презміна, що обслуговує ЛБВ, відбувається обов'язково в присутності начальника дослідної дільниці та провідного інженера-технолога.

4.9. Розрахунова частина

Для встановлення розряду зорової роботи, яку можна виконувати у лабораторії з боковим одностороннім природним освітленням, якщо відомі такі параметри: площа приміщення становить $28,5 \text{ м}^2$, має одне вікно, розміром $2,5 \times 2,0$, необхідно провести розрахунок для найменших розмірів об'єкта розрізнення.

Для цього визначаємо сумарну площу вікон (світлових прорізів):

$$S_{\text{вік}} = 1 \cdot 1,25 \cdot 2,0 = 5 \text{ м}^2$$

Площа підлоги у цьому приміщенні становить $S_{\text{підл}} = 28,5 \text{ м}^2$.

За формулою визначаємо відносну площу світлових прорізів α :

$$\alpha = S_{\text{вік}} / S_{\text{підл}} \cdot 100 = 5 / 28,5 \cdot 100 = 18\%$$

За таблицею визначаємо, що в цьому приміщенні можна запланувати виконання зорової роботи дуже високої точності, що відповідає II розряду зорової роботи. За таблицею встановлюємо, що найменший розмір об'єкта розрізнення для цього розряду становить $0,3 \dots 0,5 \text{ мм}$.

Для визначення нормоване значення коефіцієнту природного освітлення, необхідно знати, що приміщення знаходиться в м. Києві. Вікна розташовані на південний захід. За таблицею для виробничого приміщення для II розряду

зорової роботи визначаємо нормоване значення коефіцієнта природного освітлення:

$$(\text{КПО})_{\text{норм}}=2,5\%$$

Для IV поясу світлового клімату (м. Київ) та для орієнтації вікон на південний захід за таблицею знаходимо, що коефіцієнт світлового клімату $m_N=0,85$.

Нормоване значення $(\text{КПО})_N$ за формулою дорівнює:

$$(\text{КПО})_N = (\text{КПО})_{\text{норм}} \cdot m_N = 2,5 \cdot 0,85 = 2,1\%$$

Розміри приміщення такі:

довжина приміщення $L=9,5\text{м}$;

глибина приміщення $B=3\text{м}$;

висота підвіконня $-0,7\text{ м}$.

Слід вибрати розрахункову точку на робочій поверхні та визначити її координати, знайти основні геометричні відношення та значення світлової характеристики вікон η_B і коефіцієнта r_1 , що враховує відбивні властивості внутрішніх поверхонь приміщення.

Умовна робоча поверхня розташована на висоті $0,8\text{ м}$ від підлоги, висота підвіконня $-0,7\text{ м}$, а висота вікон -2 м , тому висота від рівня робочої поверхні до верхнього краю вікна буде дорівнювати:

$$h = 0,7 + 2,0 - 0,8 = 1,9\text{ м}.$$

Приймаємо, що розрахункова точка M умовної робочої поверхні знаходиться на відстані 1 м від стіни, яка найбільш віддалена від вікон, тобто відстань від точки M дозовнішньої стіни приміщення буде дорівнювати

$$b = B - 1 = 3 - 1 = 2\text{ м}.$$

Тоді $B/L = 9,5/3 = 3,2 \approx 3$, знаходимо також $B/h = 3/1,9 = 1,6 \approx 2$

Для цих значень знаходимо світлову характеристику вікон $\eta_B = 8,5$.

Розраховуємо значення коефіцієнта r_1 .

Для цього визначаємо спочатку відношення $b/B = 2/3 = 0,7$

Потім визначаємо площу стін $S_{\text{стін}}$, стелі $S_{\text{стелі}}$, підлоги $S_{\text{підлоги}}$ та відповідні коефіцієнти відбиття $\rho_{\text{стелі}}$, $\rho_{\text{стіни}}$, $\rho_{\text{підлоги}}$.

Бокові стіни мають площу 18 м^2 протилежна від вікон стіна $-28,5 \text{ м}^2$, тоді загальна площа стін $S_{\text{стін}}=18+28,5=46,5 \text{ м}^2$.

$$\rho_{\text{стелі}} = S_{\text{підлоги}}=28,5 \text{ м}^2.$$

Для свіжепобіленої стелі приймаємо $\rho_{\text{стелі}}=0,7$, для стін, що обклеєні світлими шпалерами $\rho_{\text{стін}}=0,3$, а для підлоги приймаємо $\rho_{\text{підлоги}}=0,25$.

Середнє значення коефіцієнта відбиття $\rho_{\text{сер}}$ стелі, стін, підлоги розраховуємо за формулою:

$$\rho_{\text{сер}} = \frac{\rho_{\text{стелі}} \cdot S_{\text{стелі}} + \rho_{\text{стін}} \cdot S_{\text{стін}} + \rho_{\text{підлоги}} \cdot S_{\text{підлоги}}}{S_{\text{стін}} + S_{\text{стелі}} + S_{\text{підлоги}}} = \frac{0,7 \cdot 28,5 + 0,3 \cdot 46,5 + 0,25 \cdot 28,5}{28,5 + 46,5 + 28,5} = 0,4$$

Тепер визначаємо, що значення коефіцієнта r_1 знаходиться в межах $(1,4 \dots 1,9)$, вибираємо для $B/b=0,8$ по правилу інтерполяції $r_1=1,65$.

Визначаючи загальний коефіцієнт світлопропускання вікон для забезпечення бокового природного освітлення приміщення, необхідно знати матеріал, з якого виготовлені вікна. Вікна мають регульовані внутрішні жалюзі, виготовлені з подвійних пластикових рам, в яких вставлене віконне листове скло. Коефіцієнт світлопропускання матеріалу вікон τ_1 становить для подвійного листового віконного скла $\tau_1=0,8$.

Для одинарних пластикових рам, що відкриваються окремо, коефіцієнт $\tau_2=0,75$.

Для регульованих внутрішніх жалюзі $\tau_3=1$. Загальний коефіцієнт світлопропускання вікон визначається за формулою:

$$\tau_{\text{заг}} = \tau_1 \cdot \tau_2 \cdot \tau_3 = 0,8 \cdot 0,75 \cdot 1 = 0,6.$$

Щоб визначити коефіцієнт $K_{\text{буд}}$, що враховує затінення вікон будівлями, розташованими навпроти, при умові, що відстань до протилежної будівлі $D=30$ метрів, а висота карнизу протилежного будинку над підвіконням нашого приміщення $H=20$ метрів необхідно розрахувати відношення геометричних розмірів:

$$D/H = 30/20 = 1,5.$$

Визначаємо коефіцієнт $K_{\text{буд}}=1,2$.

Необхідна площа вікон для забезпечення бокового природного освітлення приміщення розраховується за такими значеннями:

Для нормальних умов середовища за рекомендаціями приймаємо, щокоефіцієнт запасу $K_3=1,2$.

Необхідна розрахункова площа вікон визначається за такою формулою:

$$S_{\text{вік.розр}} = \frac{(КПО) \cdot n \cdot K_3 \cdot \eta_B \cdot K_{\text{буд}} \cdot S_{\text{підл}}}{\tau_{\text{заг}} \cdot r_1 \cdot 100} = \frac{2,1 \cdot 1,2 \cdot 8,5 \cdot 1,2 \cdot 28,5}{0,6 \cdot 1,65 \cdot 100} = 7,4 \text{ м}^2$$

Оскільки розрахункова площа вікон не перевищує фактичну для даного приміщення (9 м^2), то можна зробити висновок, що для запропонованих умов природне освітлення для заданого розряду зорової роботи є достатнім.

Для розрахунку коефіцієнту природного освітлення та встановлення, якої точності зорову роботу допустимо виконувати в цьому приміщенні, необхідно провести розрахунок за формулою:

$$(КПО)_\phi = \frac{S_{\text{вік}} \cdot \tau_{\text{заг}} \cdot r_1 \cdot 100}{K_3 \cdot \eta_B \cdot K_{\text{буд}} \cdot S_{\text{підл}}} = \frac{6 \cdot 0,6 \cdot 1,65 \cdot 100}{1,2 \cdot 8,5 \cdot 1,2 \cdot 28,5} = 1,7 \approx 2\%$$

З одержаних даних виходить, що в цьому приміщенні можна виконувати зорові роботи III розряду, тобто роботи високої точності.

4.10. Висновки до розділу 4

В даному розділі було розглянуто та проаналізовано умови праці на робочому місці, а саме: організацію робочого місця, мікроклімат, наявність шкідливих речовин у повітрі та електробезпеку лабораторії.

Встановлено, що робоче місце відповідає усім вимогам з охорони праці та є цілком безпечним для роботи. Однак, деякими несприятливими факторами у виробництві виробів є технологічні операції (вальцювання, дроблення, різання) супроводжуються виникненням інтенсивного шуму і вібрації.

Попередній розрахунок по методу відносної площі світлових прорізів показав, що в заданому приміщенні можна виконувати зорову роботу II розряду.

Нормоване значення КПО становить 2,1%. Світлова характеристики вікон $\eta_B=8,5$, коефіцієнт $r_1=1,65$. Загальний коефіцієнт світлопропускання вікон $\tau_{\text{заг}}=0,6$; а коефіцієнт $K_{\text{буд}}=1,2$. Для наведених умов фактичний коефіцієнт природного освітлення $(КПО)_\phi=2\%$. Це означає, що в приміщенні можна виконувати зорові роботи досить високої точності.

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

5.1. Вплив бітумів на навколишнє природне середовище

Забруднення навколишнього середовища нафтою й нафтопродуктами є одним з найбільш масштабних і небезпечних видів впливу людини на навколишнє середовище. Промисловість, транспорт, оборонний комплекс - практично всі ланки економічної інфраструктури зіштовхуються із проблемою забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами в процесі виробництва і в аварійних ситуаціях.

Виробництво полімербітумних в'язучих є одною з основних сфер хімічної промисловості. Проте, навіть із сучасним розвитком технологічних процесів цей напрямок приносить шкоду навколишньому середовищу. Головним чинником, який найбільше впливає на середовище є паро- та газовиділення[16].

Заходи щодо покращання екологічної ситуації в зоні впливу асфальтобетонних заводів є достатньо трудомісткими та потребують значних капіталовкладень. Крім того, постає питання утилізації асфальтобетону після нормативного строку експлуатації.

Одним із ефективних заходів може бути повторне використання асфальтобетону. Дослідження показали, що використання відмінних за складом комбінованих асфальтобетонів дає різну економічну ефективність. Це зумовлено зниженням собівартості суміші в залежності від відсоткового вмісту компонентів і відмінністю фізико-механічних властивостей у різних за структурою комбінованих асфальтобетонів. Результати вітчизняних досліджень показали, що комбіновані асфальтобетони мають високу міцність на стискання в усьому досліджуваному температурному діапазоні 0...50 °С. Показники водонасичення і набрякання практично у всіх складів за безпечують вимоги діючих норм.

Асфальтобетонні заводи зазвичай розташовані на відкритих майданчиках, оскільки підготовка АБ і його укладання на дороги проводиться виключно в теплий період року при позитивних зовнішніх температурах

При роботі АБЗ утворюється велика кількість шкідливих речовин, впершу чергу пил.

Основними зонами найбільш інтенсивного виділення пилу є димарі, розвантажувальні і завантажувальні коробки сушильного барабана. Пил утворюється також при роботі «гарячого» елеватора, грохочення сухого піску і щебеня.

В навколишнє середовище потрапляють такі шкідливі речовини відповідних полімерів (стирол, дивиніл, толуол, ацетон), леткі речовини (пластифікатор) та компоненти окиснення деяких сполук сировини (окис вуглеводню, альдегіди та інші).

Виробництво полімербітумних в'язучих вважається одним із головних забруднювачів середовища. Забруднення виробництвами таких компонентів різняться за будовою та агрегатним станом (пари, газы, аерозолі, тверді речовини).

До газоповітряних викидів виробництва відносять такі шкідливі речовини, як вуглецеві нанотрубки, фенілнафтиламін, тетраметилтіурамдисульфід (тіурам), а-меркаптобензотіазол (каптакс), альтакс, тальк, бензин, ацетон, ацетофенол, акролеїн, акрилонитрил, диметиламін, скипидар, капролактам, сірководень, толуол, бензол, метанол, фенол [18].

Процеси диспергування матеріалів супроводжуються виділенням в атмосферу різних розчинників (ізопропілового спирту, етилацетату).

Максимальне виділення шкідливих речовин відбувається в процесу виготовлення полімербітумних в'язучих. При остиганні полімербітумних в'язучих виділення газів в значній мірі зменшується.

Після використання вода частково повертається в водойми у вигляді сильно забруднених стічних вод, що призводить до ослаблення або подавлення життєдіяльності водних організмів, тому затрудняються процеси самоочищення водойм.

Супутніми несприятливими факторами у виробництві полімербітумних в'язучих є підвищена температура повітря, теплове випромінювання від

устаткування і готових виробів та деякі технологічні операції (дроблення, різання, шліфування, вальцювання) супроводжуються виникненням інтенсивного шуму і вібрації.

Багато продуктів горіння полімерів небезпечні для здоров'я людини.

Шкідливі хімічні речовини, що виділяються в повітряне середовище в процесі виготовлення синтетичних виробів, можуть викликати професійні захворювання і інтоксикації. При безпосередньому контакті шкірних покривів працюючих з окремими видами сировини при виготовленні синтетичних виробів спостерігаються професійні захворювання шкіри.

У промисловості СК широко застосовується різна вуглеводнева сировина (бутан, ізобутан, ізопентан), мономери (бутадієн, ізопрен, ізобутилен), а також допоміжні речовини і розчинники, які при порушенні технологічного регламенту виробництва і недотриманні вимог щодо безпечної експлуатації можуть створити вибухонебезпечні концентрації, викликати загоряння, пожежу, вибухи з виведенням з ладу обладнання та травмуванням обслуговуючого персоналу.

Горіння - це швидко протікаючий процес сполучення горючої речовини з киснем повітря, що супроводжується як правило, виділенням продуктів горіння, теплоти і світла. Умовою виникнення горіння є одночасне присутність поза горючої речовини, кисню і джерела запалювання. Горіння не може виникнути, якщо відсутній один із цих умов. Система попередження і боротьби з пожежами заснована то на тому, щоб не допустити одночасного існування даних трьох умов [57].

5.2. Методи і засоби захисту навколишнього середовища від негативних впливів бітуму

Більшість виробників полімербітумних в'язучих вважають екологічну безпеку невід'ємним елементом своєї діяльності.

Для попередження потрапляння парів розчинників у повітря робочої зони всі роботи з матеріалами для отримання полімербітумних в'язучих виконуються

у витяжній шафі. При переробці полімербітумних в'язучих продукти розкладу відводяться витяжною вентиляцією встановленою на підприємстві.

Також підприємство необхідно щодня провітрювати через відкриті вікна та вентиляції.

Діють корпоративні системи екологічного менеджменту, які спрямовані на попередження можливого негативного впливу на навколишнє середовище; відстежується поточний стан обладнання, технологічних процесів, що впливають на природу; здійснюється навчання і залучення всіх співробітників підприємств в роботу щодо забезпечення екологічної безпеки, розробляються і затверджуються екологічні програми по роботі з відходами, направлені на поетапне зниження негативного впливу на навколишнє середовище.

Захист водоймищ

Зміна екологічної обстановки і вимог санітарних і рибоохоронних норм висуває завдання удосконалити системи водного господарства підприємств бітуму, які характеризуються великим обсягом водоспоживання і значним викидом стічних вод[57,58].

В основу раціонального використання водних ресурсів покладені наступні основні принципи:

скорочення водоспоживання за рахунок застосування апаратів повітряного охолодження перероблених продуктів;

широке використання для цілей промислового водопостачання систем оборотного водопостачання, що працюють із мінімальним скиданням або взагалі без скидання продувних вод у водойми;

- скорочення кількості стічних вод в промислових процесах і покращення їх очищення;

- використання очищених стічних вод різних категорій для поповнення систем промислового водопостачання і технічних потреб, що дає можливість створення замкнутих систем без скидання стічних вод у водойми;

- застосування нових, більш ефективних обладнань водопідготовки і очистки стічних вод.

Створення замкнутих систем водного господарства заводів з виробництва бітуму є головним науково-технічним напрямком, який забезпечує подальший розвиток підприємства і забезпечує вимоги охорони водою.

На заводах бітуму експлуатується понад 300 апаратів повітряного охолодження, які дають економію водоспоживання близько 60 тис. м³/год по оборотній воді.

Значного скорочення споживання свіжої води і викиду продувних стічних вод можна домогтися шляхом підвищення кратності концентрування (розпарювання) води в оборотних системах.

Науково-технічні розробки останніх років і досвід роботи на передових підприємствах показали можливість створення безподувних систем оборотного водопостачання.

Нормальна робота теплообмінного обладнання при високих коефіцієнтах упарювання (6-8) досягається обробкою оборотної води, що забезпечує запобігання сольових відкладень на теплопередаючій поверхні, корозії обладнання, біообростань і відкладень зважених речовин [61].

Для запобігання карбонатних відкладень застосовується підкислення оборотної води. Обробка води інгібіторами корозії з хлоруванням забезпечує запобігання корозії і біообростанню.

Для підтримки на необхідному рівні кількості зважених речовин в оборотній системі застосовують різні фільтри, відстій води в резервуарах градирень, які оборудують колонними відстійниками. Шлам з резервуарів градирень і промивні води з фільтрів направляють на очищення від зважених речовин і коригування мінерального складу - пом'якшення або обезсолення.

В процесі створення безподувних систем оборотного водопостачання істотно поліпшена конструкція градирень: в резервуар градирень вбудований поличковий відстійник, який покращує якість оборотної води, застосовується більш досконалий краплевловлювач, який забезпечує санітарно-гігієнічний стан градирень при підвищенні коефіцієнта випаровування і реагентної обробки води.

Це збільшує довговічність градирень, підвищує ефективність їх роботи і знижує будівельну вартість.

Економічний ефект безпродувних систем оборотного водопостачання дозволяє поліпшити техніко-економічні показники виробництва.

Заводи з виробництва бітуму відрізняються різноманітністю і складністю технологічних процесів, які супроводжуються утворенням стічних вод складного хімічного складу, що вимагають глибокого очищення.

Завдання знежирення стічних вод вирішується у двох напрямках:

1. Поліпшення технології діючих і проєктованих виробництв в напрямленні скорочення кількості стічних вод і їх якісного складу.

До комплексу заходів такого характеру відносяться внутрішньотехнологічний водооборот, локальна очистка стічних вод, зміна рецептури реакційної суміші з метою зниження кількості стоків і виключення застосування токсичних і біологічно неокиснювальних речовин.

Зі стічних вод перед скиданням в каналізацію видаляють токсичні солі важких металів, полімери, вибухонебезпечні вуглеводні, продукти які підлягають утилізації, біологічно неокиснювальні речовини і інші шкідливі речовини.

Очищення конденсатів і їх повторне випаровування з подальшим використанням вторинної пари на першій стадії двохстадійного процесу отримання бутадієну виключає скидання в каналізацію близько 30 тис. м³/добу стічних вод і на 300 тис. т/добу скорочує кількість зроботаних забруднень.

Найбільш ефективним з цього типу заходів є створення маловідходні технології. Впровадження методу одностадійного дегідрування бутану під вакуумом у виробництві бутадієну зменшуються кількість стічних вод в порівнянні з двохстадійним методом більш ніж в 100 разів.

2. Наразі вирішуються питання підвищення ефективності застосованих схем і споруд біологічного очищення і доочищення стічних вод.

Доочищення стічних вод із застосуванням різних методів дозволяє утилізувати стічну воду в якості джерела водопостачання і створити схему без скидання стічних вод у водойми.

Застосування зазначених вище технічних рішень дозволяє збільшувати потужності виробництва бітуму не тільки без залучення додаткових джерел водопостачання, але й з припиненням забору води з джерел при деякому скороченні скидання стічних вод на очистку.

Захист повітряного басейну

Кількість шкідливих речовин, що надходять в атмосферу з виробничими викидами від підприємств бітуму, обчислюється десятками тисяч тонн.

Основні заходи з охорони повітряного басейну:

застосування резервуарів ізотермічного зберігання зріджених газів;

заміна застарілого пилоочисного обладнання, а також малоефективних електрофільтрів в цехах дегідрування бутана на більш сучасні;

заміна поршневих компресорів на турбокомпресори в цехах газорозділення;

заміна застарілих сушарок;

застосування каталітичного догоряння органіки, що міститься в повітрі від вентиляційних агрегатів цехів.

Подальше зниження викидів в атмосферу в виробництвах мономерів буде здійснюватися за рахунок будівництва нових установок, в яких замість двохстадійних процесів застосовуються одностадійні.

на основі високоякісних каучуків, становлять великий потенціал сировини для гумової промисловості.

5.3. Законодавча база захисту НС на хімічному підприємстві

Хімічні підприємства зобов'язані вживати ефективні заходи до дотримання технологічного режиму і виконання вимог з охорони природи, раціонального використання і відтворення природних ресурсів та оздоровлення довкілля.

За загальними екологічними вимогами щодо експлуатації підприємств, встановлених низкою нормативно правових документів, підприємства повинні забезпечити дотримання встановлених нормативів якості довкілля на основі дотримання затверджених технологій, впровадження екологічно безпечних технологій і виробництв, надійної й ефективної роботи очисних споруд, установок і засобів контролю, знешкодження й утилізації відходів.

Викиди і скиди шкідливих речовин, захоронення відходів допускаються на основі дозволу, що видається спеціально уповноваженими державними органами. В дозволі встановлюються нормативи ГДВ і ГДС шкідливих речовин й інші умови, що забезпечують охорону довкілля і здоров'я людини.

Порушення встановлених нормативів призводить до обмеження, призупинення діяльності підприємства за приписом спеціально уповноважених на те державних органів в області охорони довкілля та санітарно-епідеміологічного нагляду. Підприємства, що спричинили шкоду довкіллю, здоров'ю забрудненням навколишнього середовища зобов'язані її відшкодувати в повному об'ємі відповідно до чинного законодавства.

Конкретніші екологічні вимоги до експлуатації підприємств, що стосуються охорони атмосферного повітря і захисту від несприятливого впливу відходів виробництва і споживання, визначенні відповідними нормативно-правовими актами України.

Згідно вимог ЗУ "Про охорону атмосферного повітря" при експлуатації об'єктів господарської та іншої діяльності не можна перевищувати нормативи якості повітря відповідно до екологічних, санітарно-гігієнічних, а також будівельних норм і правил. Забороняється розміщення й експлуатація об'єктів господарської й іншої діяльності, які не мають передбачених правилами охорони атмосферного повітря установок очищення газів і засобів контролю за викидами шкідливих речовин в атмосферу [57].

Підприємства, які мають стаціонарні джерела викидів шкідливих речовин в атмосферне повітря, зобов'язані: забезпечувати проведення інвентаризації викидів шкідливих речовин і розробку норм ГДВ; упроваджувати маловідходні

та безвідходні технології з метою зниження рівня забруднення; планувати і здійснювати заходи з уловлювання, утилізації, знешкодження викидів шкідливих речовин в повітря, скорочення чи повне виключення таких викидів; здійснювати заходи з попередження й усунення аварійних викидів шкідливих речовин, а також з ліквідації наслідків його забруднення; здійснювати облік викидів шкідливих речовин та їх джерел, проводити виробничий контроль за дотриманням встановлених нормативів викидів; дотримуватись правил експлуатації споруд, устаткування, призначеного для очищення і контролю викидів; забезпечувати своєчасне вивезення забруднюючих атмосферне повітря відходів з відповідної території об'єкта господарської діяльності на спеціалізовані місця складування чи захоронення таких відходів, а також на інші об'єкти господарської діяльності, що використовують такі відходи як сировину; негайно передавати інформацію про аварійні викиди, що викликають забруднення атмосферного повітря, яке може загрожувати життю і здоров'ю людини та довкіллю, до державних органів нагляду і контролю.

Об'єктами природокористування на території промислових підприємств можуть бути водні ресурси і надра, вилучення яких здійснюється на підставі спеціальних дозволів. Згідно Водного Кодексу до водного фонду країни належать: поверхневі води - природні водойми, водотоки, штучні водойми, канали, інші водні об'єкти; підземні води та джерела; внутрішні морські води і територіальне море. До земель водного фонду належать землі, зайняті: річками, озерами, водосховищами, болотами й іншими водоймами; прибережними захисними смугами вздовж водойм; гідротехнічними, іншими водогосподарськими спорудами і каналами, а також землі, виділенні під смуги відведення для них; береговими смугами водних шляхів.

Водокористувачі мають право: здійснювати загальне та спеціальне водокористування; використовувати водні об'єкти на правах оренди. Загальне водокористування здійснюється громадянами для задоволення їх потреб безкоштовно, без закріплення водних об'єктів за окремими особами та без надання відповідних дозволів. Спеціальне водокористування - це забір води з

водних об'єктів із застосуванням споруд або технічних пристроїв, використання води та скидання забруднюючих речовин у водні об'єкти; здійснюється на підставі дозволу за клопотанням водокористувача з обґрунтуванням потреби у воді, погодженим з відповідними державними органами.

Для отримання дозволу на водокористування заявник надає до відповідного органу документи, які характеризують підприємство. Такі, як: документ про узгодження питання про виділення земельної ділянки, необхідної для здійснення водокористування; генеральний план підприємства з визначенням меж землевідведення, водних об'єктів, створів забору/скиду, точок лабораторного контролю води, водозахисних зон і прибережних захисних смуг, зон санітарної охорони, характеристики водного об'єкта; склад заходів у разі виникнення надзвичайної ситуації.

Основними елементами системи управління охороною навколишнього середовища в Україні є лімітування, ліцензування, сертифікація і паспортизація, яка проводяться згідно екологічних вимог нормативної документації.

Лімітування - це діяльність зі встановлення меж шкідливого впливу на довкілля і людину чи обмежень на використання природних ресурсів. Мета лімітування полягає у затвердженні для підприємств, установ й організацій лімітів використання або видобування природних ресурсів, лімітів викидів і скидів забруднювальних речовин у природне середовище та лімітів на утворення і розміщення відходів. Розробка лімітів ґрунтується на відповідних екологічних нормах.

Ліцензування - заходи, які пов'язані з видачею ліцензії, переоформленням документів, що підтверджують наявність ліцензій, призупиненням й анулюванням ліцензій, наглядом за дотриманням ліцензіатами відповідних вимог і умов.

Ліцензія - право на здійснення ліцензійованого виду діяльності при обов'язковому дотриманні ліцензійних вимог і умов, виданий ліцензіюючим органом ліцензіату.

Процес ліцензування відносять до одного з механізмів екологічного нормування, що виконує дві найважливіші функції: контрольну - виражається у здійсненні контролю діяльності ліцензіата відповідним державним уповноваженим органом, превентивну - за допомогою встановлення в ліцензії норм використання природних ресурсів, меж хімічних, фізичних і біологічних впливів, інших екологічно значимих умов на основі даних про масштаби і види діяльності;

З метою контролю за якістю виробленої продукції, дотриманням норм і вимог екологічної безпеки в процесі виробництва, запобігання шкідливого впливу забруднення довкілля на здоров'я людей вводиться система екологічної сертифікації.

В Україні створено основи законодавчої бази формування механізму екологічної сертифікації ЗУ "Про стандартизацію", "Про підтвердження відповідності", "Про акредитацію органів з оцінки відповідності" тощо.

Екологічна паспортизація об'єктів — збирання суб'єктом господарювання узагальнених за спеціально встановленою формою даних про екологічні показники діяльності об'єкта, використання ним природних ресурсів, ступінь потенційної небезпеки для довкілля з метою підготовки управлінських рішень.

Екологічний паспорт - система даних, виражених через групу стандартизованих показників, що відображають рівень використання природних й інших ресурсів і ступінь впливу на основні компоненти довкілля. Одна з основних цілей паспортизації це встановлення гранично допустимого впливу промислових об'єктів, технологій, іншої господарської діяльності на довкілля з урахуванням його фонового стану.

5.4. Висновки до розділу 5

На сьогоднішній день існує необхідність жорсткого контролю за станом навколишнього середовища в зоні впливу асфальтобетонних заводів.

Враховуючи капітальні вкладення у будівництво нових автомобільних доріг потрібно широко застосовувати нові прогресивні технології, враховуючи

вітчизняний і зарубіжний досвід. Однією з таких технологій є повторне використання асфальтобетону, що окрім економії будівельних матеріалів дозволяє скоротити витрати на транспорт і сприяє оздоровленню навколишнього середовища за рахунок раціональної утилізації бітумомістких матеріалів.

Експериментальна частина виконана з урахуванням вимог охорони праці та пожежної безпеки.

Всі рішення прийняті в роботі, відповідають вимогам охорони праці та пожежної безпеки.

На основі аналізу шкідливих і небезпечних факторів розроблено заходи і засоби щодо забезпечення здорових, безпечних умов праці, пожежної безпеки та безпеки в надзвичайних ситуаціях [49-58].

ВИСНОВКИ

1. Вивчено сучасні методи модифікації полімербітумних в'язучого.
2. Обґрунтовано найбільш ефективний і технологічно простий спосіб модифікації полімербітумних в'язучих на основі комбінації полімерних матеріалів, структурованих вуглецевими нанотрубками.
3. Отримані експериментальні зразки полімербітумних в'язучого, що модифіковані вуглецевими нанотрубками.
4. Встановлено, що вуглецеві нанотрубки роблять основний вплив на підвищення динамічної в'язкості (на 10% в діапазоні технологічних темп
5. ератур), що сприяє зміцненню і збільшенню стабільності структури в'язучого матеріалу при дії навантажень.
6. Встановлено, що приріст показників при модифікуванні полімербітумного в'язучого ВНТ склав для температури розм'якшення - 20%, температура крижкості знизилася на 38%, еластичність полімербітумних в'язучих при температурах випробування 25°C і 0°C, збільшилася на 30%.
7. Проаналізовані всі екологічно шкідливі і небезпечні фактори під час виконання експериментальної частини. Розроблені заходи і засоби щодо забезпечення здорових, безпечних умов праці, пожежної безпеки та безпеки в надзвичайних ситуаціях.
8. Показана ефективність застосування вуглецевих нанотрубок в якості модифікатору полімербітумного в'язучого для виготовлення асфальтобетону з високими експлуатаційними характеристиками.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ

1. P. Nayle r, S.F. Brown, Creep of bituminous aggregates Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001
2. Lesueur D (2009) the colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Adv Colloid Interface Sci* 145:42–82
doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011
3. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. – М., Химия, 1973.
4. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. – М., «Транспорт», 1973.
5. Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции. – М., «Химия», 1990.
6. Махонин Г.М., Петрова А.А. Исследование структуры асфальтенов методом рентгеновской дифрактометрии // Химия и технология топлива масел. 1975. – No 12.
7. J. Navarro Domínguez, M. García-Morales, The use waste polymers to modify bitumen/ - Polymer Modified Bitumen, 2011
doi.org/10.1016/2Fj.eurpolymj.2014.02.005
8. Ravindra K. Dhir OBE, Chao Qun Lye, Use of copper slag in road pavement applications. - *Sustainable Construction Materials: Copper Slag*, 2017, 458
9. MERUSI, FILIPPO / GIULIANI, FELICE (2011): Intrinsic resistance to non-reversible deformation in modified asphalt binders and its relation with specification criteria. In: *Construction and Building Materials*, v. 25, n. 8 (August 2011)
doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.03.026
10. Yang, C. *et al.* Investigation of physicochemical and rheological properties of SARA components separated from bitumen. *Constr. Build. Mater.* 235, 117437 (2020)
doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117437
11. Kaya, D., Topal, A. & McNally, T. Relationship between processing parameters and aging with the rheological behaviour of SBS modified bitumen. *Constr. Build. Mater.* 221, 345–350 (2019)
doi.org/10.3390/ma12152345

12. 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.* 235, 117450 (2020).
doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117450
13. Polacco G, Stastna J, Biondi D, Zanzotto L. Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2016; 11(4):230-45.
doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.019
14. Asphalt Institute; Eurobitume. The bitumen industry - a global perspective, 2nd ed. Lexington, Kentucky: Asphalt Institute; Brussels, Belgium: Eurobitume; 2011.
15. Wang, Y., Sun, L. & Qin, Y. Aging mechanism of SBS modified asphalt based on chemical reaction kinetics. *Constr. Build. Mater.* 91, 47–56 (2015).
doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.014
16. Хойберг А.Дж. Битумные материалы. Асфальты, смолы, пеки. – М., «Химия», 1974.
17. И.М. Руденская, А.В. Руденский Органические вяжущие для дорожного строительства. – М., «Транспорт», 1984
18. Малеванський Г.В., Головка С.К. Підбір складу асфальтобетонної суміші з частковим використанням старих бітумомістких матеріалів. – Збірник “Автомобільні дороги та дорожнє будівництво”, № 46 - Київ, 1988. - С.46-49.
19. Головка С.К. Дослідження фізико-механічних властивостей асфальтобетонів, що містять повторно використаний асфальтобетон. – Автошляховик, № 3 - Київ, 1998. – С.30-32.
20. Petersen, J. C. A review of the fundamentals of asphalt oxidation: chemical, physicochemical, physical property, and durability relationships. *Transp. Res. Circ.* (E-C140) (2009)
<http://worldcat.org/issn/00978515>
21. Androjić, I. Ageing of hot mix asphalt. *Grđevinar* 68, 477–483 (2016)
doi.org/10.14256/2FJCE.1420.2015

22. Hadrzynski, F. Such. Modélisation du comportement rheologique des bitumes polymeres. Le modelt autocoherent, Bulletin des Ponts et Chaussee. - 1998. - V.214. - P. 3-18.
23. Акимов А.Е. Применение токов СВЧ для повышения характеристик дорожных битумов // Строительные материалы. - 2010. - №1. - С. 12-16.
24. Евдокимова, Н.Г. Разработка научно-технологических основ производства современных битумных материалов как нефтяных дисперсных систем / автореферат д.т.н. // Москва. 2015.
25. Changes of Properties of Bitumen Binders by Additives Application.-IOP Conference Series Materials Science and Engineering. - October 2017. P. 1-7
[doi.org/ 10.1088/1757-899X/245/3/032003](https://doi.org/10.1088/1757-899X/245/3/032003)
26. A.Plewa. The effect of modifying additives on the consistence and properties of bitumen binders. – Advanced materials and technologies. №4.2016. P.35-40
[doi.org/ 10.17277/amt.2016.04.pp.35-40](https://doi.org/10.17277/amt.2016.04.pp.35-40)
27. Гуреев, А.А. Производство нефтяных битумов / А.А. Гуреев, Е.А. Чернышева, А.А. Коновалов, Ю.В. Кожевникова. - М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. - 103 с.
28. Les enrobes bitumineux // USIFR - RGRA. - Vol 2. - 2004. - 81p.
29. The Shell Bitumen Handbook. Six Edition. Shell Bitumen. 2015, 789 p.
30. Dragon I., Langhammer L. Alterung von polymermodifizierten bitumen. - Asphalt №8, 2002 - P. 17-25.
31. Hui Yao and Zhanping You. Effectiveness of Micro- and Nanomaterials in Asphalt Mixtures through Dynamic Modulus and Rutting Tests. Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials Volume 2016, Article ID 2645250, 14p.
doi.org/10.1155/2016/2645250
32. Eva Remišová and Michal Holý Changes of Properties of Bitumen Binders by Additives Application. - WMCAUS IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 245 (2017) 032003,
[doi:10.1088/1757-899X/245/3/032003](https://doi.org/10.1088/1757-899X/245/3/032003)

33. Michele Porto, Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances.-*Appl. Sci.* 2019, 9(4), 742 p,
doi.org/10.3390/app9040742
34. Yarranton, H.W.; Fox, W.A.; Svrcek, W.Y. Effect of Resins on Asphaltene Self-Association and Solubility. *Can. J. Chem. Eng.* 2007, 85, 635–642]
35. 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.]
36. Walkering, C.P.; Vonk, W.C.; Whiteoak, C.D. Improved Asphalt Properties Using SBS modified Bitumens. *Shell Bitum. Rev.* 1992, 66, 9–11]
37. Lu, X.; Isacsson, U.; Ekblad, J. Phase Separation of SBS Polymer Modified Bitumens. *J. Mater. Civ. Eng.* 1999, 11, 51–57]
38. Rodrigues, C.; Hanumanthgari, R. Polymer modified bitumens and other modified binders. In *the Shell Bitumen Handbook*, 6th ed.; Hunter, R.N., Self, A., Read, J., Eds.; ICE Publishing: London, UK, 2015; ISBN 978-0727758378]
39. 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, 3341–3354.]
40. Edwards, Y.; Isacsson, U. Wax in Bitumen, Part 1-Classifications and General Aspects. *Road Mater. Pavement Des.* 2005, 6, 281–309
41. Caruso, A.; Roncella, R.; Giuliani, F. Moisture Susceptibility and Stripping Resistance of Asphalt Mixture Modified with Different Synthetic Waxes. *Transp. Res. Rec.* 2010, 2180, 110–120
42. Merusi, F.; Giuliani, F. Rheological Characterization of Wax-Modified Asphalt Binders at High Service Temperatures. *Mater. Struct.* 2011, 44, 1809–1820]
43. 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.* 235, 117450 (2020).
doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117450

44. Muhammad Faizan ul Haq, Naveed Ahmad, Jamal, Waqas Anwar, Anwar Khitab, Sabahat Hussan. Carbon Nanotubes and Their Use for Asphalt Binder Modification: A Review. – 2020,
[doi.org/ 10.1680/jemmr.18.00115](https://doi.org/10.1680/jemmr.18.00115)
45. Khalil Tabatabaie, Farhad Tabatabaie. Assessment of Nanomaterials Use in Asphalt. - International Journal of Constructive Research in Civil Engineering (IJCRCE). V.5, Issue 4, 2019, pp.6-12
doi.org/10.20431/2454-8693.0504002
46. Jianying Yu, Xuan Zeng, Shaopeng Wu, Lin Wang, Gang Liu. Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts. - Materials Science and Engineering A 447 (2007) 233–238
doi.org/10.1016/j.mset.2006.10.037
47. Changqing Fang, Ruien Yu, Shaolong Liu, Yan L. Nanomaterials Applied in Asphalt Modification //A Review. J. Mater. Sci. Technol., 2013, 29(7), 589-594.
doi.org/10.1016/j.jmst.2013.04.008
48. Wang, D. et al. Thermal oxidative and ultraviolet ageing behaviour of nano-montmorillonite modified bitumen. Road Mater. Pavement Design
doi.org/10.1080/14680629.2019.1619619 (2019)
49. Taherkhani H., Afroozi S.. Investigating the Performance Characteristics of Asphaltic Concrete Containing Nano-Silica. - Civil Engineering Infrastructures Journal, 50(1): 75 – 93, June 2017 Print ISSN: 2322-2093
doi.org/10.7508/cej.2017.01.005
50. Mixtures João Crucho, Luís Picado-Santos, José Neves and Silvino Capitão. Nanomaterials Effect on Mechanical Performance and Aging of Asphalt (Review). - *Appl.Sci.* 2019, 9(18), 3657
doi.org/10.3390/app9183657
51. Mohsen Zahedi, Mohammad Barati, Mohammad Zarei. Evaluation the Effect of Carbon Nanotube on the Rheological and Mechanical Properties of Bitumen and Hot Mix Asphalt (HMA). - Electronic Journal of Structural Engineering 17(1) May 2018

52. Muhammad Faizan ul Haq, Naveed Ahmad, Muhammad Ali Nasir, Jamal, Murryam Hafeez, Javaria Rafi, Syed Bilal Ahmed Zaidi and Waqas Haroon. Carbon Nanotubes (CNTs) in Asphalt Binder: Homogeneous Dispersion and Performance Enhancement. - *Appl. Sci.* 2018, 8(12), 2651; doi.org/10.3390/app8122651
53. Shenghua Wu & Omar Tahri. State-of-art carbon and graphene family nanomaterials for asphalt modification. – Road materials and pavement design, Accepted 07 Jul 2019, 1-22p. doi.org/10.1080/14680629.2019.1642946
54. M. Faramarzi. Carbon nanotubes-modified asphalt binder: Preparation and characterization
International Journal of Pavement Research and Technology 8(1):29-37 (2015)
doi.org/10.6135/ijprt.org.tw/2015. 8(1).29
55. Had M., Ahmad N., Nasir M., Jamal Hafez, M., Rafi J., Heron W. (2018). Carbon Nanotubes (CNTs) in Asphalt Binder: Homogeneous Dispersion and Performance Enhancement. Applied Sciences, 8(12), 2651.
doi.org/ 10.3390/app8122651
56. U. Had, M. F., Ahmad, N., Jamal, Anwar, W., Kitbag, A., & Husain, S. (2020). Carbon Nanotubes and Their Use for Asphalt Binder Modification: A Review. Emerging Materials Research, 9(2), 1–16.
doi:10.1680/jemmr.18.00115
57. Ісаєнко В. М. Екологія та охорона навколишнього середовища. Дипломне проектування: Навч. посіб. / Ісаєнко В. М., Криворотько В. М., Франчук Г. М. – 58. К: Книжкове вид-во НАУ, 2005. – 192 с.
- Дія населення у надзвичайних ситуаціях. РВЦ ЦО, Київ, 1997 р.
59. Безпека життєдіяльності. Метод. вказівки до виконання практичних, інд. робіт та ДКР. К.: КПІ. – 2007. – 120 с.
60. ДСН 3.3.6.042–99. «Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень».
61. Постанова Кабінету Міністрів України № 368 від 24.03.2004 р. «Про затвердження Порядку класифікації надзвичайних ситуацій техногенного та природного характеру за їх рівнями».

62. ДБН В.2.5-28-06 «Інженерне обладнання будинків і споруд / Природне і штучне освітлення».
63. Положення щодо розробки планів локалізації та ліквідації аварійних ситуацій і аварій. Наказ Державного комітету України з промислової безпеки, охорони праці та гірничого нагляду № 224 від 01.10.2007 р.
64. ДСН 3.3.6.037–99 «Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку».
65. ДСН 3.3.6.039–99 «Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації».
66. Михайлюк В.О., Халмурадов Б.Д. Цивільна безпека: Навч. посіб. – К.: Центр навчальної літератури, 2008. – 168 с.