

УДК 665.637.8 (043.5)

*О.Б. Гринишин, М.І. Донченко, В.В. Кочубей, Ю.Я. Хлібишин***ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ ТЕХНОЛОГІЧНОГО СТАРІННЯ БІТУМІВ, ОДЕРЖАНИХ З ЗАЛИШКІВ ПЕРЕРОБЛЕННЯ УКРАЇНСЬКИХ НАФТ****Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна**

Встановлено вплив процесу технологічного старіння бітумів, одержаних з залишків переробки українських нафт, на їх експлуатаційні властивості, структурно-груповий склад та термічну стабільність. Зістарювання бітумів здійснювали в лабораторних умовах для плівки бітуму з товщиною 2 мм за температури 163°C впродовж 5 та 10 год. Досліджували дві марки бітумів: окиснений БНД 60/90 та дистиляційний БД 130/200. Встановлено, що внаслідок процесу технологічного старіння якість нафтових бітумів погіршується, зокрема підвищується твердість і тугоплавкість та знижується пластичність і морозостійкість. Показано, що внаслідок технологічного старіння у бітумах зменшується вміст смол, збільшується вміст асфальтенів, а вміст олівних компонентів змінюється незначно. Структурний тип окисненого бітуму при цьому переходить від типу «золь–гель» до типу «гель», а для дистиляційного бітуму структурний тип не змінюється. За допомогою дериватографічного методу аналізу встановлено, що термічна стійкість бітумів внаслідок технологічного старіння підвищується. Це відбувається внаслідок зниження вмісту в бітумі парафіністих структур та ущільнення структури бітуму в результаті старіння.

Ключові слова: нафтовий бітум, окиснений бітум, дистиляційний бітум, технологічне старіння бітуму, груповий склад бітуму, структурний тип бітуму.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-148-3-54-62

Вступ

З огляду на різке погіршення властивостей нафтових бітумів у процесі старіння, яке відбувається внаслідок дії на них низки чинників навколишнього середовища, а також низки факторів технологічного характеру, питання збереження та покращення властивостей бітумів, що використовуються в дорожньому будівництві, набуває дедалі більшої актуальності [1,2].

На сьогодні встановлено, що найбільший відсоток в'язучих властивостей бітуми втрачають на першому етапі старіння – технологічному, тобто при виробництві, зберіганні та технологічному опрацюванні в'язучого. Водночас, основними чинниками, які до цього призводять є високі температури процесів та взаємодія гарячого бітуму з киснем повітря [3–5]. На наступному етапі старіння, експлуатаційному, відбувається подальша поступова втрата бітумних властивостей вже в готовому дорожньому

покритті внаслідок впливу атмосферного кисню, ультрафіолетового випромінювання, високої температури та води на тонку бітумну плівку, яка огортає кам'яний матеріал [6–9]. Виходячи із наведеного вище, очевидним стає той факт, що в'язучі властивості нафтових бітумів варто якомога довший період зберігати на високому рівні, оскільки безпосередньо від цього залежить тривалість експлуатації дорожнього покриття.

Іншим чинником, що має вагоме значення при дослідженні основних закономірностей технологічного старіння бітумів, є походження та спосіб одержання в'язучого. Зокрема, бітуми українського виробництва здебільшого одержують шляхом окисного дегідрування відходів переробки нафт та гудронів, тоді як за кордоном – методами низькотемпературної вакуумної відгонки практично із вихідної нафти [10,11]. У даному випадку постає вивчення основних змін складу та властивостей нафтових бітумів при

© О.Б. Гринишин, М.І. Донченко, В.В. Кочубей, Ю.Я. Хлібишин, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

О.В. Грыншын, М.І. Донченко, В.В. Кочубей, Ю.Я. Хлібишин

штучному (лабораторному) зістарюванні зразків бітуму, одержаних із залишків переробки українських нафт, які за своєю природою є парафіністими та високо парафіністими. Даний процес на сьогодні є малодослідженим.

Методика експерименту

Для вивчення основних закономірностей процесу технологічного старіння використовували дві марки бітумів (табл. 1):

– окиснений бітум марки БНД 60/90, одержаний на установці виробництва окиснених бітумів ПАТ «Укртатнафта»;

– дистильційний (залишковий) бітум марки БД 130/200, одержаний в результаті переробки орховицької нафти в АТ «Укргазвидобування» НАК «Нафтогаз України».

Вивчення процесу технологічного старіння бітумів проводили у стаціонарному шарі в термостатованій сушильній шафі. Для проведення експерименту розплавлений бітум поміщали у спеціальні піддони, розподіляючи рівномірним шаром товщиною приблизно 2 мм. Попередньо зважені піддони з бітумом встановлювали в сушильну шафу, нагріту до температури $163 \pm 1^\circ\text{C}$. Прогрівання здійснювали впродовж 5-ти та 10-ти год. Далі піддони вилучали з шафи та виконували аналіз бітуму.

Фізико-механічні показники бітумів визначали за загальновідомими стандартизованими методиками. Структурно-груповий аналіз бітумів проводили за допомогою екстракційно-адсорбційного методу Маркуссона.

Аналіз термічної стійкості зразків бітуму проводили із використанням дериватографа Q-1500 D System: F. Paulik, J. Paulic, L. Erdey. Дослідження проводили в атмосфері повітря в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання

$5^\circ\text{C}/\text{хв}$. Маса зразків складала 200 мг. За еталонну речовину було використано Al_2O_3 .

Результати та обговорення

При вивченні впливу технологічного старіння на бітуми, одержані з залишків переробки українських нафт досліджували зміну експлуатаційних властивостей бітумів, їхнього структурно-групового складу, а також вивчали зміну термічної стійкості бітумів дериватографічним методом.

Згідно з отриманими результатами (табл. 2), внаслідок процесу технологічного старіння має місце погіршення основних показників якості нафтових бітумів, а саме:

– підвищується теплостійкість бітуму, що характеризується показником «температура розм'якшеності за «КіК»;

– збільшується твердість бітуму, що характеризується показником «пенетрація»;

– знижується пластичність, яка характеризується показником «дуктильність»;

– зменшується морозостійкість, що характеризується показником «температура крихкості».

Внаслідок таких змін показники бітуму можуть вийти за нормативні межі для певної марки, що є недопустимим для його подальшого використання в заданих умовах. Крім цього бітум може «змінити» марку, що також потрібно враховувати під час виготовлення асфальтобетону чи іншого матеріалу на бітумній основі. Встановлено також, що залишковий бітум є стійкішим до технологічного старіння, ніж окиснений, що підтверджується меншою відносною зміною його основних експлуатаційних показників. Температура крихкості та дуктильність для залишкового бітуму внаслідок старіння

Таблиця 1

Властивості окисненого та залишкового бітумів

Назва показника	Значення показників			
	Вимоги до БНД 60/90 згідно ДСТУ 4044-2019	Характеристика БНД 60/90	Вимоги до БД 130/200 згідно з СОУ 45.2-00018112-069:2011	Характеристика БД 130/200
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25°C (0,1 мм)	61–90	63	131–200	195
Температура розм'якшеності за «КіК», $^\circ\text{C}$	47–53	48,0	37–43	40,8
Розтяжність (дуктильність) за 25°C , см	≥ 55	62,3	≥ 100	150,0
Температура крихкості, $^\circ\text{C}$	≤ -12	-30,4	≤ -15	-27,1
Розчинність в орг. розчиннику, %	$\geq 99,0$	99,9	$\geq 99,0$	99,5
Індекс пенетрації	Від -2,0 до +1,0	-1,2	Від -1,9 до +0,8	0,2

Таблиця 2

Відносна зміна експлуатаційних властивостей окисненого та дистиляційного бітумів внаслідок прогрівання за температури 163°C

Назва показника	Відносна зміна показника, %	
	Після 5 год прогрівання	Після 10 год прогрівання
Для окисненого бітуму БНД 60/90		
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25°C, (0,1 мм)	-34,9	-44,4
Температура розм'якшеності за «КіК», °C	+12,9	+22,5
Розтяжність (дуктильність) за 25°C, см	-80,4	-90,7
Температура крихкості, °C	+31,9	+62,2
Для дистиляційного бітуму БД 130/200		
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25°C (0,1 мм)	-60,0	-73,8
Температура розм'якшеності за «КіК», °C	+20,6	+24,5
Розтяжність (дуктильність) за 25°C, см	-10,4	-15,7
Температура крихкості, °C	+17,6	+24,8

змінюється значно менше порівняно з окисненим бітумом.

Очевидно, що зміна показників якості бітумів внаслідок технологічного старіння пов'язана зі зміною групового складу. На трикутній діаграмі (рис. 1) зображена зміна групового складу двох марок бітумів: окисненого БНД 60/90 (крива 1) та залишкового БД 130/200 (крива 2). Для порівняння наведено зміну групового складу гудрону суміші східноукраїнських нафт в процесі одержання з нього окисненого бітуму (крива 3).



Рис. 1. Діаграма зміни групового складу бітумів в процесі старіння: 1 – окисненого БНД 60/90; 2 – залишкового БД 130/200; 3 – гудрону в процесі одержання окисненого бітуму

Встановлено, що в обох бітумах внаслідок технологічного старіння вміст оливних компонентів змінюється незначно. Натомість спостерігається значне зменшення вмісту смол та збільшення вмісту асфальтенів в цих бітумах. Така зміна групового складу цілком узгоджується зі зміною властивостей бітумів в результаті технологічного старіння (збільшення твердості та зниження пластичності). На відміну від процесу технологічного старіння бітумів, під час окиснення гудрону при виробництві окиснених бітумів груповий склад змінюється зовсім по-іншому: вміст оливних компонентів зменшується, вміст асфальтенів збільшується, а вміст смол змінюється незначно. Це і є основною відмінністю процесу окиснення гудрону та процесу технологічного старіння бітумів.

Відомо, що за структурними типами бітуми поділяють на гелі (I), золі (II) та золь-гелі (III). Кожен із вказаних типів володіє унікальними властивостями та характеризується певним співвідношенням оливних компонентів, смол та асфальтенів.

Результати структурно-групового аналізу вихідних бітумів, та бітумів після технологічного старіння наведені в табл. 3. Встановлено, що внаслідок технологічного старіння окиснений

Таблиця 3

Зміна структурного типу бітумів внаслідок прогрівання за температури 163°C

Марка бітуму	Тип бітуму		
	до прогрівання	після 5 год прогрівання	після 10 год прогрівання
окиснений БНД 60/90	золь-гель (III)	гель (I)	гель (I)
залишковий БД 130/200	гель (I)	гель (I)	гель (I)

бітум БНД 60/90 переходить від III до I типу, тобто, від типу «золь–гель» до типу «гель». Враховуючи, що для облаштування дорожніх покриттів для різних кліматичних умов найкращими є саме бітуми з дисперсною структурою III типу, то перехід даного зразка до I типу внаслідок технологічного старіння є небажаним явищем. До недоліків бітумів I структурного типу можна віднести малу міцність, знижену деформаційну стійкість та схильність до руйнування структури при взаємодії з поверхнею мінераль-

них матеріалів. Натомість залишковий бітум БД 130/200 не змінює свого структурного типу внаслідок технологічного старіння.

Визначення термічної стійкості зразків вихідних бітумів та бітумів після прогрівання виконували за допомогою дериватографічного методу. Результати аналізу вихідного бітуму БНД 60/90 та зразків, одержаних внаслідок прогрівання наведені на рис. 2–4.

Термоліз усіх зразків відбувається впродовж п'яти стадій. На першій стадії, яка протікає в

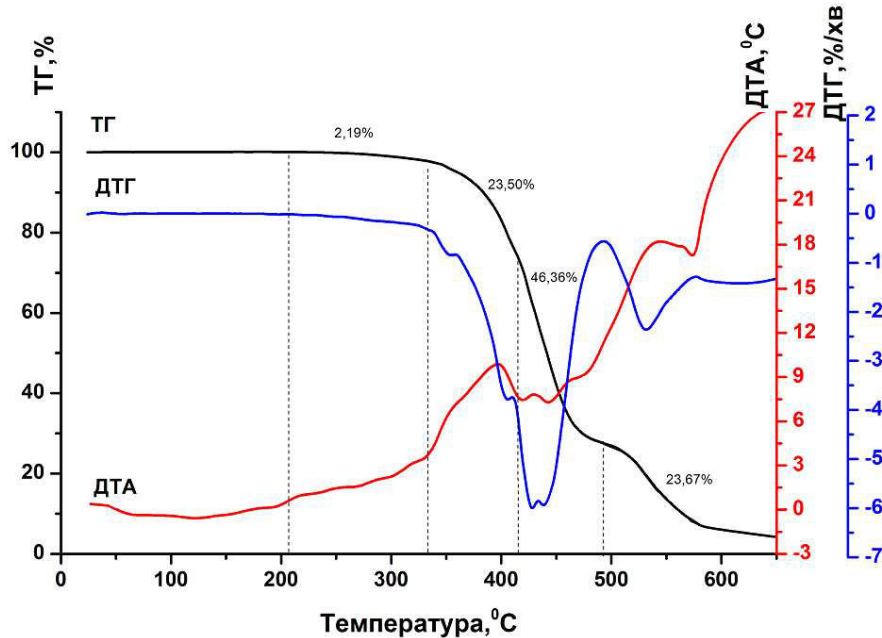


Рис. 2. Термограма бітуму БНД 60/90 до прогрівання (зразок 1)

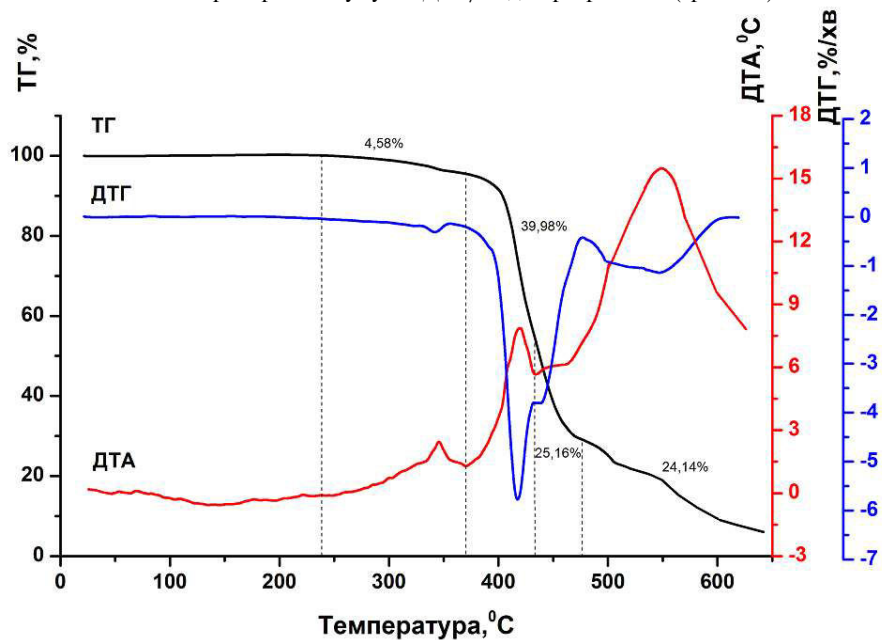


Рис. 3. Термограма бітуму БНД 60/90 після 5 год прогрівання (зразок 2)

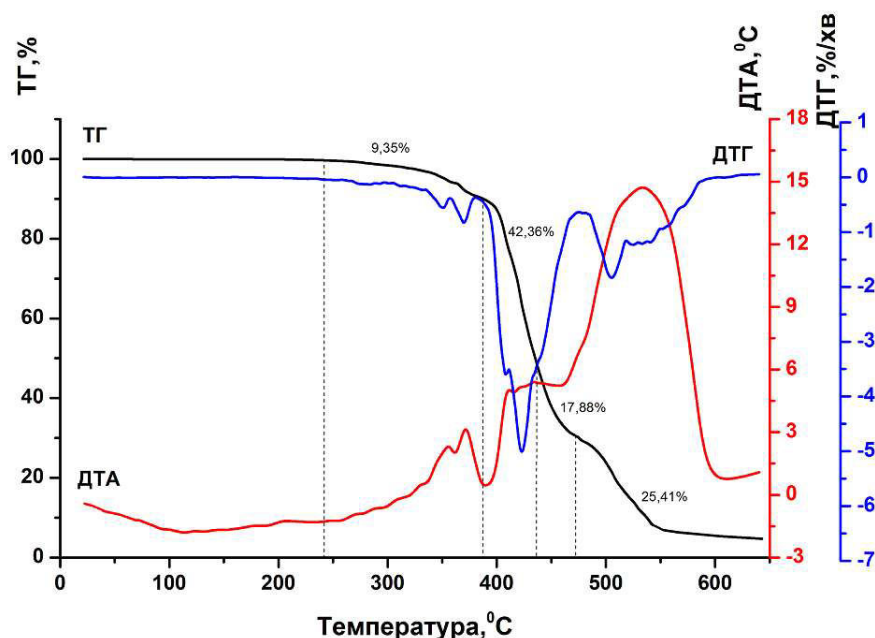


Рис. 4. Термограма бітуму БНД 60/90 після 10 год прогрівання (зразок 3)

температурному інтервалі 20–242°C та супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривій ДТА, відбувається розм'якшення зразків. Цей процес протікає без втрати маси. Для зразка бітуму одержаного після 10 год прогрівання, ендоефект є найбільш глибоким, що свідчить про найбільшу щільність структури зразка.

На другій стадії термолізу в температурному інтервалі 206–385°C відбувається термоокиснення нестійких структур, присутніх в зразках бітуму, що супроводжується незначною втратою маси зразків. Для вихідного бітуму спостерігається відхилення каналу ДТА до ділянки екзотермічного ефекту. Для зразків після 5 та 10 год прогрівання на кривій ДТА з'являються чіткі екзотермічні ефекти.

На третій стадії термолізу в температурному інтервалі 333–436°C відбувається термоокисна деструкція парафінових вуглеводнів та бокових парафінових ланцюгів, присутніх в нафтових та ароматичних структурах. Ці процеси супроводжуються значною втратою маси зразків та появою чітких екзотермічних ефектів на кривих ДТА. У зразках прогрітого бітуму на цій стадії відбувається розклад, а у вихідному зразку – термоокиснення термічно нестійких нафтових структур вишого ступеня конденсації. Втрата маси при цьому складає 23,50% для зразка 1, 39,98% для зразка 2 і 42,36% для зразка 3. Для зразків бітуму після прогрівання температурний інтервал третьої стадії термолізу зміщений в ділянку вищих температур, що свідчить про

зменшення кількості термічно малостійкої парафінової складової у зразках.

На четвертій стадії за температур 414–490°C відбувається розщеплення нафтових компонентів, що завершується згорянням продуктів розкладу. Цей процес супроводжується незначним екзотермічним ефектом на кривій ДТА, що свідчить про протікання глибоких деструктивних процесів в найбільш стабільних циклічних структурах бітуму. Менша втрата маси зразків 2 (25,16%) і 3 (17,88%) порівняно зі зразком 1 (46,36%) свідчить про присутність в них більшої кількості циклічних структур, які мають вищу термостійкість. Водночас для прогрітих зразків згорання залишків деструкції супроводжується формуванням найбільшого за масою піролітичного залишку (24,14% для зразку 2 і 25,41% для зразку 3) порівняно зі зразком 1 (23,67%).

На п'ятій стадії термолізу в температурному інтервалі 472–650°C відбувається згорання піролітичного залишку зразків та горіння асфальтових структур. Це супроводжується яскравим екзотермічним ефектом на кривих ДТА та стрімкою втратою маси зразків.

Отже, у зразках, одержаних після прогрівання спостерігається зменшення кількості термічно малостійкої парафінової складової, а також спостерігається збільшення кількості циклічних структур нижчого ступеню конденсації, що свідчить про ущільнення структури та перегрупування компонентів бітуму в результаті зістарювання.

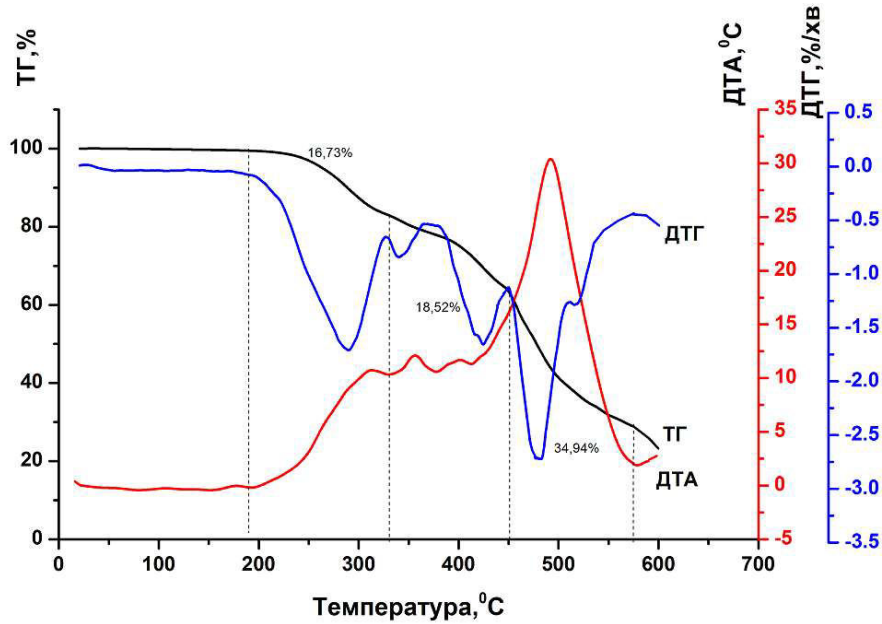


Рис. 5. Термограма бітуму БД 130/200 до прогрівання (зразок 4)

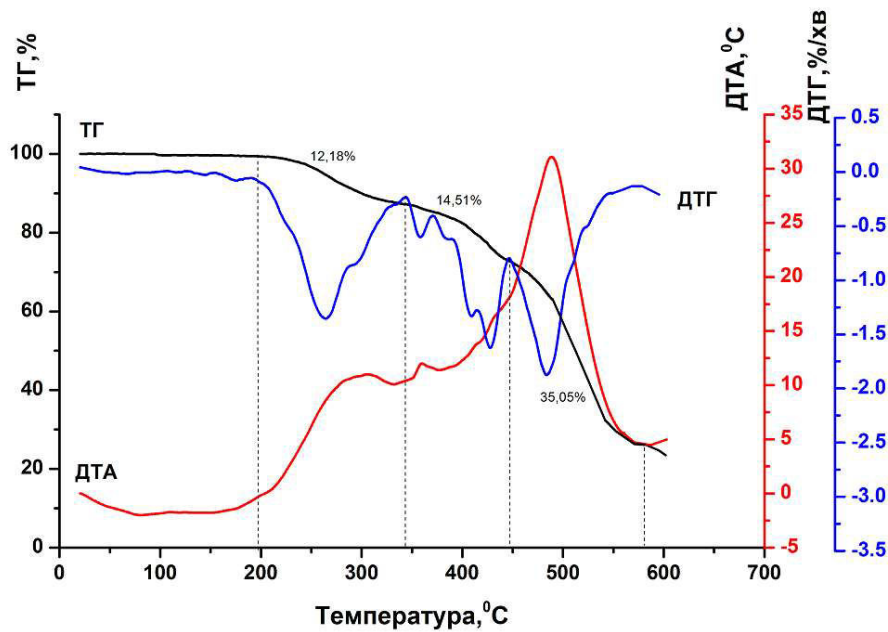


Рис. 6. Термограма бітуму БД 130/200 після 5 год прогрівання (зразок 5)

Результати аналізу вихідного залишкового (дистиляційного) бітуму БД 130/200 та зразків, одержаних внаслідок прогрівання, наведені на рис. 5–7.

На першій стадії термолізу в температурному інтервалі 20–198°C відбувається розм'якшення зразків. Температури цієї стадії є дещо нижчими, ніж для окисненого бітуму.

На другій стадії термолізу за температур 195–347°C, відбувається термоокисна деструкція найменш термічно стійких компонентів біту-

му – парафінових структур. Цей процес супроводжується втратою маси зразків, появою чітких екстремумів на кривих DTG та екзотермічних ефектів на кривих ДТА. Як і у випадку з окисненим бітумом, термоокисні процеси в зразках вихідного бітуму (зразок 4) протікають більш інтенсивно, ніж у зразках зістареного бітуму (зразки 5 і 6).

На третій стадії термолізу в температурному інтервалі 332–451°C відбувається термоокисна

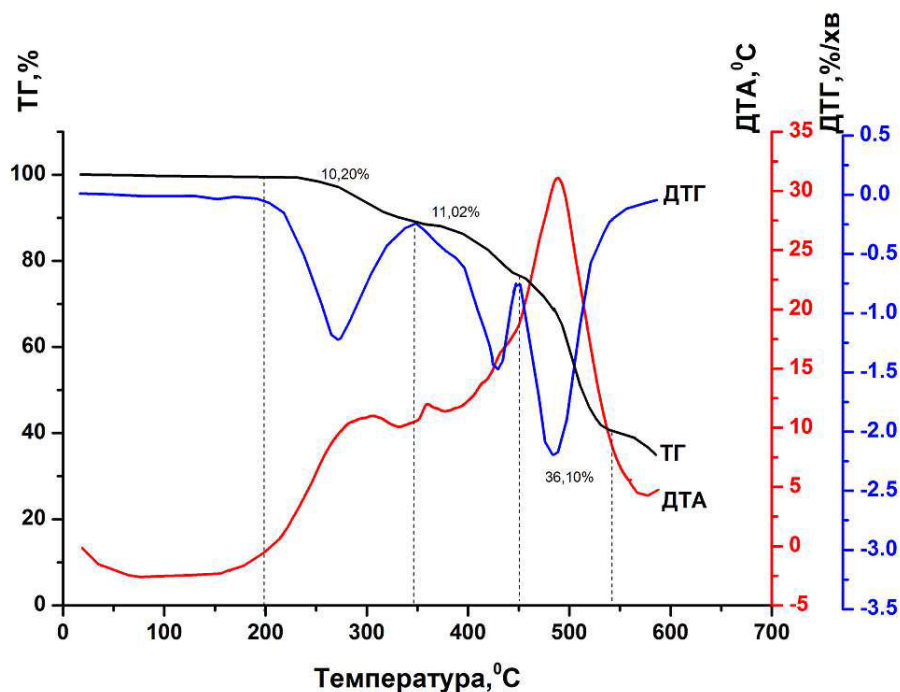


Рис. 7. Термограма бітуму БД 130/200 після 10 год прогрівання (зразок 6)

деструкція бокових ланцюгів нафтових та ароматичних структур бітуму.

На четвертій стадії термолізу в температурному інтервалі 447–580°C відбувається розщеплення циклічних структур, що завершується згоранням продуктів деструкції. Процес супроводжується чітко вираженими екстремумами на кривих ДТГ та інтенсивною втратою маси зразків. На кривих ДТА зразків з'являються стрімкі екзотермічні ефекти.

Варто відзначити, що на четвертій стадії термолізу зразки 5 (35,05%) та 6 (36,10%) прогрітого бітуму більш інтенсивно втрачають масу порівняно із зразком 4 вихідного бітуму (34,94%). Це пояснюється присутністю в них більшої кількості циклічних структур вищого ступеня конденсації, сформованих в процесі прогрівання зразків.

На п'ятій стадії термолізу за температур понад 575°C відбувається згорання піролітичного залишку зразків та горіння асфальтенових структур. Залишкова маса зразка 4 складає 29,81%, зразка 5 – 38,26%, зразка 6 – 42,68%.

Відмінністю термограм дистиляційного бітуму від термограм окисненого бітуму є те, що усі стадії термолізу зразка дистиляційного бітуму відбуваються при нижчих температурах, що свідчить про нижчу термічну стабільність дистиляційного бітуму.

Виходячи із отриманих результатів термічного аналізу, можна зробити висновок, що як і у випадку з окисненим бітумом, для дистиляційного характерними є ущільнення структури та перегрупування компонентів бітуму в результаті старіння.

Висновки

Встановлено, що внаслідок процесу технологічного старіння якість нафтових бітумів погіршується, зокрема підвищується твердість і тугоплавкість та знижуються пластичність і морозостійкість. Більш стійким до технологічного старіння є дистиляційний бітум, тоді як окиснений зазнає сильніших змін у процесі зістарювання. Виявлено, що у процесі технологічного старіння окиснений бітум переходить від III-го структурного типу «золь–гель» до I-го типу «гель», що є особливо небажаним при використанні бітумів у дорожньому будівництві. Натомість дистиляційний бітум не змінює структурного типу. Внаслідок технологічного старіння у обох бітумах знижується вміст парафіністих структур та спостерігається ущільнення структури бітуму. Термічна стійкість бітумів внаслідок технологічного старіння підвищується, що підтверджено дериватографічним методом аналізу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Effect of ageing and temperature on the fatigue behaviour of bitumens* / Miro R., Martinez A., Moreno-Navarro F., Rubio-Gamez M. // *Mater. Des.* – 2015. – Vol.86. – P.129-137.

2. *Моніторинг якості бітумів, що застосовуються в дорожньому будівництві України* / Кіщинський С.В., Кириченко Л.Ф., Юнак А.Л., Копинець І.В., Гудима І.В. // *Дороги і мости* – 2014. – Вип.14. – С.76-84.

3. *Understanding the bitumen ageing phenomenon: a review* / Tauste R., Moreno-Navarro F., Sol-Sanchez M., Rubio-Gamez M.C. // *Constr. Build. Mater.* – 2018. – Vol.192. – P.593-609.

4. *Особливості старіння окисненого нафтового бітуму марки БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта»* / Донченко М.І., Гринишин О.Б., Кочубей В.В., Хлібишин Ю.Я. // *Chemistry, Technology and Application of Substances.* – 2020. – Vol.3. – No. 1. – С.83-89.

5. *Донченко М.І., Гринишин О.Б. Дослідження стійкості модифікованих бітумів до технологічного старіння* // *Chemistry, Technology and Application of Substances.* – 2022. – Vol.5. – No. 1. – С.56-60.

6. *Effects of aging on the properties of modified asphalt binder with flame retardants* / Cong P., Chen S., Yu J., Wu S. // *Constr. Build. Mater.* – 2010. – Vol.24. – No. 12. – P.2554-2558.

7. *Asphalt rheology evolution through thermo-oxidation (aging) in a rheo-reactor* / Vargas X.A., Afanasjeva N., Alvarez M., Marchal P.H., Choplin L. // *Fuel.* – 2008. – Vol.87. – No. 13-14. – P.3018-3023.

8. *Laboratory study on ultraviolet radiation aging of bitumen* / Wu S., Pang L., Liu G., Zhu J. // *J. Mater. Civ. Eng.* – 2010. – Vol.22. – P.767-772.

9. *Investigation of petroleum bitumen resistance to aging* / Grynyshyn O., Donchenko M., Khlibyshyn Yu., Poliak O. // *Chem. Chem. Technol.* – 2021. – Vol.15. – No. 3. – P.438-442.

10. *Порівняльне дослідження властивостей окиснених і залишкових бітумів* / Золотарьов В.О., Пиріг Я.І., Галкін А.В., Кудрявцева-Вальдес С.В. // *Автошляховик України.* – 2010. – № 4(216). – С.32-37.

11. *The aging resistance of asphalt containing a compound of LDHs and antioxidant* / Zhao Z.J., Xu S., Wu W.F., Yu J.Y., Wu S.P. // *Pet. Sci. Technol.* – 2015. – Vol.33. – No. 7. – P.787-793.

Надійшла до редакції 30.01.2023

MAIN FEATURES OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF AGING OF BITUMEN OBTAINED FROM THE RESIDUES FROM UKRAINIAN CRUDE OIL PROCESSING

*O.B. Grynyshyn**, *M.I. Donchenko*, *V.V. Kochubei*, *Y.Y. Khlibyshyn*

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

* e-mail: ogrynyshyn@ukr.net

The effects of the technological process of aging of bitumen obtained from the residues from processing of Ukrainian crude oil on the bitumen's operational characteristics, structural-group composition, and thermal stability have been studied. The aging of bitumen with a thickness of 2 mm has been conducted under laboratory conditions at a temperature of 163°C for 5 and 10 h. Two types of bitumen, oxidized bitumen BND 60/90 and distillation bitumen BD 130/200, have been examined. It has been found that the bitumen quality worsens due to the technological process of aging, e.g. the bitumen hardness and refractoriness increase whereas the elasticity and frost resistance decrease. It has also been shown that, because of the technological process of aging, the content of resins in the bitumen decreases, the content of asphaltenes increases, and the content of oil components does not change significantly. The structural type of the oxidized bitumen changes thereat from a «sol-gel» type to a «gel» type. For the distillation bitumen, the structural type does not change. The derivatographic analysis has revealed that the bitumen thermal stability increases due to the technological process of aging. The reason for this is a decrease in the content of paraffinic ingredients in the bitumen along with the bitumen structure compaction due to the aging.

Keywords: oil bitumen; oxidized bitumen; distillation bitumen; technological process aging of bitumen; group composition of bitumen; structural type of bitumen.

REFERENCES

1. Miro R, Martinez AH, Moreno-Navarro F, Rubio-Gamez M. Effect of ageing and temperature on the fatigue behaviour of bitumens. *Mater Des.* 2015; 86: 129-137. doi: 10.1016/j.matdes.2015.07.076.

2. Kishchyns'kyi SV, Kyrychenko LF, Yunak AL, Kopynets' IV, Hudyma IV. Monitorynh yakosti bitumiv, shcho zastosovuyut'sya v dorozhn'omu budivnytstvi Ukrayiny [Monitoring of the quality of bitumen used in road construction in Ukraine]. *Dorohy i Mosty.* 2014; 14: 76-84. (in Ukrainian).

3. Tauste R, Moreno-Navarro F, Sol-Sanchez M, Rubio-Gamez MC. Understanding the bitumen ageing phenomenon: a review. *Constr Build Mater.* 2018; 192: 593-609. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.10.169.

4. Donchenko MI, Hrynyshyn OB, Kochubey VV, Khlibyshyn YY. Osoblyvosti starinnya oksysnenoho naftovoho bitumu marky BND 60/90 PAT «Ukratnafta» [Features of the aging of oxidized petroleum bitumen brand BND 60/90 of PJSC «Ukratnafta»]. *Chem Technol Appl Subst.* 2020; 3(1): 83-89. (in Ukrainian).

5. Donchenko MI, Hrynyshyn OB. Doslidzhennya stiykosti modyfikovanykh bitumiv do tekhnolohichnoho starinnya [Study of the resistance of modified bitumens to technological aging]. *Chem Technol Appl Subst.* 2022; 5(1): 56-60. (in Ukrainian).

6. Cong P, Chen S, Yu J, Wu S. Effects of aging on the properties of modified asphalt binder with flame retardants. *Constr Build Mater*. 2010; 24: 2554-2558. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.05.022.

7. Vargas XA, Afanasjeva N, Alvarez M, Marchal PH, Choplin L. Asphalt rheology evolution through thermo-oxidation (aging) in a rheo-reactor. *Fuel*. 2008; 87: 3018-3023. doi: 10.1016/j.fuel.2008.04.026.

8. Wu S, Pang L, Liu G, Zhu J. Laboratory study on ultraviolet radiation aging of bitumen. *J Mater Civ Eng*. 2010; 22: 767-772. doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000010.

9. Grynyshyn O, Donchenko M, Khlbyshyn Yu, Poliak O. Investigation of petroleum bitumen resistance to aging. *Chem Chem Technol*. 2021; 15(3): 438-442. doi: 10.23939/chcht15.03.438.

10. Zolotar'ov VO, Pyrih YI, Halkin AV, Kudryavtseva-Val'des SV. Porivnyal'ne doslidzhennya vlastyvostry okysnennykh i zalyshkovykh bitumiv [Comparative study of the properties of oxidized and residual bitumen]. *Avtoshlyakhovyk Ukrayiny*. 2010; 4(216): 32-37. (in Ukrainian).

11. Zhao ZJ, Xu S, Wu WF, Yu JY, Wu SP. The aging resistance of asphalt containing a compound of LDHs and antioxidant. *Pet Sci Technol*. 2015; 33(7): 787-793. doi: 10.1080/10916466.2015.1014965.