

## ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЦВЕТНЫХ ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ (обзор)

© Н. Н. Петрухина, Н. П. Безруков, С. В. Антонов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29  
E-mail: n.petrukhina@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 16 ноября 2020 г.

После доработки 20 января 2021 г.

Принята к публикации 11 марта 2021 г.

*В обзоре освещены материаловедческие аспекты проблемы создания цветных дорожных покрытий — цветных асфальтобетонов и дорожной разметки. Охарактеризованы виды вяжущих, используемых в качестве основы для цветного асфальтобетона: темные нефтяные битумы, бесцветные полимерные вяжущие, биовяжущие. Описаны основные требования, предъявляемые к бесцветным вяжущим, показана взаимосвязь состава, физико-химических, механических, прочностных, реологических и эксплуатационных свойств. Рассмотрены основные типы материалов дорожной разметки, их рецептура и входящие в их состав компоненты. Важными тенденциями развития материалов дорожной разметки являются снижение содержания в рецептуре органических растворителей и их замена на биоразлагаемые растворители, получаемые из возобновляемого сырья. Кроме того, значительное внимание уделяется повышению визуальной контрастности дорожной разметки при различных погодных условиях. Для решения этой задачи разрабатываются высокотехнологичные «умные» и динамические системы разметки.*

Ключевые слова: цветной асфальтобетон; бесцветное полимерное вяжущее; дорожная разметка; нефтеполимерная смола

DOI: 10.31857/S0044461821030014

### Введение

Обеспечение безопасности дорожного движения, особенно при его высокой интенсивности, требует принятия специальных мер по организации движения, включая разделение транспортных потоков, визуальное обозначение препятствий и опасных участков. Достижению этих целей, помимо конструктивных решений и дорожных знаков, служит использование цветных дорожных покрытий.

Цветные дорожные покрытия по способу нанесения можно классифицировать [1]:

- на дорожную разметку, наносимую на поверхность существующего асфальтобетонного покрытия;
- на основное покрытие дорожного полотна с использованием цветных асфальтобетонов.

Дорожная разметка является важным и относительно дешевым средством организации дорожного движения транспортных средств и пешеходов, снижающим аварийность от 15 до 30% [2] и увеличивающим пропускную способность дорог более чем на 20% [3].

Дорожная разметка эффективна, если она обладает следующими характеристиками [2]:

- хорошо видима в любое время суток и в разных погодных условиях;
- обладает устойчивостью к изменениям температуры, химическим и метеорологическим воздействиям;
- обеспечивает необходимое для безопасного движения сцепление колеса с дорогой;
- быстро формируется после нанесения;
- имеет необходимый срок эксплуатации.

В отличие от дорожной разметки выделение цветом перекрестков, полос общественного транспорта, пешеходных переходов стало использоваться сравнительно недавно. Преимуществами цветных асфальтобетонов, применяемых для этих целей, перед покрытием, нанесенным краской, являются больший срок службы и существенно лучшее сцепление с колесами вследствие шероховатой поверхности [4]. В качестве вяжущего в цветных асфальтобетонах могут применяться [5]:

- традиционные нефтяные битумы;
- нефтяные битумы, получаемые деасфальтизацией, в том числе частичной, для обесцвечивания;
- полимерные бесцветные вяжущие;
- биовяжущие на основе продуктов переработки биомассы.

Как и дорожная разметка, цветной асфальт способствует повышению безопасности дорожного движения как за счет выделения цветом отдельных полос, перекрестков, пешеходных переходов и других элементов дорог, так и благодаря повышению видимости дороги в целом [6]. Исследование, выполненное в туннеле в г. Ортizei (Италия) [7], показало, что светлое полимербетонное покрытие отличается большими значениями яркости и световозвращения по сравнению с асфальтовым покрытием на битумной основе. Ситуационное исследование дорожного движения в местах пересечения велосипедных и автомобильных полос, выполненное в г. Портленде (США) [8], показало повышение безопасности движения на перекрестках, выделенных цветным дорожным покрытием. Аналогичные результаты получены при исследовании в г. Тойота (Япония) [9], где выделение цветным покрытием перекрестков позволило снизить аварийность. Результаты опроса водителей свидетельствовали о повышенной концентрации внимания при проезде таких перекрестков.

Помимо основной функции обеспечения безопасности дорожного движения, цветные дорожные покрытия позволяют снизить затраты на освещение дорог [7], понизить температуру дорожного покрытия в жаркое время [10–13], обладают эстетической привлекательностью и могут являться средством организации городской среды.

Цель работы — анализ материаловедческих аспектов создания рецептур цветных дорожных покрытий: информации о составах, способах получения бесцветных вяжущих для дорожных покрытий, материалов для цветной дорожной разметки, их реологических и эксплуатационных свойствах.

### **Битумные вяжущие для цветных дорожных покрытий**

Первый цветной асфальт был запатентован в США в 1935 г. [14]. Цветной асфальт на основе нефтяного битума может быть получен либо введением в битум большого количества пигмента (~12%), либо посредством предварительной деасфальтизации битума в целях обесцвечивания [15]. В последнем случае возможно уменьшение содержания пигмента до 4%. Повышение яркости покрытия может быть достигнуто за счет применения цветных минеральных компонентов, например гранитной крошки, либо светлых — крошки из известняка [16, 17]. Интересным побочным эффектом введения светлых наполнителей является уменьшение температуры дорожного покрытия и прилегающего слоя воздуха на трассах с интенсивным движением [17], что препятствует появлению колеи и повышает срок службы покрытия.

Основным преимуществом цветных покрытий на битумном вяжущем перед полимерным является их более низкая стоимость. Однако без деасфальтизации оказывается невозможно достичь яркой окраски даже при высоком содержании пигмента, а увеличение содержания пигмента повышает и себестоимость асфальтобетона. В то же время деасфальтизация в целях обесцвечивания [15, 18] негативно влияет на эксплуатационные свойства покрытия. Применение деасфальтизации в сочетании с сернокислотной очисткой для удаления темных компонентов нефтяного битума [14] в настоящее время не может быть реализовано ввиду сложности утилизации образующегося кислого гудрона. Альтернативой деасфальтизации в отношении удаления темных компонентов битума могло быть использование ароматических экстрактов — побочных продуктов селективной очистки [19], однако применение данной технологии сдерживается как их ограниченным предложением на рынке, так и неудовлетворительными эксплуатационными характеристиками получаемых вяжущих.

### **Полимерные вяжущие для цветных дорожных покрытий**

Полимерные вяжущие производят на основе светлых смол различного происхождения (нефтеполимерные, инден-кумароновые смолы, канифоль, политерпены, терпен-фенольные смолы [20–25]), в качестве добавок вводят пластификаторы и полимеры. Наиболее часто в качестве основы используют

нефтеполимерные смолы. Применение канифоли и ее производных ограничено вследствие высокой стоимости данного вида смол. Серьезным недостатком инден-кумароновых смол по сравнению с нефтеполимерными является темный цвет первых, приводящий к тусклой окраске асфальта. Главным параметром при выборе нефтеполимерной смолы является ее температура размягчения.

Помимо нефтеполимерных смол, предлагается [26] готовить вяжущие на основе полиалкилакрилатов — полиэтил-, полиметил-, полибутилакрилата.

В качестве пластификаторов предлагаются минеральные масла [22–25], ароматические экстракты [20–27], алкилсебацинаты [27], диоктилфталат [28]. При выборе пластификатора исходят из влияния, оказываемого им на реологические свойства композиции, способности растворять смолу и полимерные добавки. Поэтому при использовании полимеров и нефтеполимерных смол с высоким содержанием ароматических фрагментов предпочтение отдается маслам и экстрактам с высоким содержанием ароматических углеводов.

Прозрачные вяжущие, состоящие только из смолы и пластификатора, не соответствуют требованиям, предъявляемым к вяжущим для дорожных покрытий [29]. Для расширения температурного интервала пластичности вяжущего, повышения дуктильности, трещиностойкости и усталостной долговечности, улучшения морозостойкости вводят полимерные модификаторы. Выбор полимера-модификатора основывается на температурном интервале высокоэластического состояния — чем он шире, тем выше способность модификатора обеспечивать стабильность свойств вяжущего в широком интервале температур [30]. Наиболее оптимальными являются эластомеры — синтетические каучуки, обладающие высокой способностью к эластичным деформациям. Используют бутадиен-стирольный каучук [21, 28], полиизобутилен [20], атактический полипропилен, в том числе окисленный [21, 22, 24]. В ряде работ в качестве модификаторов рассматриваются полимерные отходы — вторичный полиэтилен [22, 30, 31], вторичный полимер, получаемый при переработке упаковки «Тетра Пак» [23]. Содержание в вяжущем всех полимерных модификаторов, как правило, не превышает 10 мас%.

Введение полимеров-модификаторов положительно влияет на устойчивость вяжущего к воздействию высоких температур и сдвиговой нагрузке [22]. Увеличение содержания полимера, как и смолы, ведет к повышению температуры размягчения и снижению показателя пенетрации. По-разному

сказывается изменение концентрации полимера и смолы на дуктильность: увеличение содержания смолы приводит к уменьшению дуктильности [29], тогда как с изменением концентрации полимера дуктильность, как правило, проходит через максимум.

Для облегчения формирования контакта вяжущего с минеральным наполнителем в него вводят в количестве до 1 мас% адгезионные добавки — поверхностно-активные вещества, содержащие аминные, гидроксильные и карбоксильные группы: полиуретановые смолы, полиамины, этоксилированные алкилполиамины [24], амиды [32]. Добавление аминов, помимо улучшения адгезионных свойств, способствует уменьшению температуры, при которой вяжущее поддается обработке (смещению с минеральным компонентом) при неизменных реологических характеристиках [32]. Для улучшения прочностных свойств покрытия в состав вяжущего могут вводиться волокнистые материалы (целлюлоза, стекловолокно) [33] либо монтмориллонит [34].

Для придания необходимого цвета в композицию вяжущего вводят органические или неорганические пигменты. Последние используют чаще благодаря их экологической безопасности и стабильности цвета при воздействии высоких температур, кислорода и УФ-излучения. Применяют оксиды хрома, марганца, молибдена, кобальта, железоксидные пигменты. В качестве минерального наполнителя используют светлые минеральные компоненты — песок, щебень, гравий либо цветные минералы — гранитную крошку [14, 15, 29].

Отметим возможность нанесения тонких цветных покрытий из эмульсий синтетических вяжущих [35]. Эмульсии готовят путем стабилизации капель полимерного вяжущего в воде с добавлением ПАВ — жирных спиртов и алкилполиаминов.

Очевидным преимуществом полимерных вяжущих перед битумными является прозрачность и светлый цвет, что позволяет получать яркие покрытия. Недостаток полимерных вяжущих — низкая устойчивость к окислению смол и полимеров, содержащих двойные связи. Окислительная деструкция усиливается под влиянием неорганических пигментов — оксидов переходных металлов — и при повышении температуры. В результате вяжущее темнеет, ухудшается его пластичность. Для оценки изменения свойств вяжущего при окислении разработан ускоренный метод оценки стабильности, который предполагает определение свойств вяжущего до и после окисления кислородом воздуха в тонкой пленке [29]. Для повышения окислительной стабильности полимерных

вяжущих возможно введение антиокислительных добавок [24], гидрирование нефтеполимерных смол, применяемых для получения вяжущих [36].

### **Биовяжущие для цветных дорожных покрытий**

Тенденция постепенного перехода к получению топлив и продуктов нефтехимии из возобновляемого сырья обусловила его использование и для получения дорожных вяжущих, а также добавок к нефтяным битумам. Подробно получение и характеристики биовяжущих рассмотрены в [37].

Возможно производство вяжущих из растительных смол (канифоли) [25, 38], а также из продуктов пиролиза либо ожигения биомассы, т. е. бioneфти [39]. На основе канифоли без ее химической модификации могут быть получены светлые прозрачные вяжущие. Для этого канифоль смешивают с маслом или экстрактом с высоким содержанием ароматических углеводородов [25, 38] либо с растительным маслом — триглицеридами, жирными кислотами таллового масла [40]. В качестве модификаторов вводят полимеры — полиэтилен, полипропилен, бутадиен-стирольный каучук.

Для усиления адгезионных свойств может быть проведена химическая модификация канифоли — этерификация, малеинизация [24, 37, 41]. Так, в патенте [24] описано вяжущее на основе глицеринового эфира канифоли, инден-кумароновой смолы, в качестве пластификатора выступает нефтяное масло с высоким содержанием ароматических углеводородов. Модификация позволяет также улучшить способность канифоли к эластичным деформациям, тогда как сама по себе канифоль является хрупким материалом и не может обеспечить пластичность вяжущего [37]. Высокое содержание кислорода и неопределенный характер смоляных кислот и растительных масел обуславливают низкую окислительную стабильность получаемых вяжущих. Как и в случае с вяжущими на основе нефтеполимерных смол, окислительную стабильность повышают путем гидрирования двойных связей и использования антиокислительных добавок.

Высокая стоимость канифоли и растительных масел приводит к тому, что производство из них вяжущих оказывается экономически нецелесообразным. Поэтому в настоящее время представляется целесообразным лишь использование жидких продуктов пиролиза биомассы как добавок к нефтяным битумам [37, 39].

### **Физико-химические и эксплуатационные свойства полимерных вяжущих**

К цветным полимербетонам предъявляются те же требования, что и к асфальтобетонам: водостойкость, трещиностойкость при низких температурах, окислительная стабильность (устойчивость к старению), масло- и бензостойкость, устойчивость к колееобразованию, воздействию высоких температур окружающей среды, механическая прочность, сдвигоустойчивость [42–44]. Помимо этого, к цветным дорожным покрытиям предъявляются специфические требования по стабильности цвета при старении [43, 45–47].

Как уже отмечалось, физико-химические характеристики полимерных вяжущих (дуктильность, пенетрация, температура размягчения) определяются содержанием смолы и полимерных модификаторов, а также растворимостью полимеров в пластификаторе. Последний фактор часто не принимается во внимание, поэтому можно встретить противоречивые данные о влиянии полимера на дуктильность. Так, сообщается о повышении [44] и снижении [48] дуктильности при введении полиэтилена, что обусловлено разной природой используемого пластификатора. Показано [48], что при образовании гомогенной системы полимер–пластификатор (бутадиен-стирольный каучук или сополимер этилена и винилацетата в ароматическом масле) пенетрация снижается, дуктильность и температура размягчения повышаются. Кроме того, возрастают устойчивость полимербетона к воздействию высоких температур, сдвигоустойчивость и предел прочности.

В случае же низкой растворимости полимера в пластификаторе (полиэтилен в масле с высоким содержанием ароматических углеводородов) образуются две фазы, т. е. дисперсия полимера в растворе смолы в пластификаторе [48], и дуктильность вяжущего оказывается ниже, чем без полимерного модификатора.

Микроструктура и реологические свойства вяжущего зависят от концентрации полимера. При высоком содержании полимера формируется непрерывная содержащая полимер фазы, характеризующаяся высокой упругостью. В случае же низкого содержания полимера или очень высокого содержания смолы образуется непрерывная фаза, практически не содержащая полимера, с выраженной текучестью [49].

Немодифицированные битумы — термореологически простые материалы в области линейной вязкоупругости и установившегося потока [50–52]. Напротив, синтетические связующие, содержащие



полимер (например, блок-сополимер стирол–бутадиен–стирол, сочетающий свойства эластомера и термопласта [38], или сополимер этилена с винилацетатом), являются термореологически сложными материалами. Это обусловлено как вязкоупругостью полимерных систем, так и формированием гетерофазной системы, состоящей из фазы, обогащенной смолой, и фазы, обогащенной полимером [25, 38, 49, 50, 52–55]. Реологические характеристики синтетических связующих не уступают нефтяному битуму [25], что позволяет их использовать в дорожном строительстве [56–58]. В области низких температур фазовый угол (соотношение между вязкой и упругой компонентами комплексного модуля) полимерных связующих уменьшается с понижением температуры медленнее, чем у нефтяного битума. Кроме того, при высоких температурах материал оказывается более эластичным, чем нефтяной битум. Отмечаются также более низкие температуры стеклования полимерных связующих по сравнению с битумными. Таким образом, полимерное связующее проявляет меньшую чувствительность к температуре [55, 57]. В результате введение полимерных связующих снижает риск образования колеи на дороге при высоких температурах и растрескивания материала при низких температурах, что способствует повышению эксплуатационных характеристик полотна [38, 55, 59–65].

Линейные вязкоупругие свойства и температурная зависимость вязкости связаны с микроструктурой [49], содержанием полимера и смолы, развитием обогащенной смолой или полимером фазы [25], условиями смешения. Последнее иллюстрирует работа [38], где рассмотрено влияние условий обработки композиций на основе блок-сополимера стирол–бутадиен–стирол на их реологические свойства. При высоких содержаниях блок-сополимера [36, 49, 53] (11–15%) и мягких условиях смешения ( $150^{\circ}\text{C}$ ,  $60 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) на частотной зависимости модуля упругости  $G'$  наблюдается область плато, что связано с формированием непрерывной обогащенной полимером фазы [38], обуславливающей упругий отклик системы [49]. «Плечо» на частотной зависимости модуля упругости  $G'$  наблюдается при низком содержании блок-сополимера, при этом микроструктура связующего состоит из непрерывной обогащенной смолой фазы и дисперсной фазы, обогащенной полимером. С повышением содержания полимера область стеклообразного состояния возникает при все более низких частотах (высоких температурах). Как только при охлаждении достигается температура стеклования полистирольных блоков, непрерывной становится фаза, обогащенная смолой [25]. При более жестких

условиях смешения ( $180^{\circ}\text{C}$  и  $1200 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) и низкой концентрации блок-сополимера влияние полимера ослабляется, наблюдается непрерывный переход от стеклообразного к вязкотекучему состоянию [38, 49].

Применение более жестких условий обработки (более высокой температуры и скорости вращения роторов смесительного оборудования) в системах с высоким содержанием полимера может привести к инверсии фаз. Увеличение концентрации блок-сополимера или уменьшение содержания смолы приводит к снижению значений модулей упругости и потерь композиций в области высоких частот и увеличению при низких частотах. Это означает, что материал с большим содержанием полимерного компонента будет более эластичным при низких температурах, что необходимо для предотвращения растрескивания материала и роста трещин [66–69]. Показано, что термоокислительная деструкция блок-сополимера и окисление смол при обработке могут оказывать существенное влияние на микроструктуру смесей [38]. Окисление смолы приводит к увеличению жесткости композиции, а деструкция полимера снижает характерное время релаксации материала.

При низких и высоких частотах деформирования полимерное связующее на основе блок-сополимера характеризуется высокими значениями отношения величины комплексного модуля к синусу угла потерь, что свидетельствует о высоком сопротивлении образованию колеи. Увеличенный верхний температурный предел эксплуатации и более выраженный процесс восстановления после нагрузки — преимущества использования блок-сополимера стирол–бутадиен–стирол перед сополимером этилена с винилацетатом [56]. Реологические исследования показывают улучшенные вязкоупругие свойства полимерных связующих с точки зрения увеличенного комплексного модуля сдвига и упругого отклика, особенно при высоких температурах и низких частотах [52].

При использовании связующих из возобновляемых ресурсов (полисахариды, растительные масла и белки) и на основе акрилатов (полиэтиленакрилат, полиметилакрилат, полибутилакрилат) температура стеклования полимера в большей степени влияет на эксплуатационные свойства вяжущего, чем его молекулярная масса [51, 70]. Более высокие значения молекулярной массы связующих соответствуют повышенной жесткости и упругому отклику [70]. По реологическим свойствам полиакрилатные связующие напоминают аморфный или частично кристаллический полимер с комплексным модулем упругости и сложным переходом от упругой к вязкой реакции [52]. Связующие на основе полиэтиленакрилата и

полиметилакрилата имеют сходные реологические характеристики с полимерными связующими на основе блок-сополимера стирол–бутадиен–стирол с точки зрения частотных зависимостей компонент комплексного модуля сдвига. Олигомерный полибутилакрилат из-за его низкой вязкости используется как модификатор реологических свойств связующего [51, 70, 71].

В целом благодаря использованию ароматических пластификаторов и бутадиен-стирольных эластомеров полимерные вяжущие по водостойкости, трещиностойкости и устойчивости к высоким температурам превосходят нефтяные битумы [57, 72]. Нефтяные битумы не отличаются высокой растворяющей способностью по отношению к полимерным модификаторам [48].

Старение дорожных покрытий происходит под воздействием как высоких, так и низких температур окружающей среды, УФ-излучения, влаги, механического воздействия и выражается в ухудшении эксплуатационных характеристик и яркости цвета [45–47]. В случае цветного асфальта на битумном вяжущем вследствие окисления происходит потемнение покрытия [47].

В случае полимербетона наблюдается вымывание вяжущего с поверхности минерального наполнителя, растворение вяжущего нефтепродуктами [45]. Происходит изменение цвета и постепенное разрушение покрытия [73] вследствие нарушения адгезии вяжущего к минеральному наполнителю. Данная проблема может быть частично решена введением адгезионных добавок [24, 32].

Проблема изменения цвета покрытия частично решается выбором минерального наполнителя с цветом, максимально близким требуемому цвету покрытия [45]. Отмечается [72] интенсификация старения полимербетонного покрытия при увеличении содержания железистого пигмента выше 2 мас%, что связано с участием пигмента в катализе реакций окисления. По этой причине покрытия разного цвета имеют различную долговечность. Так, например, в [46] отмечается большая устойчивость красных покрытий, содержащих оксид хрома, чем зеленых, содержащих железистый пигмент.

Другая причина потемнения покрытия — следы шин [4, 74]. В качестве решения предложены [4] отмывка покрытий водой и нанесение защитного покрытия на основе полиакрилатов.

Еще одним специфическим эксплуатационным свойством цветных полимербетонных покрытий является способность отражать солнечный свет. В некоторых работах [12, 13] показана возможность

применения светлых покрытий для снижения температуры поверхности дорог и окружающего воздуха, что способствует уменьшению теплового купола над крупными городами. Светоотражающая способность зависит от цвета покрытия, применяют материалы белого, бежевого, желтого цвета. При этом средняя температура поверхности в жаркий солнечный день может снизиться на 6–17° [12, 13]. Однако следует отметить, что светлые покрытия могут стать причиной слепящего эффекта. Эта и другие проблемы применения цветных дорожных покрытий будут рассмотрены в следующем разделе.

### Дорожная разметка

*Общие сведения о дорожной разметке.* Дорожная разметка (маркировка) — открытые видимые, отражающие и (или) тактильные поверхности, нанесенные на дорожное полотно. Дорожная разметка реализована на дорожном полотне в виде изображения определенного вида либо с помощью элементов, выступающих над уровнем дорожного полотна или погруженных в него и вызывающих вибрацию автомобиля или акустические эффекты (так называемые «точки Боттса», шумовые полосы). Нанесение изображений на дорожное полотно на протяжении многих лет осуществлялось краской. Современные материалы для разметки (термопласты, ленты и др. [75, 76]) имеют значительные преимущества перед краской: увеличенная видимость и (или) светоотражательная способность, улучшенная долговечность и возможность временного нанесения, улучшенное сопротивление износу со стороны шин, высокая функциональность, быстрое высыхание после нанесения [3, 77–80].

В зависимости от условий нанесения маркировочные материалы делят на два класса: материалы, наносимые в холодном состоянии при температуре окружающего воздуха, и материалы, наносимые горячим способом (обычно это расплавы, нагретые до температуры 180–220°С). К первому классу относятся краски, эмали на органических растворителях, водно-дисперсионные краски, отверждаемые системы и холодные пластики [78]. Ко второму классу относятся термопластики, спрей-пластики, а также термопластичные ленты, приклеиваемые к асфальту с помощью газовой горелки или адгезионного материала. Температура воздуха и покрытия при нанесении разметки этими материалами должна быть в интервале 5–35°С [77–79, 81–84]. Второй класс материалов часто делят на два подкласса: материалы, наносимые путем нагрева и путем плавления [85].

### Требования к материалам дорожной разметки

Технические требования к материалам дорожной разметки можно условно разделить на эксплуатационные требования (долговечность, износостойкость, светоотражающая способность, морозостойкость, недопустимость растекания и раскатывания транспортом при высоких положительных температурах, недопустимость растрескивания или разрушения при отрицательных температурах, способность выдерживать многократные оттепели и заморозки) и требования, касающиеся технологии нанесения разметки на дорожное полотно (способность материала находиться в текучем состоянии при температуре выше 180°C, при охлаждении — отвердевать и сохранять форму) [3, 83].

Износостойкость разметочного материала зависит от следующих факторов: структурно-реологические и деформативные свойства разметочного материала и дорожного покрытия, адгезия материала разметки к дорожному покрытию, влияние климатических и погодных условий, присутствие замерзающей и оттаивающей в порах материалов воды, величина эксплуатационной нагрузки. Износостойкость термопластиков в любой период года оказывается выше, чем у других видов маркировочных материалов. Повышение интенсивности износа всех материалов наблюдается при низких температурах окружающей среды, а также при резких переходах между положительными и отрицательными температурами. Деформативные свойства маркировочных материалов определяются полимерным компонентом [86]. Различия деформативных свойств разметочного материала и дорожного покрытия при колебаниях температуры приводят к трещинам, разрушению материала разметки. Адгезия материала разметки к дорожному полотну не должна быть слишком высокой, обеспечивая возможность смещения материалов относительно друг друга с образованием новых адгезионных связей взамен разрушенных [78].

Дорожная разметка в ходе эксплуатации подвергается в основном сжимающим нагрузкам [87]. Материал должен быстро высыхать, застывать и набирать прочность после нанесения, иметь стойкость к истиранию. Этим требованиям часто соответствуют композиционные материалы с высокой степенью наполнения неорганическим наполнителем, которые при температурах эксплуатации находятся в стеклообразном состоянии [3, 78].

Требования к оптическим характеристикам дорожной разметки связаны с яркостью, цветом, световозвращением. Для придания маркировке

повышенной яркости (особенно в ночное время) и световозвращающей способности в состав композиций разметки включают световозвращающие материалы. Решающим критерием для выбора цвета дорожной разметки является его контрастность по отношению к цвету дорожного покрытия. В основном используются желтый и белый цвета, как наиболее контрастные серому и черному цвету покрытия [87].

Немаловажную роль играет коэффициент трения. Высокое значение данного параметра будет препятствовать скольжению резины шин.

Кроме представленных выше требований, к материалам разметки предъявляются экономические (основным механизмом снижения стоимости является использование дешевых неорганических наполнителей [87]), экологические требования, которые не всегда учитываются из-за отсутствия данных о воздействии на окружающую среду всех компонентов дорожной разметки [83]. Экологические требования к материалу дорожной разметки связаны также с его сроком службы, возможностью повторного нанесения [85, 88] и обновления старой дорожной разметки [83]. Так, холодный пластик (холодный пластичный агломерат, например, метилметакрилатный) можно обновить распылением холодного пластика, введением стеклянных микрошариков, что восстанавливает утраченную из-за износа разметки шинами автомобилей световозвращающую способность. Для термопластов, характеризующихся высокой температурой плавления (200–220°C), это не всегда оказывается возможным. Высокая стойкость (долговечность) и возможность обновления холодного спреевого пластика приводит к меньшему воздействию на окружающую среду, чем в случае красок на основе растворителя или на водной основе. Например, в Германии, где протяженность дорог с твердым покрытием составляет 645 000 км, а интенсивность движения — около 10 000–15 000 транспортных средств на одну полосу движения в сутки, ежегодно сокращение выбросов в окружающую среду при обновлении холодным спреем составит 297 000 т CO<sub>2</sub>-эквивалента по сравнению с термопластичными агломератами. Это соответствует выбросам выхлопных газов от 63 000 пассажирских транспортных средств в год [83].

### Основные материалы дорожной разметки, их состав и свойства

Композиции для дорожной разметки чаще всего представляют собой сложную систему, в которую, кроме связующего, входят компоненты различного

назначения. Однако можно выделить общие компоненты, используемые в составе различных типов материалов разметки: пигменты, световозвращающие элементы, наполнители, усилители адгезии, пластификаторы, диспергаторы, стабилизаторы и др. [78].

Различимость дорожной разметки при различных погодных условиях — одна из проблем, которую можно решить путем контрастирования, используя яркую маркировку [82]. Цвет дорожной разметки в большинстве случаев обеспечивается введением в рецептуру пигментов. В большей степени распространены минеральные пигменты: так, белый цвет дает диоксид титана типа рутил [77, 80, 85, 89–6] или анатаз (реже) [89], оксид цинка, литопон (смесь  $BaSO_4$  и  $ZnS$ ) [77, 89]; желтый цвет — оксид железа(II) [91], хромат свинца [77, 80, 85, 89], ванадат висмута, титанат никеля, сульфид кадмия и др. [89]; красный цвет — оксид железа(III) [91], сульфид-селенид кадмия, сурик железный, свинцово-молибдатный крон и др.; зеленый цвет — титанат хрома, хромит кобальта, изумрудная зелень ( $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ ) и др.; синий цвет — алюминат кобальта, железная лазурь, ультрамарин [89]. Могут использоваться также пигменты растительного происхождения — марена красильная (ярко-красный), резеда (желтый), дроп красильный (желтый), золотарник канадский (желтый), кореопсис красильный (красный), вайда красильная (синий и зеленый), кошениль (красный), облепиха (оранжевый) и др. [91].

Среди органических пигментов часто используют нафтолы [91], производные фталоцианина, азопроизводные (производные бензидина, толуидина и динитранилина) [89, 91], пигменты на основе изоиндолина или изоиндолинона, пигменты на основе дикето-пирроло-пиррола, производные антрахинона, производные перилена или производные тиоиндиго, хиначридоновые и диоксазиновые пигменты. Примерами органических пигментов желтого цвета являются бензимидазолон, хиначрилиндионы, хиноксалиндионы, ариламид и их производные; зеленого цвета — трифенилметановые пигменты, фталоцианиновые пигменты; красного цвета — хиначридоновые пигменты, оксазиновые; синего цвета — трифенилметановый пигмент, производные трифеноксазина, фталоцианиновые пигменты; оранжевого цвета — азопигменты, производное 4,5,6,7-тетрахлоризоиндолинона [89].

Поскольку чаще всего дорожная разметка имеет белый цвет, целесообразно остановиться подробнее на диоксиде титана — наиболее часто используемом белом пигменте. Диоксид титана имеет следующие аллотропные формы: рутил, анатаз, брукит. Анатазный и рутиловый диоксид титана обладают

фотокаталитической активностью, первая форма является более активной. Диоксид титана — полупроводящий оксид, электронно-дырочные пары которого фотогенерируются, когда материал подвергается воздействию излучения с длиной волны менее 400 нм [воздействие естественного излучения (солнца) или искусственного облучения (ламп)]. Эти электронно-дырочные пары способны реагировать с кислородом, влагой окружающего воздуха, гидроксильными группами или органическими продуктами, адсорбированными на поверхности диоксида титана. В результате образуются радикалы, в том числе обладающие большой окислительной способностью супероксидные и гидроксильные радикалы. Таким образом, фотокатализ приводит к разрушению органических молекул на поверхности диоксида титана посредством образования радикалов, которые инициируют разрыв ковалентной связи. Также происходит разложение органического связующего (это явление называется «меление») на поверхности маркировки. При воздействии ультрафиолетового излучения на диоксид титана краевой угол смачивания уменьшается, поверхность становится гипергидрофильной по своей природе, вода хорошо распределяется по поверхности дорожной разметки и скользит между вяжущим и грязью. Это позволяет получить антиадгезионные свойства по отношению к загрязнениям, сохранить свойства видимости ночью и днем с течением времени. Течение воды и движение транспортных средств будут способствовать вымыванию разложившегося связующего, что будет также вести к удалению грязи с поверхности, причем процесс деструкции связующего может протекать в течение месяцев или лет. Таким образом обновляется поверхность маркировки и восстанавливаются ее свойства. Оптимальная вязкость состава для дорожной разметки достигается обычно при содержании анатаза меньше 6 мас%. Наноразмерная анатазная форма диоксида титана обладает прозрачностью, поэтому целесообразно использовать ее совместно с рутилом, который грубее по размеру и имеет высокий показатель преломления [89].

Улучшенная видимость достигается использованием в дорожной разметке световозвращающих материалов (например, светоотражающие стеклянные микрошарики). Стеклянные микрошарики помещают на дорожное покрытие как до, так и после нанесения дорожной разметки, возможно также сочетание этих двух способов [78, 89]. Для достижения большей эффективности светоотражения микрошарики должны частично возвышаться над поверхностью разметки [78, 97].



При выборе высоты, на которую стеклянные микрошарики выступают над поверхностью разметки, следует иметь в виду, что световозвращение существенно снижается в дождливую погоду, когда разметка покрыта пленкой воды [88]. Поэтому предпочтительной является ситуация, когда высота возвышения превышает толщину пленки воды. В то же время при большой высоте возвышения стеклянных микрошариков происходит быстрый износ материала разметки колесами автомобиля [78]. Выступающие частицы не препятствуют очистке от снега [88]. Если стеклянные микрошарики вводятся в состав материала разметки, они проявляются на ее поверхности только после разрушения ее верхнего слоя под воздействием ультрафиолета, воды и дорожного движения.

Стеклянные световозвращающие микрошарики получают чаще всего из переработанного стекла, имеющего показатель преломления  $n = 1.52$  [89]. Этот фактор обеспечивает удовлетворительные светотехнические характеристики. В силу представленных выше соображений размеры стеклянных шариков оказываются соизмеримыми с толщиной наносимого слоя краски. Стеклянные микрошарики могут содержаться в разном количестве (до 70 мас% [80, 89, 98]), их размер может варьироваться от 0.8 до 3.5 мм (микрошарики, предварительно вводимые в состав материала разметки) и от 100 до 600 мкм (микрошарики, наносимые на поверхность разметки до момента полного отверждения) [83, 91, 98]. Сочетание средних и крупных стеклянных микрошариков уменьшает абразивный износ [97, 98]. Малый размер частиц микрошариков способствует ускорению застывания состава дорожной разметки, но ухудшает световозвращающие свойства [85]. В патенте [97] описывается введение в материал разметки структурированных агломератов стеклянных микрошариков, в которых центральный микрошарик крупного размера покрыт адгезионным слоем, удерживающим периферийную часть, состоящую из большого количества микрошариков мелкого размера.

Еще одной функцией световозвращающих микрошариков является обеспечение шероховатости поверхности разметки, необходимой для прочного сцепления с колесами автомобиля [75, 77, 80, 99]. Этому способствует придание микрошарикам гидрофильных свойств за счет обработки их поверхности специальными составами [78]. Чтобы не допустить седиментации стеклянных микрошариков, особенно крупных, в жидкой композиции, следует использовать тиксотропные адьюванты (диоксид кремния, глина, синтетический воск, волокнистые материалы); это также способствует формированию контурной

шероховатой поверхности [85, 97, 98]. Для обеспечения требуемых светотехнических характеристик стеклянные микрошарики должны быть прозрачными и не содержать пузырьков газа. Также могут использоваться цветные световозвращающие микрошарики, при этом покрытая краской часть микрошариков должна составлять порядка 50% от общей площади его поверхности, а свободная часть должна оказаться достаточной для осуществления нужного световозвращения [97]. Таким образом, введение стеклянных микрошариков способствует сохранению изначального цвета разметки, а также повышению стойкости к воздействию ультрафиолетового излучения [97, 100].

Для придания дорожной разметке повышенной яркости в ночное время, помимо световозвращающих материалов, в составе композиций могут использоваться фотолюминесцентные и хемилюминесцентные материалы, которые окрашивают маркировку в различные цвета (зеленый, синий, красный, желтый и др.). Фотолюминесцентные материалы содержат люминофоры, к которым относят оксиды, нитриды, оксинитриды, сульфиды, селениды, галогениды или силикаты цинка, кадмия, марганца, алюминия, кремния, различных редкоземельных металлов и т. п., или их комбинации. В некоторых случаях люминофоры могут быть активированы путем использования легирующей добавки, также называемой активатором. Легирующие добавки включают медь, серебро, европий, церий, таллий и др., а также их комбинации. Примерами хемилюминесцентных материалов являются производные ксантена (флуоресцеин, родамин, зеленый орегон, эозин и красный техас), нафталина (производные дансила и продана), производные кумарина, производные оксадиазола и др. [96, 101].

Роль наполнителей, используемых в рецептуре дорожной разметки, — регулирование механических (прочностных) свойств [90, 98], электрических, химических, реологических характеристик [89], контроль блеска, повышение вязкости состава, износостойкости, придание антикоррозионных, огнестойких свойств [90, 98]. Введение наполнителей повышает также атмосферостойкость, сопротивление истиранию, адгезию состава. Наполнители используют и для придания пластичности, устойчивости к загрязнению и выцветанию. Они способствуют также улучшению контакта шин автомобилей с поверхностью разметки [89, 92]. Преимущественно используют минеральные (неорганические) наполнители: сульфаты (кальция, бария) [85, 91, 98], силикаты (талык) [85, 89, 91, 93], алюмосиликаты [91], карбонаты (кальция, магния, бария, доломит) [85, 89, 91, 93, 98], оксиды (аморфный или кристаллизованный диоксид кремния) [80,

81, 85, 89, 98], гидроксиды (алюминия) [85], волокна [89], кислый плагиоклаз [91]. Из этих наполнителей карбонат кальция, сульфат бария, кварцевый порошок являются тонкими, а кварцы, корунды [80, 81, 89, 98], силикаты алюминия — грубыми [89, 92].

Вводимое в композицию количество наполнителя ограничено его влиянием на вязкость состава. Так, содержание наполнителя более 200 мас. ч. в расчете на 100 мас. ч. связующего приводит к резкому увеличению вязкости и соответственно сложности в нанесении маркировки. В то же время малое количество наполнителя (менее 10 мас. ч.) не обеспечивает заметного улучшения характеристик материала разметки [85].

Важным фактором, влияющим на комплекс свойств материала разметки, является размер частиц наполнителя. Отмечается, что пластичность материала разметки возрастает с удельной поверхностью частиц наполнителя; при этом усадка материала при сушке, прочность увеличиваются с уменьшением размера частиц. Совместное использование плагиоклаза с микротальком уменьшает пористость покрытий, что приводит к устойчивости к воздействию воды, щелочи, солей [91]. Размеры частиц наполнителя влияют также на скорость их седиментации, шероховатость поверхности разметки [102].

Поверхностная обработка наполнителя может существенно изменить его поведение и повлиять на свойства композиции. В работе [102] часть наполнителя, используемого в композиции, заменили аппретированным наполнителем, представляющим собой обработанный метилсиланом мелкодисперсный кристобалитовый порошок. Введение данного наполнителя в небольших количествах (до 1 мас%) приводит к увеличению текучести расплава, повышению коэффициента яркости, росту водопоглощения. По эксплуатационным свойствам термопластик, содержащий 1 мас% аппретированного наполнителя, превосходит аналогичные составы с немодифицированными неорганическими наполнителями. При увеличении содержания наполнителя текучесть уменьшается, и при содержании 25.5% композиция перестает течь. Рост вязкости обусловлен образованием сильных связей между связующим и поверхностью частиц наполнителя. Повышение межфазного взаимодействия наполнителя со связующим, обусловленное аппретированием, приводит как к росту температуры размягчения термопластика, так и к увеличению времени службы дорожной разметки.

Состав композиции для дорожной разметки может включать вещества, повышающие липкость (усилители адгезии), а также полиальфаолефиновое мас-

ло, которое используют для снижения температуры размягчения усилителей адгезии. К усилителям адгезии относятся алифатические, ароматические, циклоалифатические углеводородные смолы, которые, как отмечено выше, могут выступать и в качестве связующего [103]. В качестве усилителей адгезии применяют также нефтеполимерные и инден-кумароновые смолы [76, 79, 80, 89]. Широкую известность получили нефтеполимерные смолы торговой марки ESCOREZ™ компании Exxon Chem, часто используемые в продуктах для горячей маркировки [89]. Смолы с привитыми группами (например, модифицированные малеиновой кислотой или ангидридом) способствуют диспергированию наполнителей и пигментов, что приводит к улучшенным характеристикам текучести и цветности. Ангидридные или кислотные группы смолы могут участвовать в процессах сшивки молекул смол между собой или с другими полимерами, присутствующими в композиции. Включение полярных функциональных групп в смолы способствует усилению адгезионного взаимодействия с такими субстратами, как асфальт, бетон. Сшивание происходит путем добавления бифункциональных агентов, способных реагировать с кислотными или ангидридными группами. В качестве таких агентов можно использовать компоненты, содержащие спиртовые и аминные функциональные группы (диолы, диамины) [104].

Пластификаторы понижают температуру текучести состава, тем самым позволяя наносить маркировку при более низкой и безопасной температуре, а также снижают вязкость расплава, что повышает производительность процесса нанесения разметки. При этом уменьшаются затраты энергии, необходимые для перевода гранул в расплав [76]. Выбор пластификатора обуславливается его способностью растворять смолу и другие компоненты. Роль пластификатора выполняют растительное (касторовое), минеральное [79, 80] масла, эфиры жирных кислот (алифатических монокислот, предпочтительно линолевая кислота), полиолы [89, 92], сложные эфиры фталевой кислоты (диизонилфталат [79, 80, 89, 92], диоктилфталат [85], дибutilортофталат, смесь дибutilортофталата с пентаэритритовым эфиром канифоли [90, 91]), полиэтиленового, парафинового восков [76, 79, 80, 89].

Диспергаторы (смачиватели) — это поверхностно-активные химические соединения, которые применяются для дезагрегирования частиц различных добавок, таких как пигменты и наполнители [89]. В качестве диспергаторов чаще всего используют синтетический или природный лецитин [85, 90, 91], спирты, углеводороды, производные гликоля и др.

[89, 92]. Примерами диспергаторов являются 2-амино-2-метил-1-пропанол, диметиламиноэтанол, триполифосфат натрия, лимонная, полиакриловая, полиметакриловая и другие карбоновые кислоты [89].

Стабилизаторы включают антиоксиданты, фотостабилизаторы или ультрафиолетовые абсорберы [85]. Цель их введения — защита от неблагоприятного воздействия окружающей среды во время эксплуатации, придание устойчивости к ультрафиолетовому излучению или воздействию высоких температур [77, 80, 85]. Наиболее часто применяют антиоксиданты фенольного типа (2,4,6-три-*трет*-бутилфенол, производные гидрохинона) [77, 80, 85, 89, 92], антиоксиданты фосфитного типа (трифенилфосфит) [85, 89, 92], фосфины [89, 92], тиоэфиры (пентаэритритил-тетраakis[3-лаурилтиопропионат]) [85]. К числу применяемых фотостабилизаторов относятся также соединения на основе стерически затрудненных аминов [например, бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат] [77, 80, 85], производные бензофенона [77, 80, 89, 92], фосфаты, соединения цинка [77, 80] и др. В качестве абсорберов ультрафиолетового излучения находят применение бензотриазолы, салицилаты, комплексные соединения [80]. Содержание данных компонентов в рецептуре составляет до 5 мас% [77].

Модификаторы вязкости и текучести [75, 77, 79, 103] часто используются в рецептурах маркировок для контроля реологических свойств. К загустителям природного происхождения относят натуральную камедь, карбоксиметилцеллюлозу и гидроксипропилцеллюлозу, аттапульгитовую глину, к искусственным — акриловые, гидрофобно модифицированные уретановые, на основе поливинилового спирта, органомодифицированный монтмориллонит, аэросил [77, 85, 89, 90]. Набухая в масляных средах, они образуют структурную сетку, удерживающую от оседания пигменты и наполнители (этот фактор очень важен при использовании крупных стеклянных микрошариков), придают составу термостойкость, вязкость, атмосферостойкость, долговечность [91]. В качестве реологических добавок также находят применение полигидроксикарбоксамиды, производные мочевины. Наибольшую эффективность демонстрируют реологические добавки на основе силанизированных коллоидных или осажденных кремнеземов [90, 92].

Связующее является важнейшим компонентом рецептуры дорожной разметки, влияющим на целый комплекс свойств (физико-механические, реологические). Используемое связующее определяет тип материала дорожной разметки, поэтому связующие будут рассмотрены ниже в соответствующих разделах.

*Отверждаемые покрытия для дорожной разметки.* Основой отверждаемых покрытий для дорожной разметки часто являются эпоксидные связующие. Эпоксидная дорожная разметка обеспечивает долговечность и устойчивость к ультрафиолетовому излучению. Эпоксидные связующие хорошо растекаются на асфальтовых и бетонных поверхностях, заполняя неровности рельефа, являются хорошим субстратом для нанесения световозвращающих стеклянных микрошариков. Рецептура эпоксидных отверждаемых покрытий включает следующие компоненты: эпоксидное связующее, отвердитель, пигменты, наполнители и др. Чаще всего композиции состоят из двух частей: одна часть содержит эпоксидные мономеры или олигомеры с наполнителями, пигментами различного цвета, другая часть — отвердители — одно или нескольких химических веществ, таких как амины, фенолы, спирты или их производные, соли металлов [89, 99]. Среди аминных отвердителей, используемых в составе дорожной разметки на основе эпоксидных смол, следует упомянуть этилендиамин, диэтилентриамин, циклогексильные, бензиловые амины, пиперазин, имидазол. Для интенсификации процесса нанесения разметки в состав композиции могут вводиться ускорители отверждения, в том числе алифатические спирты, фенолы и их производные. В этой роли также используют некоторые соли, например, нитраты натрия, калия или кальция [105].

При смешении двух частей композиции происходит реакция, приводящая к отверждению смолы. Отвердитель может быть нанесен на стеклянные микрошарики или пористый диоксид кремния, вводимые в эпоксидную смолу. Эти носители способствуют быстрому отверждению верхнего слоя эпоксидного покрытия из-за непосредственного контакта со связующим, при этом нижний слой остается текучим долгое время, что дает дополнительное время для прилипания к поверхности проезжей части. Так, сокращение времени отверждения на 50–60% наблюдалось при использовании отвердителей, нанесенных на пористый кремнезем, а нанесение отвердителей на стеклянные микрошарики сокращало продолжительность отверждения на 20–40%. Еще одним фактором, влияющим на время отверждения эпоксидных связующих, является толщина покрытия [105, 106].

Эпоксидные связующие используются во многих типах покрытий на разнообразных подложках, таких как бетон, металл, пластик и др. Примерами коммерческих эпоксидных связующих в дорожной разметке являются LS50, LS60 и LS65 компании Epoplex; Poly-Carb Mark 55, Poly-Carb 55.2, Poly-Carb 55.3, Poly-Carb Mark 55.4, Poly-Carb Mark 55.6 компании Dow



Chemicals; Ennis HPS-2, Ennis HPS-3 и Ennis HPS-4 компании Flint-Ennis. Эпоксидное связующее для дорожной разметки применяют в интервале температур нанесения 40–55°C. Более высокие температуры нанесения коррелируют с более коротким временем отверждения и более высокой температурой стеклования отвержденного связующего.

Помимо эпоксидных составов, известны холодные пластики на основе акрилатов, смешиваемых перед применением с компонентами отверждающей системы, вызывающей полимеризацию. Такие холодные пластики часто используют для нанесения разметки в местах наибольшего износа (например, на пешеходных переходах, для изображения стрелок, указывающих полосы движения, формирования шумовых полос) [78, 89]. Они отличаются высокой износостойкостью и длительным сроком эксплуатации (более двух лет), атмосферостойкостью, адгезионной прочностью [78].

В состав холодного пластика (двухкомпонентного типа или на водных смолах однокомпонентного типа) могут входить смолы на основе метакрилата, сшивающий агент, ускорители, пигменты, наполнители, стеклянные микрошарики и др. [78, 89, 92, 107]. Известны реактивные смолы на основе метакрилата, содержащего уретанметакрилаты, метилметакрилаты, которые сшиваются при добавлении полифункциональных метакрилатов с образованием высокопрочного холодного дюропластика [83]. Возможно использование комбинации смол: основной смолы (н-бутилакрилат, метилметакрилат, отвердитель) и реактивной смолы (на основе акриловых полимеров, отвердитель, ускоритель). В качестве ускорителей процесса полимеризации могут выступать 2-этилгексилакрилат, N,N-дигидроксиэтил-*n*-толуидин, N,N-диметил-*n*-толуидин, ароматические замещенные третичные амины [89, 92], агентов передачи цепи — S-метакрилаты, инициаторов — пероксиды или азоинициаторы. Экзотермичность процесса полимеризации позволяет наносить данную разметку с меньшими энергозатратами.

*Краски для дорожной разметки.* Краски для дорожной разметки традиционно изготавливаются на основе растворов смол в органических растворителях с добавкой других компонентов — пигментов, наполнителей, пеногасителей и др. Смолы могут быть растительного (канифоль [79, 89–91] и ее производные, производные целлюлозы), нефтяного и синтетического происхождения. К последним, в частности, относятся акриловые смолы или их производные [89–91, 98, 108–110], алкидные, аминопластовые, фенопластовые смолы [79, 80, 89–91], дисперсионные

связующие, содержащие пластификатор. Сочетание сложного эфира канифоли, имеющего низкое гидроксильное число, низкое кислотное число, с сополимером этилена с винилацетатом, сополимером этилена с н-бутилакрилатом обеспечивает улучшенные стабильные свойства (вязкость, цвет); сополимеры н-бутилакрилата имеют более низкую температуру стеклования по сравнению с сополимером этилена с винилацетатом [111]. Пеногасители — компоненты, которые используют для снижения и предотвращения образования пены [85, 89, 90]. Их роль выполняют силиконовые жидкости, минеральные масла, различные углеводороды и неионогенные поверхностно-активные вещества. Коалесцирующая добавка (коалесцент) представляет собой вещество, которое способствует снижению минимальной температуры пленкообразования, тем самым облегчая процесс коалесценции — слипания капель пленкообразующего. К коалесцирующим агентам относят простые эфиры гликолей, такие как полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль и др. [89].

Растворители в рецептурах дорожной разметки используются для достижения требуемой консистенции, обеспечивающей удобство нанесения на дорожное полотно. С точки зрения как повышения долговечности наносимой разметки, так и сокращения выбросов растворителей в атмосферу, снижения пожароопасности, улучшения условий труда при высыхании краски следует стремиться к минимальному содержанию растворителей в рецептуре. В связи с этим в применяемых ныне составах доля сухого вещества может достигать 75% и более [78]. Растворителями для дорожной разметки могут быть как индивидуальные вещества (ароматические углеводороды, такие как толуол, ксилол, алифатические спирты, кетоны, сложные эфиры, метиловые эфиры, химически модифицированные метиловые, этиловые эфиры [85, 89, 91]), так и их смеси [89, 91].

Тенденцией последнего времени у зарубежных производителей является замещение растворителей нефтехимического происхождения малотоксичными биоразлагаемыми растворителями из возобновляемого растительного или животного сырья, что способствует уменьшению негативного воздействия на окружающую среду [89, 91]. Подобные растворители называют «биорастворителями» [90, 91]. Также возможно использование растворителей, которые участвуют в процессе сшивки (например, сиккативное масло) [91].

Альтернативным способом повышения экологической безопасности является применение в качестве растворителя (дисперсионной среды) воды.



Основными недостатками подобных составов являются низкая эксплуатационная долговечность и длительное высыхание, хранение при температуре не ниже 0°C [78, 85]. Использование красок с включенными частицами твердого полимера или неорганического наполнителя приводит к улучшению скорости высыхания на дороге, а также увеличивает шероховатость поверхности, что способствует повышению сопротивления скольжению. Смещение частиц со стеклянными микрошариками при приготовлении композиции облегчает разрушение агломератов. Недостатком красок на водной основе является длительная сушка, особенно при повышенной влажности, а также образование корки на поверхности сохнувшей краски, затрудняющей удаление влаги из нижних слоев. Для решения этой проблемы в краски могут вводиться частицы сорбента, ионообменной смолы. Подобные системы используются на поверхностях с большими площадями, таких как пешеходные переходы [94, 95].

Среди красок на водной основе стоит выделить латексы акриловых сополимеров с минимальным содержанием органического растворителя. Использование акриловых полимеров уменьшает износ краски в 2–10 раз, краска имеет яркий белый цвет, повышается седиментационная устойчивость [78]. Латексные краски, как правило, содержат, помимо акрилового эмульсионного полимера, летучее основание, пигменты, диспергатор пигмента, поверхностно-активные вещества, несиликоновый пеногаситель, воду, наполнитель, противозамерзающую добавку и др. [78, 93–95]. Температура стеклования акрилового полимера должна быть не ниже 0°C. В противном случае композиция становится излишне мягкой, что приводит к быстрому истиранию разметки и накоплению загрязнений. Используются полимеры и сополимеры альфа-, бета-этиленненасыщенных мономеров и их сложных эфиров (акриловых и метакриловых). Стабилизация латекса обеспечивается за счет использования анионных поверхностно-активных веществ или диспергаторов, вводимых во время эмульсионной полимеризации или добавляемых в эмульсию после полимеризации. Отрицательный заряд частиц латекса образуется также путем включения в полимер небольших количеств отрицательно заряженных функциональных групп [93].

В подобных красках также используются полифункциональные амины с массовым содержанием мономерных звеньев, включающих аминную группу, от 20 до 100% и не имеющие кислотных групп. Чаще всего применяют аминоалкилвиниловые эфиры или сульфиды (например, бета-аминоэтилвиниловый эфир), акри-

ламидные или акриловые эфиры (например, диметиламиноэтилакрилат), N-акрилоксиалкилоксазолидины (например, оксазолидинилэтилметакрилат), а также мономеры, которые легко генерируют амины при гидролизе (альдимины) [93].

Летучее основание, способное испаряться в условиях сухого воздуха, повышает рН композиции до точки, в которой полифункциональный амин находится в неионном состоянии, что предотвращает взаимодействие полиаминов с анионно-стабилизированной эмульсией. После нанесения летучее основание испаряется, снижая рН композиции, что в свою очередь инициирует взаимодействие полиаминов с частицами латекса. Чаще всего в качестве летучего основания используют аммиак либо этилендиамин [93].

Поверхностно-активные вещества в основном используют для снижения поверхностного натяжения. Неионогенные поверхностно-активные вещества (например, комбинация полиэтиленгликолевого эфира и жирного спирта) получили широкое применение в рецептуре дорожной разметки [89].

В качестве стабилизатора в циклах замерзания–оттаивания в латексных составах используют этанол, в качестве коалесцента — тексанол. Добавление в состав латексной краски пористого кремнезема с удельной площадью поверхности от 300 до 400 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> и пористостью от 1.0 до 1.9 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup> позволяет сформировать высоковязкую композицию. Пористый кремнезем, дисперсии которого имеют кислую среду с рН 6–6.5, снижает рН латексной краски. Это позволяет ускорить процесс высыхания и за счет этого увеличить толщину наносимого слоя, что делает композицию интересной альтернативой термопластичной маркировке, для которой требуется высокая температура нанесения [112].

Применение в латексных красках до 1 мас% неорганического оксида металла (хелатный оксид цинка, диоксид титана) повышает устойчивость дорожной разметки к ультрафиолетовому излучению. Хелатирование оксидов осуществляется при помощи основания, например, гидроксида натрия, аммиака, аргинина [93].

При выборе добавок следует стремиться к тому, чтобы они не влияли на рН состава. Содержание твердых веществ в таких красках может достигать 70% по объему. Подобные составы используются для разметки на дорогах, парковках, велосипедных дорожках. Преимуществами таких красок являются относительно быстрое высыхание, стабильность при хранении при повышенной температуре, хорошее сопротивление воздействию протектора шин [93].

*Фотоотверждаемые составы для дорожной разметки.* Фотоотверждаемые составы не требуют сушки и удаления растворителя, а также позволяют наносить более толстый слой разметки. Фотоотверждение реализуется за счет полимеризации мономера, имеющего ненасыщенные связи, по радикальному или катионному механизму под действием света. Присутствие в материале разметки пигментов, рассеивающих свет и затрудняющих его проникновение в нижние слои наносимой разметки, обуславливает важность выбора фотоинициатора, запускающего процесс полимеризации. Помимо мономера, фотоинициатора и пигментов, в состав композиции могут входить краситель, сенсibilизатор, ускоритель полимеризации, наполнители, стеклянные микрошарики, пластификаторы, диспергатор, пеногаситель. В силу трехмерной структуры формирующейся сетки химических связей фотоотверждаемая композиция имеет повышенную стойкость к истиранию, долговечность, атмосферостойкость [85].

Для мономеров, используемых в фотоотверждаемых составах, характерна температура кипения выше 150°C, что предотвращает загрязнение окружающей среды. Примерами таких соединений являются эпокси-метакрилатные, уретанметакрилатные, полиэфир-метакрилатные, полибутадиеметакрилатные смолы, диэтиленгликольмоноэтиловый эфир метакрилата, другие моно- и полифункциональные мономеры. Эпоксидметакрилатные и уретанметакрилатные смолы имеют высокие скорости фотоотверждения, а отвержденные материалы на их основе характеризуются высокой стойкостью к истиранию и повышенной долговечностью при условии их содержания в композиции не менее 10%.

В патенте [85] для иницирования реакции фотоотверждения используется комбинация катионного красителя и УФ-сенсibilизатора на основе четвертичного аниона бора. Распад молекулы сенсibilизатора под действием УФ-излучения вызывает обесцвечивание красителя, что делает возможным прохождение реакции отверждения.

Используемые в таких системах инициаторы радикальной полимеризации возбуждаются при облучении ультрафиолетовыми лучами с длиной волны 400 нм или менее, что приводит к образованию радикала. Выделяют два типа инициаторов: фотоинициаторы типа P1, используемые как индивидуальные вещества, и фотоинициаторы типа P2, применяемые в сочетании с донорами водорода. Под донорами водорода понимаются вещества, способные передавать атом водорода молекуле инициатора, возбужденной действием света. К веществам группы P1 относятся

соединения типа бензоина или ацетофенона, группы P2 — типа бензофенона или тиоксанта.

Роль ускорителя полимеризации выполняют соли диарилиодония, триарилсульфония, N-алкокси-пиридиния, соединения триазины, имеющие тригалогенметильную группу. Ускоритель принимает электрон от радикала, образующегося при облучении светом, образуя новый радикал. При содержании ускорителя меньше 0.005 мас. ч. на 100 мас. ч. мономера он не оказывает существенного влияния на скорость отверждения, а при содержании больше 10 мас. ч. на 100 мас. ч. мономера отмечают ухудшение механических свойств отвержденной композиции.

Также в состав фотоотверждаемой композиции могут входить ингибиторы термической полимеризации, обеспечивающие стабильность композиции при хранении (гидрохинон, катехол, фенотиазин), компоненты, придающие седиментационную стабильность, инициаторы термополимеризации (бензоилпероксид, дикумилпероксид, соли кобальта) [85].

*Термопластичные материалы для дорожной разметки.* Большое распространение в качестве материала для дорожной разметки получили термопластики, представляющие собой полимерные многокомпонентные композиционные материалы на основе термопластичных связующих, наносимые горячим способом [3, 84]. Для обеспечения эксплуатационной долговечности разметочного материала необходимо определенное соотношение величин ударпрочности, эластичности и адгезии. Оно достигается введением в состав термопластика оптимальных количеств полимера, пластификатора, других добавок, обеспечивающих сохранность формы, а также эластомеров, повышающих стойкость к ударным воздействиям [84]. Для термопластика при использовании в дорожной разметке определяющим критерием является предел текучести, именно он показывает предельное напряжение, при котором возможна эксплуатация материала дорожной разметки. Термопластичные материалы сильно чувствительны к следующим факторам: чистота дорожного полотна, соблюдение технологии нанесения, интенсивность движения транспортных средств, правильность выбора типа материала с учетом условий окружающей среды. При температуре эксплуатации данные материалы находятся в стеклообразном состоянии, при этом они способны выдерживать довольно большие нагрузки без существенных деформаций, однако не являются столь же хрупкими, как силикатные стекла [3].

Технология получения термопластиков, применяемых в дорожной разметке, хорошо известна и уже несколько десятилетий успешно реализуется на про-

мышленном уровне как в России, так и за рубежом [3]. По таким критериям, как текучесть, растекаемость, плотность, время отверждения, коэффициент яркости и истираемость, отечественные композиции не уступают зарубежным. Существенные различия между ними отмечаются по следующим показателям: водопоглощение (тысячные доли процента у зарубежных марок против десятых у отечественных), температура размягчения и адгезия при сдвиге. Высокое водопоглощение, недостаточная адгезия и низкая температура размягчения приводят к уменьшению срока службы дорожной разметки. Коэффициент сцепления с шинами связан с блеском термопластика: если блеск не превышает 14%, то коэффициент сцепления больше 0.3. При увеличении данного показателя сцепление оказывается ниже [78].

Нанесение термопластичной разметки на дорожное полотно горячим способом осуществляется следующим образом. Термопластичный материал нагревают до температур 160–230°C, а после его перехода в состояние расплава распрыскивают на поверхность дорожного покрытия. После охлаждения разметка приобретает форму твердой линии [79, 85, 89, 113]. Использование холодной воды после нанесения маркировки ускоряет процесс затвердевания, приводит к экономии времени и трудозатрат [79, 113]. Термопластичные материалы наносят достаточно толстым слоем — 2–4 мм, что обеспечивает длительный срок службы (в течение 2 лет и более) [78, 112], но сказывается на стоимости такой разметки — она оказывается выше, чем для лакокрасочных материалов [78]. Поэтому вопрос создания более дешевого материала для дорожной разметки, чем термопластики [112, 114], но не уступающего им по комплексу свойств, остается актуальным. Термопластичные материалы дорожной разметки обычно используются в качестве краевых, осевых линий, непрерывных, пунктирных или ограничительных полос для обозначения пешеходных переходов, железнодорожных переездов, аэропортов, автостоянок и в местах интенсивного движения (более 10 000 автомобилей в сутки) [75, 76, 79, 89, 113].

Термопластичный материал для нанесения разметки может изготавливаться и храниться в виде порошка, блочного материала и гранул (пеллет). Термопластик в порошковой форме способен впитывать влагу, что приводит к его слеживанию и очевидным затруднениям при нанесении дорожной разметки и снижению ее качества. Блочная форма материала также характеризуется неудобством нанесения в связи с необходимостью одновременного перевода в расплав большой массы материала. Поэтому оптимальной формой термопластиков для нанесения разметки

является гранулированная. Помимо стабильности при хранении, она обеспечивает двукратное увеличение долговечности маркировки (до 3–6 лет) по сравнению с порошковой и блочной формами [75], устойчивость к атмосферному воздействию [75, 76]. Гранулы могут иметь специальное покрытие для предотвращения слеживания и комкования. Отмечается, что наличие такого покрытия не только позволяет интенсифицировать процесс нанесения термопластичной разметки, но и улучшает механические свойства и долговечность наносимой разметки.

Рецептура термопластика для дорожной разметки может содержать следующие компоненты: связующее [76, 79, 80, 89, 98, 104, 111], пластификатор [79, 80, 89], пигмент [77, 80, 89], наполнители [80, 89, 98, 102, 113], стеклянные микрошарики [77, 80, 89], эластомеры [75, 77, 79, 87, 102], модификаторы вязкости [75, 77, 79, 102], ультрафиолетовые стабилизаторы и др. [77, 80, 113]. Выпускаемые термопластичные материалы являются высоконаполненными композиционными материалами. Свойства таких композиций в большой степени определяются межфазным взаимодействием полимерной части с твердой поверхностью наполнителей [103].

Роль связующего в термопластиках могут выполнять полимеры и смолы, которые были описаны выше при рассмотрении других видов дорожной разметки, в частности, нефтеполимерные смолы, производные канифоли, полиэфирные смолы и т. п. Следует отметить использование полиамидной смолы (3–10 мас%) в составах термопластиков. Полиамиды обладают более высоким модулем упругости по сравнению с большинством полимерных систем, что способствует увеличению срока службы. Полиамидные связующие демонстрируют меньшую подверженность растрескиванию и расслаиванию в условиях замерзания–оттаивания по сравнению с другими термопластами. Увеличение содержания полиамидной смолы приводит к улучшению износостойкости, ударпрочности (уменьшается воздействие низких температур), долговечности, придает высокую термостойкость и хорошие прочностные характеристики. Температура размягчения составов на основе полиамидов находится в интервале 115–140°C. Термопластик горячего нанесения, содержащий в своем составе полиамидные смолы, стабильно выдерживает работы по техническому обслуживанию дорог, воздействие шин. Тем не менее использование полиамидных смол в современных термопластичных составах для дорожной разметки весьма ограничено в связи с их высокой стоимостью [80].

Для повышения эластичности термопластиков используют тройные блок-сополимеры стирол–бу-

тадиен–стирол [3, 75, 77, 79, 102], стирол–изопрен–стирол [3], сополимеры этилена с винилацетатом с различным содержанием винилацетатных групп [3, 77], малеинизированный полиэтилен, аморфные полиальфаолефины, сополимер этилена и октена [3], сополимер этилена с акриловой кислотой [77], полиуретаны, полиамиды [79]. Первые два сополимера, а также сополимер этилена с винилацетатом с высоким содержанием винилацетатных групп (до 70%) обладают низкими значениями предела текучести и модуля упругости, которые не позволяют материалу выдерживать высокие сжимающие нагрузки. Высокими значениями предела текучести и модуля упругости обладают сополимеры этилена с винилацетатом с содержанием винилацетатных групп 28% и менее, аморфные полиальфаолефины, сополимеры этилена и октена [3]. Сополимеры этилена с винилацетатом, с акриловой кислотой, содержащие привитой малеиновый ангидрид в количестве до 6 мас%, вводятся для улучшения трещиностойкости [77], а также для стабилизации вязкости дорожной разметки. Термопластичные полиуретаны и полиамиды используются для повышения эластичности и ударопрочности, износостойкости [79]. Бутадиеновый каучук может также выступать в роли модификатора ударной вязкости [77, 115].

Вследствие постепенного послойного истирания термопластичной разметки из нее удаляются мелкие частицы наполнителя. Это приводит к снижению сопротивления скольжению (особенно во влажных условиях) и устойчивости к воздействию шин. Чтобы увеличить долговременное сопротивление скольжению и уменьшить износ разметки шинами, целесообразно использовать в составе композиции разметки крупный зернистый наполнитель. Широко применение имеют материалы с высоким коэффициентом трения (твердость по Моосу более 6): корунд, кварц, дробленый гравий, гранит, кальцинированная глина, никелевый шлак, диоксид кремния и др. [113].

Разновидностью термопластичной маркировки являются предварительно отформованные разметочные полосы, которые быстро прилипают в процессе нанесения к подложке за счет использования адгезивов или частичного нагрева [79, 85, 113]. Термопластичный материал для разметки дорог может предварительно иметь сформированный рисунок, включающий несколько секций, которые соединяются между собой в процессе нанесения на дорожное покрытие [79, 113]. Это используется для обозначения пешеходных переходов, перекрестков, парковок, зон взлета и посадки вертолетов; изображения цифр, букв на дороге (например, «СТОП»). Подобные составы содержат смо-

лы (например, алкидную [79] или полиуретановую), керамические и стеклянные микрошарики, пигменты, наполнители и другие добавки, нанесенные на чувствительный к давлению клей [89, 113] или клей-расплав. Клей-расплав может быть изготовлен на основе полиамидов, сополимеров этилена с винилацетатом, сополимеров этилена с этилакрилатом, реакционно-способных полиуретанов, тройных блок-сополимеров стирол–изопрен–стирол, стирол–бутадиен–стирол (при этом радиальные блок-сополимеры стирола, содержащие по меньшей мере 40 мас% диблочных сополимеров, обеспечивают большую удерживающую способность и низкую вязкость расплава по сравнению с линейными блок-сополимерами [116]).

### **Развитие технологий и материалов дорожной разметки: тенденции последних лет**

Значение дорожной разметки существенно изменилось с появлением во многих современных автомобилях систем помощи водителю, способных распознавать разметку, а затем и с появлением беспилотных автомобилей. Проблемы различимости разметки, в том числе в сложных погодных условиях, оказалось возможным решать не только за счет оптического контрастирования. Так, в состав разметки наряду со стеклянными микрошариками могут быть введены металлические частицы диаметром 0.5–2.5 мм (содержащие индивидуальные металлы или их сплавы). Этим достигается дополнительная отражающая способность дорожной разметки для электромагнитного излучения [для микроволн и (или) инфракрасного излучения]. Транспортное средство может быть оснащено соответствующим детектором, который обнаруживает отраженное излучение. Для закрепления металлических частиц на поверхности разметки могут быть использованы усилители адгезии: силаны, гидроксифиры (гидроксиэтилметакрилат), аминоэффиры (N-диметиламинопропилметакриламид), уретаны и др. Совместно с металлическими частицами могут использоваться поверхностно-силанизированные стеклянные микрошарики диаметром 600–1400 мкм [82]. Металлические частицы и стеклянные микрошарики также могут быть во время производства совместно добавлены в клейкую ленту для нанесения разметки. Если используется краска на водной основе либо холодный пластик (на смоле), то частицы вводятся незадолго до применения в один из компонентов либо рассеиваются во время (пистолетом под давлением) или после нанесения материала. Если такие частицы оказываются на поверхности, то они вносят дополнительный вклад в общее светоотражение [82].



Обеспечить улучшенную контрастность разметки также можно с помощью многослойного покрытия. Асфальт со временем меняет цвет, становясь беловато-серым. Бетонное же покрытие имеет светло-серый цвет изначально. Дорожная разметка чаще всего имеет белый, желтый/оранжевый цвета, которые обладают хорошими контрастностью и видимостью на свежем черном покрытии, однако контраст уменьшается с износом полотна. Черный цвет разметки или его комбинация с желтым/оранжевым цветом оказываются наиболее заметными на бетонных дорогах, а также на старых полотнах. Предлагаемый в патенте [117] способ маркировки подразумевает нанесение многослойного покрытия, включающего первый слой смолы, слой резины (с отверстиями), второй слой смолы со светоотражательными элементами. После нанесения всех слоев происходит охлаждение, затвердевание маркировки. Часть маркировки закрывается бумагой, затем она окрашивается краской в нужный цвет. Погодные условия и движение автомобильного транспорта способствуют удалению бумажного слоя с маркировки, обнажая черные (не закрашенные краской) фрагменты. Утверждается, что такая комбинация дорожной разметки, сочетающая светлые (окрашенные краской) и черные (свободные от слоя краски) фрагменты, обладает повышенной видимостью по сравнению с маркировкой, выполненной только светлым цветом. Затекание битума в отверстия в резиновом слое и его последующее затвердевание в нем обеспечивает более прочное сцепление резинового слоя с дорожным покрытием. Предполагается, что восстановление такой маркировки после продолжительного использования будет включать повторное нанесение маскирующего бумажного слоя и затем слоя краски [117].

В Нидерландах в 2012 г. запущен проект по нанесению дорожной разметки флуоресцентными красками. Днем такая разметка заряжается от солнца, ночью же она может светиться в течение 10 ч. Там же термокраской нанесена динамическая дорожная разметка, реагирующая на внешние условия: если на улице холодно (ниже 3°C), то незаметные в обычном состоянии снежинки становятся видны, предупреждая о гололедице [87].

### Заключение

Использование цветных асфальтобетонов на перекрестках, для выделения пешеходных переходов, велосипедных полос обусловлено в первую очередь снижением аварийности в зоне их применения. Для получения цветных асфальтобетонов наиболее пер-

спективно применение полимерных бесцветных вяжущих, которые, в отличие от битумных вяжущих, обеспечивают яркий цвет покрытия. Полимерная основа таких асфальтобетонов придает им ценные механические свойства, способствуя большей эластичности при низких температурах и предотвращению появления колеи при высоких. Перспективным представляется использование в составе полимерных вяжущих полимерных отходов.

В области дорожной разметки следует отметить тенденции к использованию красок со сниженным содержанием органических растворителей, красок на водной основе, а также на биоразлагаемых растворителях, получаемых из природного сырья. Эти тенденции постепенно приводят к снижению доли традиционных красок на основе органических растворителей, являющихся наиболее широко используемым материалом для нанесения дорожной разметки. Получают распространение и разнообразные материалы, не содержащие растворителей, — термопластики, отверждаемые покрытия. Для нанесения различных элементов разметки целесообразным оказывается использование материалов, относящихся к разным видам маркировки и соответственно обладающих различными свойствами.

Активно разрабатываются высокотехнологичные системы разметки, в том числе многоцветные, «умные» динамические, с подсветкой.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Петрухина Наталья Николаевна*, к.т.н., с.н.с. ИНХС РАН, ORCID: 0000-0002-6125-902X

*Безруков Николай Петрович*, м.н.с. ИНХС РАН, ORCID: 0000-0001-9869-3834

*Антонов Сергей Вячеславович*, к.х.н., зам. директора ИНХС РАН, ORCID: 0000-0002-8966-7906

### Список литературы

- [1] Lee R. W., Kim J. W., Kim D. W. Development of color pavement in Korea // J. Transp. Eng. 1985. V. 111. N 3. P. 292–302. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-947X\(1985\)111:3\(292\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-947X(1985)111:3(292))

- [2] Голубенко В. В., Александров А. С., Сиротюк В. В. Анализ методов прогнозирования функциональной долговечности дорожной разметки // Вестн. Сибирской гос. автомобильно-дорожной академии. 2012. Т. 15. № 4. С. 574–587. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2018-4-574-587>
- [3] Демидёнок К. В., Соломкин И. А., Новиков А. И., Злобин В. Б., Алешинская С. В. Влияние эластомеров различной химической природы на физико-механические свойства термопластичных материалов для дорожной разметки // Интернет-журн. «Науковедение». 2013. № 5. URL: <https://naukovedenie.ru/PDF/90tvn513.pdf> (дата обращения 20.12.2018).
- [4] Liu Q., Varamini S., Tighe S. Field Evaluation of Red-Coloured hot mix asphalt pavements for bus rapid transit lanes in Ontario, Canada // Coatings. 2017. V. 7. N 5. P. 58–69. <https://doi.org/10.3390/coatings7050058>
- [5] Merusi F., Giuliani F. Chromatic and rheological characteristics of clear road binders // Transportation Research Record. 2012. N 2293. P. 114–122. <https://doi.org/10.3141/2293-14>
- [6] Autelitano F., Giuliani F. Daytime and nighttime color appearance of pigmented asphalt surface treatments // Construction Building Mater. 2019. V. 207. P. 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.100>
- [7] Bocci M., Grilli A., Cardone F., Virgili A. Clear asphalt mixture for wearing course in tunnels: Experimental application in the Province of Bolzano // Procedia — Social and Behavioral Sci. 2012. V. 53. P. 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2012.09.865>
- [8] Hunter W. W., Harkey D. L., Stewart J. R., Birk M. L. Evaluation of blue bike-lane treatment in Portland, Oregon // Transportation Research Record J. of the Transportation Research Board. 2000. V. 1705. P. 107–115. <https://doi.org/10.3141/1705-16>
- [9] Ando R., Inagaki T., Mimura Y. Does colored pavement make non-signalized intersections safer? A case study in Japan // Procedia — Social and Behavioral Sci. 2011. V. 20. P. 741–751. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2011.08.082>
- [10] Kyriakodis G.-E., Santamouris M. Using reflective pavements to mitigate urban heat island in warm climates — Results from a large scale urban mitigation project // Urban Climate. 2018. V. 24. P. 326–339. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2017.02.002>
- [11] Ekrias A., Eloholma M., Halonen L. The effects of colour contrast and pavement aggregate type on road lighting performance // Light & Eng. 2009. V. 17. N 3. P. 76–91.
- [12] Tukiran J., Ariffin J., Naser Abdul Ghani A. Comparison on colored coating for asphalt and concrete pavement based on thermal performance and cooling effect // J. Teknol. 2016. V. 78. N 5. P. 563–570. <https://doi.org/10.11113/jt.v78.8239>
- [13] Synnefa A., Karlessi T., Gaitani N., Santamouris M., Assimakopoulos D. N., Papakatsikas C. Experimental testing of cool colored thin layer asphalt and estimation of its potential to improve the urban microclimate // Building and Environment. 2011. V. 46. N 1. P. 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2010.06.014>
- [14] Pat. US 2195536 (publ. 1935). Light colored asphalt.
- [15] Сюньи Г. К. Цветной асфальтобетон. М.: Транспорт, 1964. С. 11–16.
- [16] Pat. US 2332311 (publ. 1940). Colored emulsifies asphalt composition.
- [17] Emery J. J., Guo P., Stolle D. F. E., Hernandez J., Zhang L. Light-coloured grey asphalt pavements: From theory to practice // Int. J. Pavement Eng. 2014. V. 15. N 1. P. 23–35. <https://doi.org/10.1080/10298436.2013.782402>
- [18] Pat. application US 2010/0029808 (publ. 2020). Pigmentable asphalt binder composition.
- [19] Pat. GB 1011260 (publ. 1961). Pigmentable Binder suitable for use in applications from which Petroleum Bitumens and Coal Tars are Disqualified by reason of their Dark Color.
- [20] Pat. CA 712211 (publ. 1965). Pigmentable binder suitable for use in road surfacing.
- [21] Pat. application EP 0330281 (publ. 1988). Pigmentable binder composition.
- [22] Пат. RU 2418019 (опубл. 2011). Вяжущее для дорожных пластобетонов.
- [23] Пат. RU 2537596 (опубл. 2015). Вяжущее для цветных асфальтобетонов.
- [24] Пат. RU 2620120 (опубл. 2017). Вяжущее для цветного асфальтобетона.
- [25] Matinez-Boza F., Partal P., Conde B., Callegos C. Steady-state flow behavior of synthetic binders // Fuel. 2001. V. 80. N 3. P. 357–365. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00096-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00096-X)
- [26] Airey G. D., Mohammed M. H., Fichter C. Rheological characteristics of synthetic road binders // Fuel. 2008. V. 87. N 10–11. P. 1763–1775. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.012>
- [27] Кулясова И. С., Печенький Б. Г. Свойства цветных пластбетонов с добавками полимеров // Технология бетонов. 2013. № 7. С. 40–41.
- [28] Pat. application US 2008/0300351 (publ. 2008). Colored binder for pavement of a road and method for producing the same.
- [29] Xu W., Luo R., Zhang K., Feng G., Zhang D. Experimental investigation on preparation and performance of clear asphalt // Int. J. Pavement Eng. 2018. V. 19. N 5. P. 416–421. <https://doi.org/10.1080/10298436.2017.1402602>
- [30] Задорожный Д. В., Горелов С. В., Колев В. Г. Комплексное полимерное связующее для цветных пластбетонов // Интернет-журн. «Науковедение». 2012. № 4.

- <https://naukovedenie.ru/PDF/88trgsu412.pdf> (дата обращения 23.10.2020).
- [31] *Мардиросова И. В., Черных Д. С.* Исследование методом ИК-спектроскопии полимерного вяжущего для цветных пластбетонов // Наука и техника в дорожной отрасли. 2012. № 2. С. 26–28.
- [32] Pat. application 2005/0038147 (publ. 2005). Pigmentable binder composition.
- [33] Pat. US 6358621 (publ. 2002). Synthetic asphalt.
- [34] *Tang X., Kong C., Tian J., Li Y., Jin Z., Bai H.* Preparation and pavement performance of colored asphalt // Appl. Mechanics Mater. 2015. V. 727–728. P. 362–365. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.727-728.362>
- [35] *Robati M., Lommerts B. J., Carter A., Cotiuga I.* New colored micro-surfacing formulation with improved durability and performance // 13th Int. Conf. on Asphalt, Pavement Engineering and Infrastructure. Liverpool, UK, 2014. V. 13. P. 29.
- [36] *Антонов С. В., Петрухина Н. Н., Пахманова О. А., Максимов А. Л.* Процесс гидрирования для получения светлых нефтеполимерных смол — компонентов адгезивов и клеев-расплавов (обзор) // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 605–623 [*Antonov S. V., Petrukhina N. N., Pakhmanova O. A., Maksimov A. L.* Hydrogenation process for producing light petroleum resins as adhesive and hot-melt components (review) // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 12. P. 983–1001. <https://doi.org/10.1134/S0965544117120027>].
- [37] *Chailleux E., Audo M., Goyer S., Queffelec C., Marzouk O.* Advances in the development of alternative binders from biomass for the production of biosourced road binders // Advances Asphalt Mater. Elsevier Ltd, 2015. P. 347–362. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100269-8.00011-8>
- [38] *Navarro F. J., Partal P., Martínez-Boza F., Gallegos C.* Effect of composition and processing on the linear viscoelasticity of synthetic binders // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. N 6. P. 1429–1438. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.12.006>
- [39] *Yang S.-H., Suciptan T.* Rheological behavior of Japanese cedar-based biobinder as partial replacement for bituminous binder // Construction Building Mater. 2016. V. 114. P. 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.100>
- [40] Pat. US 5021476 (publ. 1991). Dyeable pavement material.
- [41] Pat. EP 1466878 (publ. 2004). Vegetal binder for the realisation of materials for buildings and/or public works.
- [42] *Pierard N., De Visscher J., Vansteenkiste S., Vanelstraete A.* Colored asphalt pavements: Mix design and laboratory performance testing // 8th RILEM Int. Symp. on Testing and Characterization of Sustainable and Innovative Bituminous Materials. 2016. RILEM Bookseries 11. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-7342-3\\_23](https://doi.org/10.1007/978-94-017-7342-3_23)
- [43] *Xin Z.* Research application of colored asphalt mixture pavement // Advanced Mater. Res. 2014. V. 900. P. 459–462. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.900.459>
- [44] *Черных Д. С., Илиополов С. К., Мардиросова И. В.* Модифицированный цветной пластбетон для дорожного строительства // Наука и техника в дорожной отрасли. 2010. № 4. С. 24–27.
- [45] *Destrée A., Piérard N., Vanelstraete A.* Development of a test method to determine the colour durability of coloured bituminous mixtures // Road Mater. Pavement Design. 2015. V. 16. P. 170–186. <https://doi.org/10.1080/14680629.2015.1029670>
- [46] *Lin D.-F., Luo H.-L.* Fading and color changes in colored asphalt quantified by the image analysis method // Construction Building Mater. 2004. V. 18. N 4. P. 255–261. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.01.004>
- [47] *Gao M., Xiao B., Liao K., Cong Y.-F., Dai Y.* Aging behavior of colored paving asphalt // Petrol. Sci. Technol. 2006. V. 24. N 6. P. 689–698. <http://dx.doi.org/10.1081/LFT-200041176>
- [48] *Tang P., Mo L., Pan C., Fang H., Javilla B., Riara M.* Investigation of rheological properties of light colored synthetic asphalt binders containing different polymer modifiers // Construction Building Mater. 2018. V. 161. P. 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.098>
- [49] *Martinez-Boza F., Partal P., Conde B., Gallegos C.* Influence of temperature and composition on the linear viscoelastic properties of synthetic binders // Energy & Fuels. 2000. V. 14. P. 131–137. <https://doi.org/10.1021/ef990072f>
- [50] *Partal P., Martinez-Boza F., Conde B., Gallegos C.* Rheological characterization of synthetic binders and unmodified bitumes // Fuel. 1999. V. 78. P. 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00121-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00121-5)
- [51] *Airey G., Mohammed M.* Rheological properties of polyacrylates used as synthetic road binders // Rheologica Acta. 2008. V. 47. P. 751–763. <https://doi.org/10.1007/s00397-007-0250-3>
- [52] *Airey G., Grenfell J., Apeageyi A., Subhy A., Lo Presti D.* Time dependent viscoelastic rheological response of pure, modified and synthetic bituminous binders // Mechanics Time-Dependent Mater. 2016. V. 20. P. 455–480. <https://doi.org/10.1007/s007%2Fs11043-016-9295-y>
- [53] *Brule B., Le Bourlot F., Potti J.* Synthetic binder emulsion: Application // First Congress on Emulsion. 1993. V. 3. P. 1–5.
- [54] *Whiteoak D.* Shell Bitumen Handbook. Shell Bitumen UK, Riversdell House: Surrey, 1990. P. 14–16.
- [55] *Vonk W., Van Gosswilligen G.* Shell Laboratorium: Amsterdam, 1991. Report 8.18. P. 1–14.
- [56] *Sengoz B., Bagayogo L., Oner J., Topal A.* Investigation of rheological properties of transparent



- bitumen // *Construction Building Mater.* 2017. V. 154. P. 1105–1111.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.239>
- [57] Lee H., Kim Y. Laboratory evaluation of color polymer concrete pavement with synthetic resin binder for exclusive bus lanes // *Transportation Research Record: J. Transportation Research Board.* 1991. P. 124–132.  
<https://doi.org/10.3141/1991-15>
- [58] Santagata F., Canestrari F., Ferrotti G., Graziani A. Experimental characterization of transparent synthetic binder mixes reinforced with cellulose fibres // *Proceedings of the 4th Int. SIVV Congress.* Palermo, Italy, 2007. P. 1–11.
- [59] Adedeji A., Grunfelder T., Bates F., Macosko C., Stroup-Gardiner M., Newcomb D. Asphalt modified by SBS triblock copolymer: Structures and properties // *Polym. Eng. Sci.* 1996. V. 36. P. 1707–1723.  
<https://doi.org/10.1002/pen.10567>
- [60] Lewandowski L. Polymer modification of paving asphalt binders // *Rubber Chem. Technol.* 1994. V. 67. N 3. P. 447–480. <https://doi.org/10.5254/1.3538685>
- [61] Isacsson U., Lu X. Testing and appraisal of polymer modified road bitumens: State of the art // *Mater. Structures.* 1995. V. 28. P. 139–159.  
<https://doi.org/10.1007/BF02473221>
- [62] Ho R.-M., Adedeji A., Giles W., Hajduk D., Macosko C., Bates F. Microstructure of triblock copolymers in asphalt oligomers // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1997. V. 35. P. 2857–2877. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199712\)35:17%3C2857::AID-POLB10%3E3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199712)35:17%3C2857::AID-POLB10%3E3.0.CO;2-6)
- [63] King G., King H., Harders O., Arand W., Chaverot P., Planche J. Influence of asphalt grade and polymer concentration on the low temperature performance of polymer modified asphalt // *J. Association Asphalt Paving Technol.* 1993. V. 62. P. 1–22.
- [64] Collins J., Boulding M., Gelles R., Berker A. Improved performance of paving asphalt by polymer modification // *J. Association Asphalt Paving Technol.* 1991. V. 60. P. 43–79.
- [65] Lu X., Isacsson U. Characterization of styrene-butadiene-styrene polymer modified bitumes — comparison of conventional methods and dynamic mechanical analyses // *J. Testing Evaluation.* 1997. V. 25. N 4. P. 383–390.  
<https://doi.org/10.1520/JTE11874J>
- [66] Yousefi A., Ait-Kadi A., Roy C. Effect of used-tire-derived pyrolytic oil residue on the properties of polymer-modified asphalts // *Fuel.* 2000. V. 79. N 8. P. 975–986.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00216-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00216-1)
- [67] Ait-Kadi A., Brahimi H., Bousmina M. Polymer blends for enhanced asphalt binders // *Polym. Eng. Sci.* 1996. V. 36. P. 1724–1733. <https://doi.org/10.1002/pen.10568>
- [68] Dutta U. Compatibility and rheological study of ASR asphalt binder // *J. Mater. Civil Eng.* 1998. V. 10. N 1. P. 40–44. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(1998\)10:1\(40\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(1998)10:1(40))
- [69] Martinez-Boza F., Partal P., Navarro F., Gallegos C. Rheology and microstructure of asphalt binders // *Rheologica Acta.* 2001. V. 40. P. 135–141.  
<https://doi.org/10.1007/s003970000140>
- [70] Airey G., Wilmot J., Grenfell J., Irvine D., Barker I., El Harfi J. Rheology of polyacrylate binders produced via catalytic chain transfer polymerization as an alternative to bitumen in road pavement materials // *Eur. Polym. J.* 2011. V. 47. N 6. P. 1300–1314.  
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.03.002>
- [71] Airey G., Mohammed M., Collop A., Hayes C., Parry T. Linear viscoelastic behavior of polyacrylate binders and bitumen blends // *Road Mater. Pavement Design.* 2008. V. 9. P. 13–35.  
<https://doi.org/10.1080/14680629.2008.9690157>
- [72] Chen C., Zhang W. The Pavement Performance Research on the Powder Colored Asphalt Mixture // *MATEC Web of Conf.* 2017. V. 95. Paper 01008. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20179501008>
- [73] Оксак С. В. Свойства цветных дорожных бетонов на термопластичном вяжущем // *Вестн. Харьков. нац. автомобил.-дорож. ун-та.* 2008. № 40. С. 96–98.
- [74] Luo R., Zhang K., Xu W., Feng G. Quantification of the tyre-track resistance of coloured asphalt mixtures // *Road Mater. Pavement Design.* 2017. V. 18. N 4. P. 817–832.  
<https://doi.org/10.1080/14680629.2016.1194881>
- [75] Pat. US 9771492 (publ. 2018). Thermoplastic pavement marking composition and method.
- [76] Pat. US 10308816 (publ. 2019). Coatings for pelletized thermoplastic pavement marking compositions.
- [77] Pat. WO 2015/048033 A1 (publ. 2015). Crack-resistant thermoplastic road marking.
- [78] Барабаш Д. Е., Шубин А. В., Шубин Р. В. Термопластичный материал для разметки автомобильных дорог // *Строительные материалы.* 2010. № 10. С. 68–70.
- [79] Pat. US 2011/0123769 (publ. 2011). Composition and system for preformed thermoplastic road marking with sequential features.
- [80] Pat. US 10214649 (publ. 2019). High content polyamide hot-applied thermoplastic composition.
- [81] Костова Н. З., Юмашев В. М. Новые стандарты и материалы для разметки дорог // *Тр. Союздорнии.* М.: Гос. дорож. науч.-исслед. ин-т ФГЦП «Союздорнии», 2007. Вып. 209. С. 5–27.
- [82] Pat. US 9701846 (publ. 2017). Type of road markings for supporting the environment detection of vehicles.
- [83] Cruz M., Klein A., Steiner V. Sustainability assessment of road marking systems // *Transportation Research Procedia.* 2016. V. 14. P. 869–875.  
<https://doi.org/10.1016/j.trpro.2016.05.035>
- [84] Carlos A., Lopez P. *Pavement Marking Handbook.* Texas Department of Transportation, 2004. P. 95.



- [85] Pat. US 6211260 (publ. 2001). Photocurable paint composition for road markings.
- [86] Юшков Б. С., Бурганутдинов А. М., Юшков В. С. Исследование долговечности дорожной горизонтальной разметки в климатических условиях Урала // Техн. науки: проблемы и перспективы. 2011. С. 208–212.
- [87] Кузнецова А. П. История дорожной разметки // САПР и ГИС автомобильных дорог. 2015. № 2. С. 152–158. <https://doi.org/10.17273/CADGIS.2015.2.22>
- [88] Pat. US 4856931 (publ. 1989). Process and device for producing or renewing a horizontal marking on roads and horizontal marking produced in accordance with the process.
- [89] Pat. US 8183308 (publ. 2012). Road marking products with self-cleaning photocatalytic properties and with a renewable hyperhydrophilic surface.
- [90] Pat. US 8317911 (publ. 2012). Use of solvents derived from renewable resources, paints and coating including them, method for preparing them.
- [91] Пат. RU 2385337 (опубл. 2010). Краска дорожная разметочная.
- [92] Pat. US 9175171 (publ. 2015). Methacrylate resins for producing road markings.
- [93] Pat. US 9303183 (publ. 2016). Stabilized water-based latex emulsion using chelated metal oxides for fast drying paints.
- [94] Pat. US 6132132 (publ. 2000). Water-based road marking paint.
- [95] Pat. US 5947632 (publ. 1999). Method of drying a water-based road marking paint.
- [96] Pat. US 10066349 (publ. 2018). Highly visible colored pavement treatments.
- [97] Pat. US 10330833 (publ. 2019). Agglomerated retroreflective beads for pavement marking and methods for fabrication and use thereof.
- [98] Pat. US 6368660 (publ. 2002). Retroreflecting road marking system.
- [99] Pat. US 8702342 (publ. 2014). Multi-application apparatus, methods and surface markings.
- [100] Pat. US 7279528 (publ. 2007). Adhesive components and process for manufacture.
- [101] Pat. US 4875799 (publ. 1989). Traffic lane marking device.
- [102] Шакуров М. И., Харисов И. И., Гарипов Р. М. Изучение влияния наполнителей на свойства термопластичной дорожной разметки // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2010. № 9. С. 385–389.
- [103] Pat. US 7595365 (publ. 2009). Combinations of tackifier and polyalphaolefin oil.
- [104] Pat. US 5456546 (publ. 1995). Reflective bodies made of transparent material to be applied on traffic surfaces or traffic guiding surfaces.
- [105] Pat. US 10266704 (publ. 2019). Method for marking a transportation corridor.
- [106] Pat. US 10184048 (publ. 2019). Dispensing system for marking a transportation corridor.
- [107] Пат. RU 2415223 (опубл. 2011). Состав для дорожной разметки.
- [108] Pat. US 8207254 (publ. 2012). Use of a biopolymer-based binder for roads, road-related and civil engineering applications.
- [109] Пат. RU 2263127 (опубл. 2005). Термопластичная мастика для разметки автомобильных дорог и аэродромов с асфальтобетонным покрытием.
- [110] Пат. RU 2357991 (опубл. 2009). Акриловая лакокрасочная композиция.
- [111] Pat. US 10336922 (publ. 2019). Compositions containing ethylene polymers.
- [112] Pat. US 9145651 (publ. 2015). Durable, thick waterborne latex paint compositions for highway markings.
- [113] Pat. US 9732481 (publ. 2017). Preformed thermoplastic pavement marking and method utilizing large aggregate for improved long term skid resistance and reduced tire tracking.
- [114] Костова Н. З., Юмашев В. М. Разметка автомобильных дорог — самый эффективный способ повышения безопасности дорожного движения // Дороги России. 2005. № 5. С. 74–79.
- [115] Хацкин В. Л. Регулирование эксплуатационной долговечности термопластиков // Тр. Союздорнии. М.: Гос. дорож. науч.-исслед. ин-т ФГЦП «Союздорнии», 2005. Вып. 206. С. 113–116.
- [116] Pat. US 7906583 (publ. 2011). Radial block copolymers and adhesives based thereon with improved die-cutting performance.
- [117] Pat. US 9163368 (publ. 2015). Pavement marking arrangement.
-