

УДК 625.7.06/662.749.3

**В. И. БРАТЧУН<sup>а</sup>, Л. Д. КАРАТ<sup>б</sup>, М. К. ПАКТЕР<sup>а</sup>, Д. В. ГУЛЯК<sup>а</sup>, С. В. ЩЕРБАНЬ<sup>а</sup>, К. А. УРУТИН<sup>а</sup>**<sup>а</sup> Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, <sup>б</sup> ГП «УкрГосНИИпластмасс»

## **БИТУМОПОДОБНЫЕ ВЯЖУЩИЕ НА ОСНОВЕ КОКСОХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**

Определены технические характеристики битумоподобных вяжущих веществ, синтезированных из коксохимического сырья: каменноугольной смолы и каменноугольного дорожного дегтя марки Д-4. Показано, что на их основе могут быть получены аналоги вязких дорожных битумов марок БНД (по ДСТУ 4044-2001), кровельных и строительных битумов марок БНК и БН (по ДСТУ 4148-2003). Рассмотрены вопросы пластификации и антипластификации изученных синтетических аналогов битумов и их совмещения с нефтяным вязким дорожным битумом (окисленным).

**коксахимическое сырье, битумоподобные вяжущие, полимер-олигомерные продукты, вязкие дорожные битумы**

### **ВВЕДЕНИЕ**

Широко известно использование продуктов термического разложения твердых горючих ископаемых (каменноугольной и сланцевой смолы) для получения вяжущих веществ, прежде всего, для дорожного строительства [1, 2].

В работах [3, 5] показана перспективность получения дорожных органических вяжущих (ДОВ) с близкими к вязкому дорожному битуму (ДСТУ 4041-2001) показателями качества на основе маловязкого (МВС) коксохимического сырья. В этих работах использованы приемы окисления и модификации МВС первичными отходами полимерной промышленности.

В данной работе исследованы образцы полимер-олигомерных продуктов, полученные химическим синтезом на основе дегтя марки Д4 и каменноугольных смол (КУС) высокотемпературного коксования по технологии, разработанной в ГП «УкрГосНИИпластмасс» (в дальнейшем – аналоги битумов под маркой СП).

Определение пенетрации при 25 °С ( $P_{25}$ ) выполнено по ГОСТ 11501, температуры размягчения ( $T_p$ ) и хрупкости ( $T_{xp}$ ) по ГОСТ 11506 и ГОСТ 11507, растяжимости ( $D_{25}$ ) по ГОСТ 11505, эластичности ( $\mathcal{E}_{25}$ ) по ДСТУ Б В.2.7-135:2007 (п. 9.5) [6].

Результаты сведены в табл. 1 и 2. Как видно из табл. 1 и 2, из маловязкого дегтя Д 4 и КУС получены пластичные и упруго-пластичные образцы. В отличие от дегтя и каменноугольной смолы образцы обладают слабым запахом.

При этом образец СП-480 по показателям  $T_p$  и  $P_{25}$  соответствует нефтяному дорожному битуму марки БНД 40/60, СП-445 и СП-448 (по  $T_p$ ,  $P_{25}$ ,  $T_{xp}$ ) – БНД 90/130, а СП-449 – БНД 130/200 и приближается к модифицированному битуму марки БМП 130/200 – 47.

Более низкие значения растяжимости и отношения  $P_{25}/T_p$  битумоподобных образцов СП по сравнению с БНД свидетельствуют о существенных различиях в их химической и структурной организации, что позволяет рассчитывать на более высокий уровень структурно-механических свойств асфальтобетонов на этих вяжущих.

Характерно, что битумополимерные вяжущие, например индексов СП-480 и СП-448, характеризуются низкой температурой стеклования и широким интервалом пластичности (ИП):  $ИП_{СП-480} = 73^\circ$  и  $ИП_{СП-448} = 68^\circ$  (табл. 1). Найденные для них значения коэффициента стандартных свойств по формуле профессора В. А. Золотарева [6],  $K_{СТ} (СП - 460) = 0,46$  и  $K_{СТ} (СП - 448) = 0,54$  свидетельствуют о том, что синтезированные из коксохимического сырья органические вяжущие относятся к I

**Таблица 1** – Сравнительная характеристика вязких дорожных битумов (БНД по ДСТУ 4044-2001 и БМП по ДСТУ Б В.2.7-135:2007) и их синтетических аналогов

Наименование образцов	$T_p$ , °C	$P_{25}$ , дМм	$D_{25}$ , см	$\Xi_{25}$ , %	$T_{xp}^{*}$ , °C
<u>БНД 40/60</u>	51–57	40–60	н. м. 45	–	н. б. – 10
СП-480	57	42	19	–	–16
СП-443	54	31	30	9	–3
<u>БНД 90/130</u>	43–49	91–130	н. м. 65	–	н. б. – 15
СП-448	49	100	15	5	–19
СП-445	47	99	14	5	–5
<u>БМП 130/200–47</u>	н.м 47	131–200	н. м. 30	н.м. 50	н. б. – 20
СП-449	44	150	17	11	–21
<u>БНД 130/200</u>	39–45	131–200	н. м. 70	–	н. б. – 17
СП-455	39	116	42	–	–19

\*) Определения выполнены аспирантом кафедры «Автомобильные дороги и аэродромы» ДонНАСА Е. А. Ромасюком.

**Таблица 2** – Сравнительная характеристика строительных битумов (БН по ДСТУ 4148-2003) и их синтетических аналогов

Наименование образцов	$T_p$ , °C	$P_{25}$ , дМм	$D_{25}$ , см
<u>БН 90/10</u>	90–10	5–20	н.м. 1,0
СП-422	101	4	1,0
СП-420	91	7	2,3
СП-311	85	9	3,1
СП-431	78	12	4,5
<u>БН 70/30</u>	70–80	21–40	н.м. 3,0
СП-428	70	17	3,8
СП-456	68	18	3,0

структурно-реологическому типу (гель), для которого характерен коагуляционный каркас из конденсированных ароматических структур.

В пользу этого предположения свидетельствует значительно более высокий уровень ароматичности и плотности исходного сырья [1] и соответственно – СП, как это видно из табл. 3. В результате СП должны отличаться от битумов более высоким значением энергии когезии и коэффициента молекулярной упаковки [7].

**Таблица 3** – Сопоставление плотности битумов нефтяных дорожных и их синтетических аналогов (СП)

Битум и их групповые компоненты	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	СП и их исходные компоненты	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
БНД 130/200 ... БНД 40/60	1,015...1,040	СП-455 ... СП-480	1,22...1,17
Масла	0,91...0,93	Деготь	1,21...1,23
Смолы	1,06...1,08	КУС	1,15...1,19
Асфальтены	1,12	Каменноугольные	
		– масла	1,08...1,15
		– пеки	1,27...1,28

Из табл. 2 видно, что образцы СП-420 и СП-422 по показателям  $T_p$ ,  $P_{25}$ ,  $D_{25}$  соответствуют строительному битуму марки БН 90/10, а остальные – приближаются к этой марке и БН 70/30.

Если же учесть, что химическая природа СП, приведенных в табл. 1 и 2, сходна, то не представляет труда получить битум любой заданной марки БНД или БН (по вышеприведенным показателям) путем их компаундирования [8–10].

Данные табл. 1 и 2 свидетельствуют также о возможности синтеза аналогов нефтяных кровельных битумов марок БНК по ГОСТ 9548 [2, с. 147], хотя такая задача в работе не ставилась. Так, образец СП-443 достаточно близок по  $T_p$  и  $P_{25}$  к БНК 40/180.

В то же время определение стабильности битумоподобных вяжущих по ГОСТ 18180 (табл. 4) свидетельствует об интенсивном старении их.

**Таблица 4** – Изменение свойств образцов битумоподобных вяжущих после прогрева на воздухе в слое  $\delta = 4$  мм при 163 °С в течение 5 часов

Образец битумоподобного органического вяжущего индексов (табл. 1)	P <sub>25</sub> , дмм		Остаточная пенетрация, %		T <sub>p</sub> , °С		Изменение T <sub>p</sub> , ΔT <sub>p</sub> , °С	
	исход-ный	про-гретый	норма (не более)	фактиче-ское	исход-ный	про-гретый	норма (не более)	фактическое
СП-455	116	10	55	91,4	39	71,5	6	32,5
СП-449	150	34	50	77,3	44	74,5	7	30,5

Данные табл. 4 свидетельствуют о необходимости доработки технологии СП как в части рецептуры (подбор и реализация более термостойких связей [7]), так и в технологии производства («дозревание» или стабилизация СП [13]).

Нами рассмотрен также вариант регулирования T<sub>p</sub> и P<sub>25</sub> способом пластификации [8, 11].

Пластификацию СП осуществляли сплавлением с предполагаемым пластификатором при температуре выше T<sub>p</sub> при перемешивании. О совместимости компонентов при температуре сплавления судили по пробе на однородность согласно [6, с. 220]. Несовместимость после охлаждения обнаруживали по «выпотеванию» пластификатора: появление следов пластификатора на пробе сплава, вылитой на стеклянную пластинку, обнаруживали визуально и с помощью фильтровальной бумаги.

Результаты пластификации представлены в табл. 5 (неоднородные сплавы исключены). Как видно из табл. 5, дибутилфталат (ДБФ) при определенных концентрациях приводит к антипластификации СП-420: повышается T<sub>p</sub> при практически неизменной пенетрации (P<sub>25</sub>). Такой же эффект наблюдается при сплавлении СП-428 с жирными кислотами таллового масла (ЖКТМ). Эффект антипластификации известен и связан со структурированием системы [12]. Он характерен для полимерных систем.

**Таблица 5** – Пластификация синтетических вяжущих

Обозначение образца	Пластификатор и его расход (% к СП)	P <sub>25</sub> , дмм	T <sub>p</sub> , °С
СП-420	–	7	91
	Дибутилфталат		
	3,6	8	74
	10,0	8	108
	12,5	7	110
	15,6	43	48
	Глицерин		
	10	12	85
	ЖКТМ		
	11,5	11	88
СП-428	АМТ-300		
	7	21	75
	–	17	70
	ЖКТМ		
	12	13	77
	20	6	89
	АМТ-300		
	7	48	56

Это наблюдение в совокупности с отмеченным выше (табл. 1) переходом вязкотекучих дегтей в пластичные образцы СП позволяет заключить, что СП представляют собой олигомер-полимерные системы. Различия в проявлении эффекта антипластификации свидетельствуют о различном в содержании полимерной составляющей в СП.

Эффект пластификации (табл. 5) достигается при высоких расходах пластификаторов. Лучшие результаты позволяет получить ароматизированное масло – высокотемпературный теплоноситель АМТ-300.

Это ожидаемый результат, поскольку СП также являются ароматическими производными коксохимической природы.

По этой причине образцы СП плохо совмещаются с вязкими дорожными битумами. Так, образец СП-311 при сплавлении с 38 % БНД 60/90 расслоился на две фазы с  $T_{p1} = 72^\circ\text{C}$  и  $T_{p2} = 97^\circ\text{C}$ . Поскольку температуры размягчения исходных компонентов составляли для БНД 60/90  $T_p^B = 47^\circ\text{C}$  и для СП-311  $T_p^{CP} = 85^\circ\text{C}$ , полученный результат свидетельствует о частичной растворимости СП-311 в БНД 60/90 (об этом свидетельствует  $T_{p1} > T_p^B$ ) и о том, что растворенная часть СП-311 имеет более низкую молекулярную массу, чем оставшаяся, полимерная (об этом свидетельствует  $T_{p2} > T_p^{CP}$ ).

Данные табл. 6 подтверждают плохую совместимость СП с дорожным битумом. В то же время СП-420 действует на битум как селективная добавка, улучшающая пенетрацию при неизменной  $T_p$  (а следовательно, без повышения технологических температур).

Таблица 6 – Совмещение СП-420 с БНД 60/90

Исследуемый образец	$P_{25}$ , дмм	$T_p$ , $^\circ\text{C}$	Тест на совместимость
Битум БНД 60/90	62	48	–
Сплав битума с 4% СП-420 (в расчете на битум)	45	47	Совместимы
Сплав битума с 8,3% СП-420	61	46	Признаки расслоения

## ВЫВОДЫ

1. Маловязкое коксохимическое сырье (каменноугольные смолы, дегти, масла) может быть использовано для получения битумоподобных вяжущих – аналогов дорожных и строительных нефтяных битумов.

2. Технические характеристики синтезированных битумоподобных вяжущих ( $T_p$ ,  $P_{25}$ ,  $D_{25}$ ,  $T_{xp}$ ) могут направленно регулироваться в очень широких пределах как синтетическим путем, так и за счет компаундирования, пластификации и антипластификации.

3. Эти аналоги (СП) имеют олигомер-полимерную природу и структурную организацию, отличную от нефтяных битумов. Этот вопрос, как и глубокое исследование их структурно-механических свойств и повышения стойкости к старению, будет предметом последующих исследований (включая практическое использование).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів: підручник для студентів вищих навчальних закладів [Текст] / В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов ; під редакцією д. т. н. В. І. Братчуна. – Макіївка : ДонНАБА ; Харків : ХНАДУ, 2013. – 338 с. – ISBN 5-7763-0351-6.
2. Органические вяжущие для дорожного строительства [Текст] / С. К. Илиополов, И. В. Мардисова, Е. В. Углова, О. К. Безродный. Ростов-на-Дону : ДорТрансНИИ, РГСУ, 2003. – 428 с. – ISBN 5-88094-054-3.
3. Братчун, В. И. Модифицированные дегти и дегтебетоны повышенной долговечности [Текст] / В. И. Братчун, В. А. Золотарев. – Макеевка : ДонГАСА, 1998. – 256 с. – ISBN 966-7477-00-2.
4. Физико-химические принципы получения бетонов повышенной долговечности с использованием органических вяжущих [Текст] / В. И. Братчун, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов, Н. А. Столярова // Науковий вісник будівництва. – Харків : ХДТУБА – ХОТБ АБУ, 2010. – Вип. 59. – С. 118–126.
5. Перспективы получения дорожных органических вяжущих на основе твердых горючих ископаемых. I. Коксохимическое сырье [Текст] / М. К. Пактер, В. И. Братчун, В. Л. Беспалов [и др.] // Вісник ДонНАБА : 36. наук. праць. – Макіївка, 2010. – Вип. 2010-1(81) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 22–35.
6. Испытания дорожно-строительных материалов [Текст] : лабораторный практикум ; учебное пособие / В. А. Золотарев, В. И. Братчун, А. В. Космин [и др.] ; под ред. В. А. Золотарева, А. В. Космина. – Харьков : ХНАДУ, 2012. – 368 с. – ISBN 978-966-303-363-1.
7. Аскадский, А. А. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомномолекулярный уровень [Текст] / А. А. Аскадский, В. К. Кондращенко – М. : Новый мир, 1999. – 544 с. – ISSN 5-89176-077-0.
8. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров [Текст] / А. А. Тагер. – М. : Химия, 1978. – 544 с.
9. Практикум по дисциплине «Органические вяжущие вещества на основе маловязкого сырья» [Текст] : Для студ. специальности «Автомобильные дороги и аэродромы» [Текст] / Сост. М. К. Пактер, В. И. Братчун, В. Л. Беспалов. – Макеевка : ДонНАСА, 2011. – 50 с.
10. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров [Текст] / В. Н. Кулезнев. – М. : Химия, 1980. – 304 с.
11. Козлов, П. В. Физико-химические основы пластификации полимеров [Текст] / П. В. Козлов, С. П. Панков – М. : Химия, 1982. – 224 с.
12. Хозин, В. Г. Усиление эпоксидных полимеров [Текст] / В. Г. Хозин. – Казань : ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с. – ISBN 5-94259-143-1.

13. Апостолов С. А. Научные основы производства битумов / С. А. Апостолов. – Л. : Изд-во : Ленинградский университет, 1988. – 168 с. – ISBN 5-288-00090-5.

Получено 04.12.2014

В. І. БРАТЧУН <sup>a</sup>, Л. Д. КАРАТ <sup>b</sup>, М. К. ПАКТЕР <sup>a</sup>, Д. В. ГУЛЯК <sup>a</sup>, С. В. ЩЕРБАНЬ <sup>a</sup>,  
К. О. УРУТИН <sup>a</sup>

БІТУМОПОДІБНІ В'ЯЖУЧІ НА ОСНОВІ КОКСОХІМІЧНОЇ СИРОВИНИ

<sup>a</sup> Донбаська національна академія будівництва і архітектури,

<sup>b</sup> ДП «УкрДержНДІпластмас»

Визначені технічні характеристики бітумоподібних в'язучих речовин, синтезованих на основі коксохімічної сировини: кам'яновугільної смоли і кам'яновугільного дорожнього дьогтю марки Д-4. Показано, що на їх основі можуть бути отримані аналоги в'язких дорожніх бітумів марок БНД (за ДСТУ 4044-2001), покрівельних та будівельних бітумів марок БНК і БН (за ДСТУ 4148-2003). Розглянуті питання пластифікації і антипластифікації вивчених синтетичних аналогів бітумів і їх суміщення з нафтовим в'язким дорожнім бітумом (окисленням).

**коксохімічна сировина, бітумоподібні в'язучі, полімер-олігомерні продукти, в'язкі дорожні бітуми**

VALERY BRATCHUN <sup>a</sup>, LEONID KARAT<sup>b</sup>, MIXAIL PAKTER <sup>a</sup>, DENIS GULYAK <sup>a</sup>,  
SERGEY SHCHERBAN <sup>a</sup>, KONSTANTIN URUTIN <sup>a</sup>

BITUMEN BINDERS ON THE BASIS OF RAW COKE

<sup>a</sup> Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, <sup>b</sup> Ukrainian State Research Institute of Plastics

Defined specifications bitumen binders synthesized based on coke raw materials: coal tar and coal tar road mark D-4. It is shown that based on them can be obtained analogues of viscous road bitumen BND (DSTU 4044-2001), roofing and construction bitumen grades BNK and BN (DSTU 4148-2003). The questions and plasticizing antiplasticization studied synthetic analogues of bitumen and their alignment with the oil viscous road bitumen (oxidation) have been considered.

**raw coke, bituminous binders and the like, the polymer – oligomer products, viscous bitumen road**

**Братчун Валерій Іванович** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікованих органічних в'язучих і комплексного модифікування структури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини в компоненти композиційних матеріалів.

**Карат Леонід Дмитрович** – кандидат хімічних наук, технолог першої категорії ДП «УкрдержНДІпластмас» (Український державний науково-дослідний інститут пластичних мас). Наукові інтереси: хімія і технологія поліконденсаційних полімерів.

**Пактер Михайло Костянтинович** – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікованих органічних в'язучих і комплексного модифікування структури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини в компоненти композиційних матеріалів.

**Гуляк Денис Вячеславович** – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: здобуття технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежесткого дорожнього одягу на основі модифікування органічних в'язучих.

**Щербань Сергій Володимирович** – студент Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини в компоненти композиційних матеріалів.

**Урутин Константин Олександрович** – студент Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини в компоненти композиційних матеріалів.

**Братчун Валерий Иванович** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: физико-химическая механика технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицированных органических вяжущих и комплексного модифицирования структуры бетонов; разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Карат Леонид Дмитриевич** – кандидат химических наук, технолог первой категории ГП «УкргосНИИпластмасс» (Украинский государственный научно-исследовательский институт пластических масс). Научные интересы: химия и технология поликонденсационных полимеров.

**Пактер Михаил Константинович** – кандидат технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: физико-химическая механика технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицированных органических вяжущих и комплексного модифицирования структуры бетонов; разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Гуляк Денис Вячеславович** – кандидат технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: получение технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих.

**Щербань Сергей Владимирович** – студент Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Урутин Константин Александрович** – студент Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Bratchun Valery** – DSc (Eng.), Professor, Head of the Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building of structural layers of non-rigid road coats on the basis of modification of organic astringent and complex microstructure modification of concretes; elaboration of effective technologies of processing of technogenous raw material in to the components of compositional materials.

**Karat Leonid** – PhD (Chemistry), technologist engineer of the first category of Ukrainian State Research Institute of Plastics. Scientific interests: chemistry and technology of polycondensation polymers.

**Pakter Mixail** – PhD (Eng.), Associate Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building of structural layers of non-rigid road coats on the basis of modification of organic astringent and complex microstructure modification of concretes; elaboration of effective technologies of processing of technogenous raw material in to the components of compositional materials.

**Gulyak Denis** – PhD (Eng.), Associate Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: receipts of technological and lasting travelling concretes for building of structural layers of non-rigid travelling clothes on the basis of retrofitting of organic astringent.

**Shcherban Sergey** – student, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of effective technologies for processing man-made materials in the components of the composite materials.

**Urutin Konstantin** – student, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of effective technologies for processing man-made materials in the components of the composite materials.