

УДК 666.9.01

**М. К. ПАКТЕР^а, Л. Д. КАРАТ^б, В. И. БРАТЧУН^а, А. А. СТУКАЛОВ^а, Р. В. ПАРАЩЕВИН^а,
Д. Н. ГОНЧАРОВ^а**^а Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, ^б УкрГосНИИпластмасс**СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ КАК РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ
ПОЛИМЕР-ОЛИГОМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ**

Рассмотрены синтетические битумоподобные вяжущие вещества на основе коксохимического сырья с позиции их отношения к повышенной температуре в присутствии кислорода воздуха. Показано, что в отличие от каменноугольных дегтей (представляющих растворы каменноугольного пека в высококипящих каменноугольных маслах) синтетические вяжущие являются реакционноспособными полимер-олигомерными системами. Исходя из этих представлений, рекомендованы области их применения, в частности в дорожном строительстве. Показано, что синтетические вяжущие могут быть использованы взамен дорожных битумов в эмульсионных технологиях. В этом случае они будут иметь преимущества перед традиционными дорожными битумами, являясь прекурсорами анионных ПАВ. По этой же причине перспективно их использование в качестве адгезивов для геосинтетических материалов в дорожном строительстве.

синтетические битумоподобные вяжущие вещества, термоокислительная стабильность, реакционноспособные полимер-олигомерные системы, дорожное строительство, эмульсионные технологии

В работе [1] приведены технические характеристики битумоподобных вяжущих (условное обозначение СП), полученных химической модификацией каменноугольной смолы и каменноугольного дорожного дегтя. Показано, что таким способом могут быть получены синтетические аналоги вязких дорожных битумов (БНД по ДСТУ 4044-2001 и битумов, модифицированных полимерами, БМП по ДСТУ Б В.2.7-135:2007) и строительных битумов (БН по ДСТУ 4148-2003).

Приближаясь по своим малакометрическим характеристикам к БНД и БН, эти синтетические аналоги (СП) не выдерживают испытания по п. 4. технических требований ДСТУ 4044 (изменение свойств после прогрева). Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что потеря массы для образцов СП на порядок выше, чем для БНД, но существенно ниже, чем для исходного дегтя.

В данной работе рассматриваются причины термической нестабильности битумоподобных вяжущих и области их использования в связи с этим.

В табл. 2 приведено сопоставление технических характеристик наиболее структурированного (вязкого) дегтя Д-6 и образцов СП.

Как видно из табл. 2, деготь Д-6 значительно уступает по термостабильности образцам СП. Это однозначно свидетельствует об эффективности химической модификации дегтя. Действительно, в СП содержатся лишь следы фракции, выкипающей до 300 °С, тогда как в Д-6 ее содержание превышает 30 %.

Удаление летучих масел из Д-6 при 183 °С приводит к образованию хрупкого пекоподобного остатка, тогда как после прогрева СП в тех же условиях образуется частично сшитый полимер (T_p и P_{25} этого полимера близки к показателям строительных и кровельных битумов).

Еще интересней сопоставление термического поведения Д-6 и СП при прогреве в слое $\delta = 1$ мм при 110 °С / 4 часа. Как следует из табл. 2, образцы СП на порядок более устойчивы (по потере массы), чем Д-6. Изменение ΔT_p составляет 1,0...3,5 °С.

Эти данные позволяют сделать заключение о том, что изменение свойств битумоподобных вяжущих при повышенной температуре (110 и 185 °С) связано не с испарением летучих компонентов, а с

© М. К. Пактер, Л. Д. Карат, В. И. Братчун, А. А. Стукалов, Р. В. Паращевин, Д. Н. Гончаров, 2016

Таблица 1 – Изменение свойств образцов битумоподобных вяжущих (СП) после прогрева на воздухе в слое толщиной $\delta = 4$ мм при 163 °С в течение 5 часов по ДСТУ 4044-2001

Показатели	Технические требования ДСТУ 4044	Образцы битумоподобных вяжущих	
		СП-455	СП-449
1. Изменение массы образца после прогрева, %	не более 0,8...1,2	9,1	7,9
2. Пенетрация, P_{25} , дмм			
исходная	–	116	150
после прогрева (остаточная)	–	10	34
3. Остаточная пенетрация, % от исходной	не менее 60...50	5,6	22,7
4. Температура размягчения, T_p , °С			
исходная	–	39,0	44,0
после прогрева	–	71,5	74,5
5. Изменение T_p , °С	не более 6,0...7,0	32,5	30,5

Таблица 2 – Сравнительные характеристики дегтя (Д-6) и битумоподобных вяжущих (СП)*

Показатели	Д-6**	СП-449	СП-455
Потеря массы, %			
(1) в слое 1 мм при 110 °С/4 ч	19,1 [2]	0,5	0,5
(2) в слое 4 мм при 163 °С/5 ч	28,9	7,9	9,1
T_p , °С			
исх.	18–33 [2]	39,0	44,0
после прогрева (1)	40 [2]	42,5	45,0
после прогрева (2)	67	71,5	74,5
P_{25} , дмм			
исх.	270–300 [2]	150,0	116,0
после прогрева (1)	–	130,0	103,0
после прогрева (2)	5	34	10
Плотность (25°С) исх.	1,24–1,26 [2]	1,19 [1]	1,22 [1]
Массовая доля веществ, не растворимых в толуоле, %	– / н.б. 20 [2]	25	30
Массовая доля фракций, %, перегоняемых до температуры, °С:			
170	– / 1,5 [2]	отс.	отс.
270	– / 10 [2]	отс.	отс.
300	– / 20 [2]	0,5	0,5
T_p остатка после отбора фракций до 300 °С, не более	– / 70 [2]	39	44
ГСХ			
α -фракция	19,2–20,0 [2]	–	–
β -фракция	8,9–10,3 [2]	–	–
γ -фракция	71,9–69,0 [2]	–	–

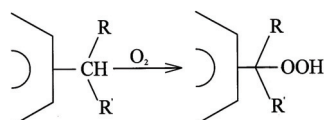
Примечание:

* в квадратных скобках указан литературный источник.

** в знаменателе указаны требования по нормативной документации.

термополимеризацией и термоокислительной деструкцией, которые при низких температурах (< 100 °С) протекают в незначительной степени.

Такой вывод находится в полном согласии с особенностью химического строения продуктов СП – наличием в их составе алкилзамещенных производных, которые при повышенных температурах в результате автоокисления образуют гидроперекиси по реакционноспособным третичным α -углеродным атомам, что снижает стойкость к термоокислительной деструкции из-за фрагментации алкильных цепей перекисных соединений с образованием функционализированных продуктов распада с меньшей молекулярной массой (1).



[11, 12]

Изложенные выше соображения позволяют наметить рациональные области применения битумоподобных вяжущих (СП), в которых не требуется длительное использование температур выше 100:

1. Использование СП взамен традиционных дегтей и дегтеполимерных вяжущих [5, 6].

2. Использование СП в качестве полимерных модификаторов каменноугольных дорожных дегтей [5].

3. Использование СП взамен дорожных битумов в эмульсионных технологиях [2]: уход за свежеложенным цементобетоном и цементогрунтом; подгрунтовка; укрепление поверхности откосов земляного полотна; приготовление черного щебня и щебеночных пористых смесей из карбонатных пород; приготовление эмульсионно-минеральных плотных смесей, в том числе – грунтовых; закрепление подвижных песков; укрепление грунтов верхней части земляного полотна; формирование слоев дорожных одежд методом пропитки.

В то же время СП не следует использовать для поверхностной обработки дорожного покрытия, учитывая их вероятную склонность к фотоокислительной деструкции.

Использование СП в эмульсионных технологиях имеет преимущество перед традиционными битумами (БНД), так как СП по своей химической природе являются прекурсорами анионных ПАВ.

Их поверхностная активность обусловлена наличием карбоксильных групп и может направлено регулироваться (наряду с малакометрическими характеристиками [1]).

4. Использование СП взамен дорожных битумов в эмульсионных гидроизоляционных мастиках [7] и влажных органоминеральных смесях [8].

5. Использование СП в качестве строительных и кровельных битумов, как это уже отмечалось ранее [1].

В тех случаях, когда требуется дополнительная защита поверхности СП от фотоокислительных процессов, можно использовать введение обычного нефтяного битума или минеральных масел, которые будут диффундировать на поверхность СП и защищать ее [1].

При этом поверхностная активность СП (см. выше) обеспечит более высокие их адгезионные свойства по сравнению с традиционными нефтяными битумами [9]. А это, в свою очередь, обеспечит повышение механических характеристик, водостойкости и морозостойкости асфальтобетона [2, 4].

С другой стороны, более высокая вязкость СП (П25, Тр) по сравнению с традиционными дегтями (и даже дегтеполимерными вяжущими) обеспечит улучшение качества дегтебетона [2, с. 246, 255, 263]: повышение механических характеристик (прочность при сжатии, сдвиге, изгибе), водостойкости и морозостойкости.

Есть дополнительный серьезный резерв повышения механических и эксплуатационных свойств асфальтобетонов на битумоподобных вяжущих, связанный с наличием в составе СП карбоксильных групп (см. выше). Это позволяет рассматривать СП не только как олигомер-полимерную [1], но и как реакционноспособную систему. Так, введение в СП эпоксидных олигомеров (или отходов их производства) позволит осуществить регулируемую химическую модификацию СП с целью заданного изменения свойств асфальтополимербетона.

6. Отметим еще две области возможного использования битумоподобных вяжущих (СП), которые базируются на их плохом совмещении с нефтяными битумами [1] и полярностью, о чем сказано выше:

а) создание защитных прослоек между слоями дорожного покрытия с целью предотвращения сульфидных реакций (подробнее об этих процессах [10]).

б) использование СП в качестве адгезива для геосинтетических материалов, которые все шире используются в дорожном строительстве [13, 14].

ВЫВОДЫ

1. Синтетические битумоподобные вяжущие на основе коксохимического сырья являются реакционноспособными олигомер-полимерными системами.

2. Они могут быть использованы взамен нефтяных дорожных, строительных и кровельных битумов со следующими ограничениями: не допускается длительное воздействие температур выше 100 °С и прямое воздействие солнечной радиации.

3. Битумоподобные вяжущие имеют преимущество перед нефтяными битумами при их использовании в эмульсионных технологиях и для химической модификации (в частности, эпоксидными олигомерами).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Битумоподобные вяжущие на основе коксохимического сырья [Текст] / В. И. Братчун, Л. Д. Карат, М. К. Пактер [и др.] // Вісник Донбаської нац. академії будівництва і архітектури : зб. наук. праць / МОН України ; ДонНАБА. – Макіївка, 2015. – Вип. 2015-1(111) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 21–26.
2. 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 ред. д. т. н. В. І. Братчуна. – Донецьк : Вид-во «Ноулідж» (Донецьке відділення), 2013. – 338 с. – ISBN 5-7763-0351-6.
3. 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 Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – Макіївка, 2010. – Вип. 2010-1(81) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 22–34.
4. Органические вяжущие для дорожного строительства [Текст] / С. К. Илиополов, Е. В. Углова, О. К. Безродный. – Ростов-нв-Дону : ДорТрансНИИ, РГСУ, 2003. – 428 с.
5. Братчун, В. И. Дорожный дегтеполимербетон [Текст] / В. І. Братчун, В. А. Золотарев, А. Н. Бачурин. – Киев : Вища школа, 1987. – 107 с.
6. Братчун, В. И. Вяжущие материалы в производстве строительных конструкций [Текст] : учебное пособие / В. И. Братчун, В. А. Лысенко. – К. : Вища шк., 1989. – 112 с.
7. Конов, Н. С. О физических и механических свойствах затвердевшей битумополимерсерной эмульсионной мастики [Текст] / Н. С. Коннов // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – Макіївка, 2010. – Вип. 2010-1(81) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 3–10.
8. Оксак, С. В. Влияние содержания воды на свойства бетонов из влажных органоминеральных смесей [Текст] / С. В. Оксак // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – Макіївка, 2010. – Вип. 2010-1(81) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 95–97.
9. Золотарев, В. А. Особенности влияния содержания полимера типа СБС и ПАВ на адгезионные свойства битумов [Текст] / В. А. Золотарев, С. В. Кудрявцева-Вальдесс // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – Макіївка, 2010. – Вип. 2010-1(81) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 42–47.
10. Пактер, М. К. Особенности изменения группового состава битума при эксплуатационном старении дорожного покрытия [Текст] / М. К. Пактер // Покращення конструктивних, технологічних та експлуатаційних показників автомобільних доріг і штучних споруд на них у дослідженнях студентів і молодих науковців : Матеріали міжнародної наук.-практ. конф. / Під ред. М-во освіти і науки України, Харківський національний автомобільно-дорожній університет. – Харків : ХНАДУ, 2014. – С. 273–278.
11. Рахимов, А. И. Химия и технология органических перекисных соединений [Текст] / А. И. Рахимов. – М. : Химия, 1979. – 392 с.
12. Нонхибел, Д. Химия свободных радикалов [Текст] / Д. Нонхибел, Дис. Уолтон. – М. : Мир, 1977. – 606 с.
13. Гамеляк, І. П. Критерії вибору армуючих синтетичних матеріалів при посиленні асфальтобетонного покриття [Текст] / І. П. Гамеляк, В. В. Кострицький, В. Ю. Маналатьєв // Автомобільні дороги і дорожнє будівництво. – 2008. – Вип. 75. – С. 157–166.
14. ГБН В.2.3-37641918-544:2014. Застосування геосинтетичних матеріалів у дорожніх конструкціях. Основні вимоги [Текст] / Міністерство інфраструктури України. – Київ : [б. и.], 2014. – 143 с

Получено 04.12.2015

М. К. ПАКТЕР^а, Л. Д. КАРАТ^б, В. І. БРАТЧУН^а, О. А. СТУКАЛОВ^а,
Р. В. ПАРАЩЕВІН^а, Д. Н. ГОНЧАРОВ^а

СИНТЕТИЧНІ В'ЯЖУЧІ ЯК РЕАКЦІЙНОЗДАТНІ ПОЛІМЕР-ОЛІГОМЕРНІ СИСТЕМИ

^а Донбаська національна академія будівництва і архітектури,

^б ДП «УкрдержНДІпластмас»

Розглянуто синтетичні бітумноподібні в'язучі речовини на основі коксохімічної сировини з позиції їх відношення до підвищеної температури у присутності кисню повітря. Показано, що на відміну від кам'яновугільних дьогтів (являють собою розчини кам'яновугільного пеку у висококиплячих кам'яновугільних маслах) синтетичні в'язучі є реакційноздатними полімер-олігомерними системами. Виходячи з цих уявлень, рекомендовані області їх застосування, зокрема в дорожньому будівництві. Показано, що синтетичні в'язучі можуть бути використані замість дорожніх бітумів в емульсійних технологіях. У цьому випадку вони будуть мати переваги перед традиційними дорожніми бітумами, будучи прекурсорами аніонних ПАР. З цієї ж причини перспективне їх використання як адгезивів для геосинтетичних матеріалів в дорожньому будівництві.

синтетичні бітумноподібні в'язучі речовини, термоокислювальна стабільність, реакційноздатні полімер-олігомерні системи, дорожнє будівництво, емульсійні технології

MIXAIL PAKTER^a, LEONID KARAT^b, VALERY BRATCHUN^a,
ALEKSANDR STUKALOV^a, ROMAN PARASCHEVIN^a, DMITRIY GONCHAROV^a
SYNTHETIC KNITTING AS A REACTIVE POLYMER-OLIGOMERIC SYSTEM

^a Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, ^b Ukrainian State
Research Institute of Plastics

We consider these synthetic bitumen binders on the basis of raw material coke in terms of their relationship to the elevated temperature in the presence of oxygen. It is shown that unlike coal tar (tar pitch are solutions in high-boiling coal tar oils), synthetic binders are oligomeric reactive polymer systems. Based on these ideas, we recommended in application, in particular in the road construction. It is shown that synthetic binders can be used instead of a road bitumen emulsion technology. In this case, they will have the advantage over the traditional road bitumen, as a precursor of the anionic surfactant. For the same reason perspective their use as adhesives for geosynthetics in road construction.

bitumen synthetic binders, thermal stability, reactive polymer-oligomeric systems, road construction, emulsion technology

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.

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.

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.

Стукалов Олександр Анатолійович – асистент кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: здобуття технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорсткого дорожнього одягу на основі модифікування органічних в'язучих.

Паращевин Роман Валерійович – магістрант кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: використання техногенної сировини в дорожньому будівництві.

Гончаров Дмитро Миколайович – магістрант кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: використання техногенної сировини в дорожньому будівництві.

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.

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

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.

Стукалов Александр Анатольевич – ассистент 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.

Парашевин Роман Валерьевич – магистрант кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: использование техногенного сырья в дорожном строительстве.

Гончаров Дмитрий Николаевич – магистрант кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: использование техногенного сырья в дорожном строительстве.

Pakter Mixail – Ph.D. (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.

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

Bratchun Valery – D.Sc. (Eng.), Professor, the 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.

Stukalov Aleksandr – Assistant, 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.

Paraschevin Roman – graduate student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: using of technogenic raw materials in road building.

Goncharov Dmitriy – graduate student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: using of technogenic raw materials in road building.