

УДК 625.046: 359.4

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ХОЛОДНОГО ДОРОЖНОГО ДЕГТЕБЕТОНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ

Н.Н. Кумейко

Автомобильно-дорожный институт ГВУЗ «ДонНТУ»

У статті сформульовані теоретичні принципи формування структури холодного дьогтебетону, модифікованого активним дисперсним наповнювачем та отверджувачем.

Применение холодных органоминеральных смесей в качестве исходного типа дорожных покрытий обосновывается рядом положительных качеств и преимуществ этого дорожно-строительного материала. Среди них: низкая энергоемкость процессов производства; высокие транспортно-эксплуатационные качества; тенденция к нарастанию прочности за счет сгущения вяжущих; меньшая подверженность температурным воздействиям и значительно меньшая трещиноватость; меньший расход вяжущего по сравнению с другими типами покрытий за счет лучшего обволакивания вяжущими минеральных материалов; возможность выпуска в любое время года; возможность хранения смесей в течение длительного срока (до года) без ухудшения физико-механических свойств. Смесь длительное время сохраняет рыхлость, что позволяет работать круглый год и транспортировать ее в любую погоду практически на любые расстояния, а также исправлять технологический брак как после приготовления в штабеле, так и в процессе укладки. Однако холодные дорожные смеси характеризуются низкими показателями водо- и морозостойкости, особенно в первоначальный период, и вследствие этого меньшей долговечностью по сравнению с покрытиями из горячих смесей, а также длительными сроками формирования структуры покрытий (от 30 до 180 суток). Формирование структуры холодных дорожных смесей, в частности дегтебетона, в покрытии связано, в основном, с испарением растворителя из разжиженного или легких фракций из маловязкого дегтя. В уплотненном покрытии испарение затруднено, что сказывается на времени формирования структуры[1,2]. В связи с этим стоит задача регулирования скорости структурообразования холодного дегтебетона и обеспечения ему заданных показателей качества.

Известно, что свойства дорожного бетона определяются, прежде всего, качеством органического вяжущего и процессами взаимодействия на поверхности раздела фаз органическое вяжущее – минеральный материал, так как взаимодействие между отдельными минеральными частицами асфальто- и дегтебетона осуществляется посредством свободного или структурированного пленочного органического вяжущего. Одной из основных причин, приводящих к преждевременному разрушению дорожного покрытия, является старение органического вяжущего, проявляющиеся в увеличении вязкости и снижении деформативной способности бетона. Каменноугольные вяжущие стареют интенсивнее, чем битумы. Это объясняется большим содержанием в нем легкоиспаряющихся углеводородов с низкой молекулярной массой и веществ, склонных к поликонденсации при нагревании. Высокие температуры, которым подвергается органическое вяжущее при приготовлении смеси, а также действие солнечного света, кислорода воздуха и других погодно-климатических факторов вызывают необратимые изменения химического состава и структуры вяжущего материала. Доказано, что легколетучие компоненты дегтей и битумов постепенно испаряются из дорожного покрытия, что приводит к увеличению соотношения среда-фаза и, следовательно, увеличению вязкости. В результате химических превращений в процессе старения происходит образование высокомолекулярных, более конденсированных соединений. С ростом числа конденсированных соединений образуется жесткий пространственный каркас, который в последующем разрушается под действием приложенной механической нагрузки в сочетании с погодно-климатическими факторами. Поэтому, каменноугольные дорожные дегти необходимо модифицировать, прежде всего, добавками снижающими температурную чувствительность, повышающими адгезионно-когезионные свойства, обеспечивающими эластические свойства и стойкость органического вяжущего против старения[3]. В данной работе предлагается комплексная добавка, состоящая из полимера (полиизоцианата), и активного дисперсного наполнителя (кубовые остатки дистилляции фталевого ангидрида).

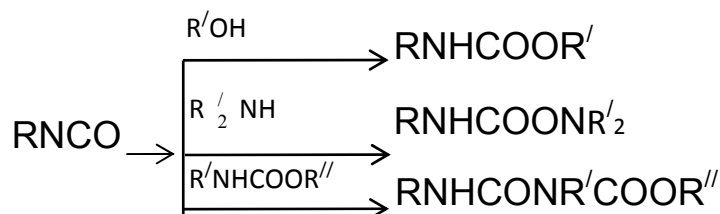
Кубовые остатки дистилляции фталевого ангидрида (ОДА)

Авдеевского коксохимического завода образуются при термической обработке и дистилляции фталевого ангидрида. Кубовый остаток – смола с примесью от 40 до 60 % фталевого ангидрида $C_8H_4O_3$. Кроме того, в ОДА содержится фталевая кислота $HOOC-C_6H_4-COOH$, минеральные вещества ($CaCO_3$, сульфаты) от 1 до 7% и зола до 3%

[1]. ОДА измельчали и просеивали сквозь сито № 0,071; физические показатели качества молотого ОДА: плотность 1527 кг/м³; зольность – 7,8 %; содержание углерода СС = 62,2%; содержание водорода НС – 3,1%; содержание гидроксильных групп ОН – 2,4мг-экв/г; содержание карбоксильных групп СООН -1,14мг-экв/г; коэффициент формы частичек угля 0,8-1,0; удельная поверхность на границе распределения фаз «твердое вещество – воздух» 490 м²/кг;

Полиизоцианат (ПИЦ) полимер.(R – N = C = O)_n, группа – NCO имеет линейную структуру; длина N = C связи равна 0,119 нм (1,19 Å), C = O – связи – 0,118 нм (1,18 Å), угол между группами R – и NCO – может изменяться от 120⁰ до 130⁰ в зависимости от природы изоцианата. Изоцианатная группа в ИК – спектре – в области 2250-2270 см⁻¹. Изоцианат имеет большие дипольные моменты, существенный вклад в который вносит NCO – группа; 4, 4', 4'' - трифенилметтриизоцианат, который использовался в данной работе имеет температуру замерзания 91⁰С, показатель преломления n_д²⁰ = 1,6150⁰[3].

Наиболее типичны для изоцианатов реакции нуклеофильного присоединения с участием кислород- и азотсодержащих веществ (в том числе и полимерных соединений, содержащих соответствующие концевые группы)



Каменноугольный деготь вязкостью C₃₀¹⁰ = 15с (содержимое: фенолов – 2,5%; нафталина – 1%; фракционный состав: отгоняется к температуре 180⁰С – 1,8 %, до 280⁰С – 14%, до 300⁰С – 24 %; температура размягчения остатка после отбора фракций до 300⁰С – 36⁰С; потери после четырех часов прогрева при 110⁰С в пласте 1·10⁻³г – 18,26 %)[4].

Экспериментальные данные, полученные для всех изучаемых дегтей, свидетельствуют об отсутствии у дегтя развитого пространственного структурного каркаса, образованного альфа- и бета-фракциями. Следовательно, вязкостные свойства каменноугольных вяжущих определяются, в первую очередь, свойствами дисперсионной среды[3]. Дисперсионная среда дегтей (γ

фракция) является многокомпонентной смесью ароматических и гетероциклических соединений нейтрального (антрацен и флантрин $C_{14}H_{10}$, нафталин $C_{10}H_8$, флуорантен $C_{16}H_{10}$ и др.), основного (производные пиридина C_6H_5N , хинолина C_9H_7N , ароматическими аминами, серосодержащими соединениями) и кислого (низко- и высококипящие фенолы: фенол C_6H_5OH , крезолы – *o* *p* *m*- $C_6H_4(CH_3)OH$, ксилолы $C_6H_3(CH_3) \cdot (CH_3)OH$, нафтолы $C_{10}H_7OH$, бензойная кислота – $C_7H_6O_2$ и др) характера.

При оптимальном количестве полимера в каменноугольных дегтях с оптимально-структурированной альфа- и бета-фракциями дисперсионной средой вяжущего, при оптимальных температурно-временных режимах совмещения полимера и дегтей должна сформироваться пространственная сетка полимера, прочность которой будет определяться прочностью связей в узлах сетки даже при повышенных температурах и числом узлов, а эластичность – гибкостью цепей между ними (при низких температурах) [3].

На начальном этапе совмещения полиизоцианата и каменноугольных вяжущих частицы полимера набухают, при этом низкомолекулярные компоненты дегтя проникают в поры и капилляры полимера, изменяя размеры его частиц. После этого под давлением набухания частицы полимера распадаются на глобулярные образования. Глобулы полимера разворачиваясь, переходят в линейные образования, в результате взаимодействия полярных веществ каменноугольного дегтя с диполями NCO полиизоцианата. Кроме этого, увеличивается вероятность контактов полимер-полимер, что и обеспечивает образование термофлуктуационной пространственной сетки в органическом вяжущем. Однако в маловязком дегте число контактов в термофлуктуационной сетке будет невелико из-за теплового движения низкомолекулярных компонентов гамма-фракции, которое превалирует над прочностью контактов в узлах макромолекулярной сетки. В этом случае объем дегтеполимерного вяжущего не будет пронизан пространственной сеткой, а будут ее локализованные фрагменты. Такое вяжущее следует упрочнять лиофильными наполнителями. В нашей работе использовали кубовые остатки дистилляции фталевого ангидрида (ОДА). Введение активного дисперсного наполнителя при определенных концентрациях должно способствовать образованию коагуляционной структуры в дегтеполимерном вяжущем из частиц активного дисперсного наполнителя (ОДА), взаимодействующих между собой через прослойки дисперсионной среды, представленной концентрированным раствором ПИЦ в гамма-фракции дегтя. Наличие

в ОДА функциональных групп (гидроксильные, карбоксильные) будет способствовать образованию дополнительных связей между наполнителем и полимером. Упрочнение структуры дегтевяжущего частицами активного дисперсного наполнителя приведет к смещению температуры перехода вяжущего в вязко-текучее состояние в область более высоких положительных температур за счет увеличения общей структурированности системы, а температура перехода в упруго-хрупкое состояние сместится в область более низких температур за счет пластифицирующего действия ПИЦ. Следовательно, многокомпонентное каменноугольное вяжущее будет характеризоваться более широким интервалом пластичности. В связи с тем, что макромолекулы и надмолекулярные комплексы полимеров, а также дисперсные частицы активных наполнителей сорбируют большую часть легких углеводородов дисперсионной среды каменноугольных вяжущих, то модифицированные дегти будут иметь меньшую склонность к старению из-за уменьшения испарения ароматических соединений, избирательной диффузии легких компонентов в минеральные зерна. Дегтеполимерные вяжущие будут иметь более развитые адсорбционно-сольватные слои на поверхности каменных материалов по сравнению с традиционными дегтями (ГОСТ 4641-80) Вследствие этого модифицированные дегтебетоны будут характеризоваться более широкими температурными интервалами уплотнения и меньшей энергоемкостью уплотнения смесей. Повышенная уплотняемость дегтеполимербетонных смесей должна привести к повышению количества замкнутых пор в единице объема, а это повышает водонепроницаемость смесей. Меньшее количество открытых пор способствует меньшему доступу кислорода к вяжущему, что обусловит меньшее старение дегтеполимербетона.

Выводы

Получение многокомпонентного каменноугольного вяжущего введением в деготь полимера и активного дисперсного наполнителя позволяет получить вяжущее с широким интервалом пластичности и улучшенными физико-механическими свойствами.

Библиографический список

1. Козлова Е.Н. Холодный асфальтобетон. – М.:Автотрансиздат, 1958.- 121 с.
2. Дорожный асфальтобетон /Л.Б. Гезенцевей, Н.В. Горельшев, А.М. Богуславский, И.В. Королев/ Под ред. Л.Б. Гезенцевя. – М.: Транспорт, 1976. – 224 с.

3. Братчун В.И., Золотарев В.А. Модифицированные дегти и дегтебетоны повышенной долговечности. – Макеевка.: МОН Украины, ДонГАСА, 1998. – 226 с.
4. Каргин В.А., Акутин М.С., Вонский Е.В. и др. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, т 1, 1972. – 1224 с.