

АВТОМОБІЛЬНІ ДОРОГИ ТА СПОРУДИ

УДК 691.16: 662

Гончаренко В.В., к.т.н., Ромасюк Е.А

Автомобильно-дорожный институт ГВУЗ «ДонНТУ», г.Горловка

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ РАСШИРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ИНТЕРВАЛА ПЛАСТИЧНОСТИ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

На основании теоретических и экспериментальных исследований была доказана возможность расширения температурного интервала пластичности каменноугольных дорожных дегтей путем одновременного воздействия на дисперсионную среду полимерами и на дисперсную фазу активными дисперсными наполнителями. При этом интервал пластичности увеличивается с 40 °С до 60 °.

Постановка проблемы

Известно, что по ряду показателей (теплоустойчивость, реологические свойства, стабильность при атмосферном воздействии) каменноугольные дорожные дегти значительно уступают дорожным битумам. Интервал пластичности каменноугольных вяжущих не превышает 40 °С, в это же время у битумов интервал пластичности колеблется от 55 °С до 90 °С. Каменноугольные дегти обладают высокими температурами перехода в упруго-хрупкое состояние и низкими температурами текучести, неудовлетворительными адгезионно-когезионными свойствами, а также склонны к интенсивному старению. Все это ограничивает область их применения в дорожном строительстве. В то же время, следует отметить, что этот материал широко применяется для строительства покрытий и конструктивных слоев дорожных одежд в Англии, США, Франции и странах СНГ.

Улучшение свойств каменноугольных вяжущих в направлении расширения интервала пластичности возможно регулированием структуры органических вяжущих одновременным воздействием на дисперсную фазу активными дисперсными наполнителями и дисперсионную среду полимерами. Это позволяет улучшить их адгезионно-когезионные свойства, снизить температурную чувствительность, повысить эластичность и замедлить процессы старения в вяжущем [1, 2].

Интервал пластичности органических вяжущих зависит от молекулярной массы входящих в него компонентов и образованными ними надмолекулярными структурами [1 — 2]. Молекулярно-массовое распределение и структура молекул определяют физико-механические, реологические, усталостные свойства, интервал температур, в котором вяжущее обеспечивает надежную работу покрытия.

Цель работы

Теоретическое и экспериментальное обоснование получения многокомпонентного каменноугольного вяжущего с широким интервалом пластичности установлением закономерностей формирования в нем комплексно-сопряженной микроструктуры, представленной коагуляционным каркасом из частиц коллоидно-диспергированного активного дисперсного наполнителя в концентрированном растворе поливинилхлорида в гамма-фракции дегтя.

Анализ выполненных исследований

Рассмотрев структуру, групповой состав и их влияние на реологические свойства органических вяжущих и модифицированных систем на их основе, можно сделать вывод о том,

что широким интервалом пластичности обладают системы с непрерывным спектром молекулярно-массового распределения компонентов в вяжущем, характеризующемся наличием термофлуктуационной пространственной полимерной сетки и коагуляционного каркаса, образованного частицами дисперсной фазы и активного дисперсного наполнителя. Чем шире интервал между максимальным и минимальным значениями молекулярных масс компонентов органического вяжущего и более непрерывный спектр их распределения, тем шире интервал пластичности [2, 4, 5].

При использовании в качестве модификаторов органических вяжущих материалов полимеров, предполагается, что такие ценные качества, как прочность, теплостойкость, пластичность, способность к упругим и высокоэластическим деформациям при низких температурах в определенной мере передадутся вяжущему материалу.

Основываясь на теоретических и экспериментальных исследованиях, выполненных в работах [1, 2], можно предположить, что при модификации каменноугольного дорожного дегтя комплексными добавками (отсев поливинилхлорида – древесный гидролизный лигнин – техническая сера), в зависимости от его вязкости, необходимо подобрать такое концентрационное соотношение компонентов, при котором в вяжущем сформируется оптимальная структура, представленная полимерной сеткой из молекулярных и надмолекулярных образований поливинилхлорида адсорбционно связанных с частицами дисперсной фазы дегтя (альфа-фракция) и частицами активного дисперсного наполнителя (древесный гидролизный лигнин, техническая сера) в узлах сетки. Свойства такой системы будут определяться совокупностью свойств измененной дисперсионной среды дегтя и термомеханическими свойствами коагуляционного каркаса, образованного дисперсной фазой и частицами активного дисперсного наполнителя.

Модифицирование органических вяжущих комплексными добавками позволяет одновременно воздействовать на дисперсную фазу и дисперсионную среду вяжущего. При этом расширяется интервал пластичности органического вяжущего. Это связано со структурирующим действием дисперсного комбинированного наполнителя, в результате чего в вяжущем формируется пространственная коагуляционная структура. Полимер, адсорбированный и упрочненный в виде пленок на поверхности частиц наполнителя, образует связную пространственную сетку, пронизывающую весь объем вяжущего [4]. Наличие коагуляционного каркаса и полимерной сетки способствует смещению температуры текучести в область более высоких положительных температур, без изменения деформативной способности.

Основная часть

Для подтверждения высказанных теоретических предпосылок и экспериментальной проверки закономерностей структурообразования в многокомпонентном каменноугольном вяжущем (МКВ), определения физико-механических свойств бетонов, получаемых на основе МКВ, в качестве полимерного модификатора был принят первичный отход производства поливинилхлорида — отсев (ОПВХ), а в качестве комплексного активного дисперсного наполнителя — древесный гидролизный лигнин (ДГЛ) и техническая сера (ТС).

Исследования, выполненные Братчуном В.И. и Золотаревым В.А., показывают, что при содержании поливинилхлорида в дегте до 2% происходит интенсивный рост вязкости, а затем скорость нарастания вязкости выравнивается и становится постоянной в пределах изучаемых концентраций полимера в системе [2].

На начальном этапе совмещения поливинилхлорида 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 С — С1 поливинилхлорида. Кроме этого, увеличивается вероятность контактов полимер — полимер, что и обеспечивает образование термофлуктуаци-

онной пространственной сетки в органическом вяжущем с узлами из частиц дисперсной фазы дегтя (альфа-фракция) и активного дисперсного наполнителя (ДГЛ и TS) [1, 2, 5].

Наличие пространственной термофлуктуационной полимерной сетки в дегте способствует упрочнению структуры и увеличению вязкости композиции, что приводит, в конечном итоге, к улучшению физико-механических свойств дегтеполивинилхлоридного вяжущего.

Анализ зависимости температуры размягчения от концентрации серы в многокомпонентном каменноугольном вяжущем показал, что при содержании серы в вяжущем до 10% наблюдается снижение температуры размягчения, вследствие пластификации органического вяжущего (рис. 1). Характерно, что предел прочности при сжатии дегтебетона при концентрации TS в вяжущем до 10% также снижается (рис. 2). Это происходит за счет того, что сера растворяется масляными компонентами органического вяжущего и, тем самым, увеличивается объем дисперсионной среды многокомпонентного каменноугольного вяжущего, что согласовывается с результатами исследований, приведенными в [6]. Коагуляционная структура МКВ становится более “разрыхленной”, что приводит к снижению прочности вяжущего и дегтебетона в целом.

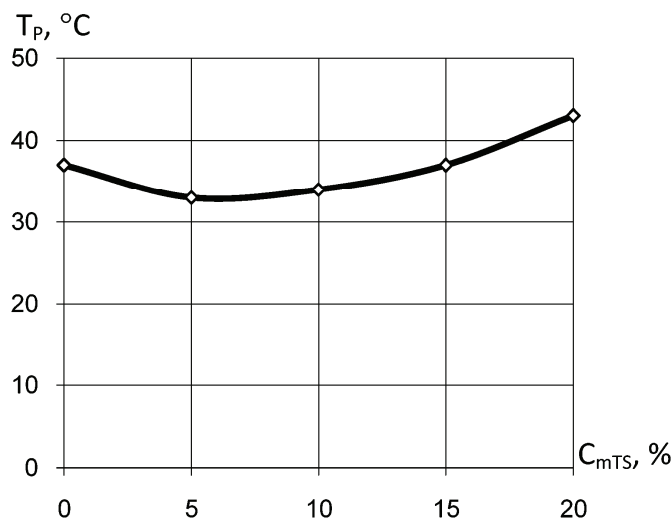


Рис. 1. Зависимость температуры размягчения T_p многокомпонентного каменноугольного вяжущего (деготь $C_{30}^{10}=100$ с, 1,5% ОПВХ, 15% ДГЛ) от массовой концентрации технической серы C_{mTS} на четырнадцатые сутки структурообразования

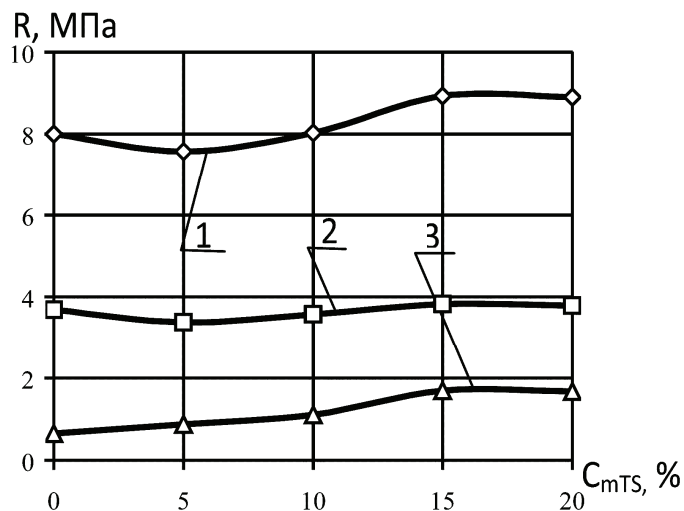


Рис. 2. Зависимость предела прочности образцов мелкозернистого дегтебетона R от концентрации технической серы C_{mTS} в многокомпонентном каменноугольном вяжущем (деготь $C_{30}^{10}=100$ с, 1,5% ОПВХ, 15% ДГЛ): 1 – при $0^\circ C$; 2 – при $20^\circ C$; 3 – при $50^\circ C$

При введении древесного гидролизного лигнина в количестве до 10% рост температуры размягчения не значителен. Вероятно, при такой концентрации структурирующее действие ДГЛ не велико и мало сказывается на свойствах вяжущего. Однако, при концентрации ДГЛ свыше 10% происходит рост вязкости и температуры размягчения за счет усиления структурирующего действия ДГЛ (рис. 3).

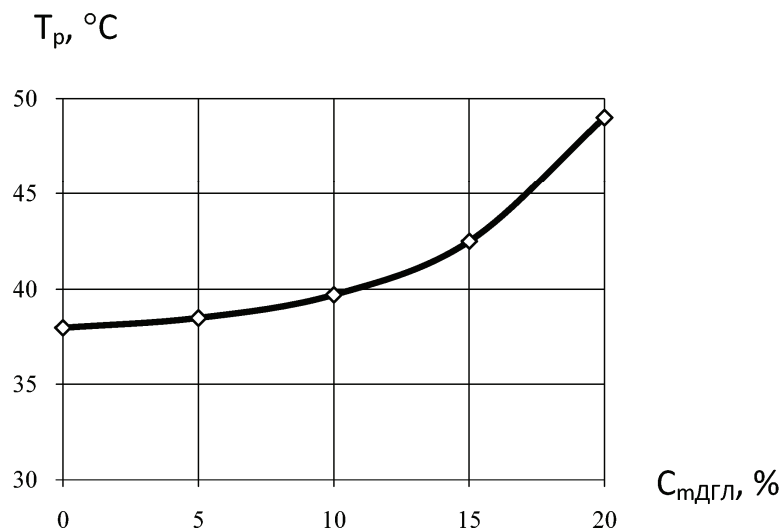


Рис. 3. Зависимость температуры размягчения T_r многокомпонентного каменноугольного вяжущего (деготь $C_{30}^{10}=100с$, 1,5% ОПВХ, 15% ТS) от концентрации ДГЛ $C_{мДГЛ}$

Данные, приведенные на рис. 4, свидетельствуют об увеличении относительной вязкости $\eta_{отн}$ модифицированного каменноугольного вяжущего при концентрации древесного гидролизного лигнина до 30%. При концентрации активного дисперсного наполнителя свыше 30% система резко упрочняется за счет усиления структурирующего действия ДГЛ, что приводит к снижению эластичности и интервала пластичности вяжущего. Увеличение относительной вязкости вяжущего свидетельствует об образовании в МКВ пространственного коагуляционного каркаса, образованного частицами ДГЛ.

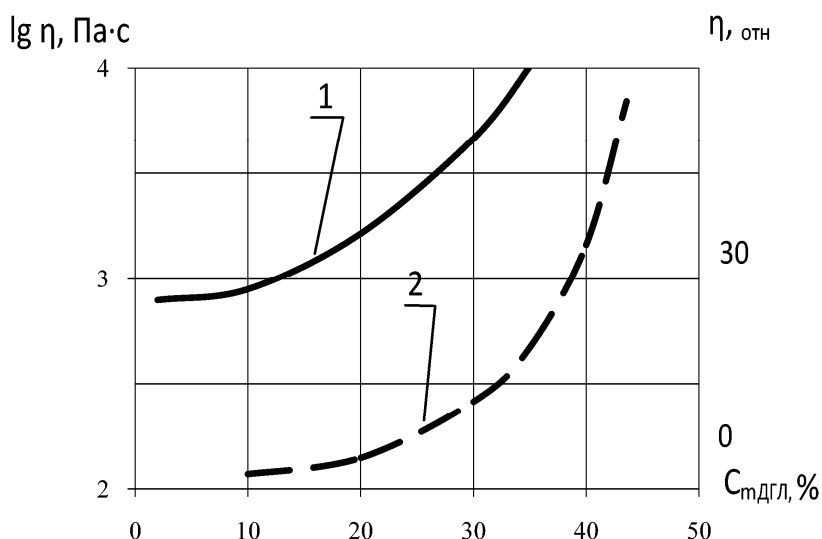


Рис. 4. Зависимость эффективной (η) и относительной ($\eta_{отн}$) вязкости двухпроцентного дегтеполивинилхлоридного вяжущего от концентрации ДГЛ, $C_{мДГЛ}$,
1 – эффективная вязкость; 2 – относительная вязкость.

Следует отметить, что применение многокомпонентного каменноугольного вяжущего с концентрацией ДГЛ свыше 30% резко повышает расход вяжущего в бетонной смеси. Это обусловлено тем, что ДГЛ имеет пористую структуру и является органофильным материалом и поэтому большая часть дегтя диффундирует в поры и капилляры ДГЛ, увеличивая общую структурированность системы. Поэтому увеличение расхода органического вяжущего в смеси в зависимости от повышения концентрации ДГЛ в дегте является фактором, ограничивающим концентрацию ДГЛ в МКВ.

В связи с тем, что совокупность факторов: вязкость каменноугольного дорожного дегтя, массовые концентрации отсева поливинилхлорида, древесного гидролизного лигнина и технической серы, действующих на многокомпонентное каменноугольное вяжущее являются определяющими показателями качества вяжущего, то для оптимизации состава многокомпонентного каменноугольного вяжущего был применен метод экспериментально-статистического моделирования. Принят 18-ти точечный четырехфакторный план на трех целочисленных уровнях (-1; 0; +1). План эксперимента несимметричен и смещен к зоне максимальных значений варьируемых факторов.

В таблицах 1 и 2 приведены значения факторов варьирования, параметры оптимизации состава многокомпонентного каменноугольного вяжущего и граничные значения функций отклика.

Модель со всеми значимыми оценками коэффициентов регрессии проверялась на адекватность по критерию Фишера F . Если $F_a < F_{кр}(\alpha, f_{на}, f_{э})$, то адекватность модели обоснована. Расчетные значения критерия Фишера: для первого уравнения — 0,264, для второго — 0,318, для третьего — 0,56. Все значения критерия Фишера меньше чем табличные, что подтверждает адекватность математических моделей.

Таблица 1

Значения факторов варьирования, действующих на систему «деготь — ПВХ — комбинированный дисперсный наполнитель»

№ п/п	Код фактора	Физический смысл фактора	Ед. изм.	Интервал варьирования	Уровни фактора		
					-1	0	+1
1	X ₁	Условная вязкость дегтя, C_{30}^{10}	c	50	50	100	150
2	X ₂	Массовая концентрация отсева ПВХ в дегте, $C_{mПВХ}$	%	0,5	1	1,5	2
3	X ₃	Массовая концентрация ДГЛ в дегте, $C_{mДГЛ}$	%	5	10	15	20
4	X ₄	Массовая концентрация серы в дегте, C_{mTS}	%	5	10	15	20

Таблица 2

Параметры оптимизации состава МКВ и их граничные значения

№ п/п	Код параметра	Физический смысл параметра оптимизации	Ед. изм.	Граничные значения функций отклика
1	Y ₁	Температура размягчения по КиШ, T _p	°C	45
2	Y ₂	Температура хрупкости, T _{хр}	°C	-10
3	Y ₃	Эластичность при 0°C, Э ₀	%	40

В результате оптимизации состава многокомпонентного каменноугольного вяжущего установлено, что при вязкости исходного дегтя $C_{30}^{10}=125$ с наибольшее значение интервала пластичности достигается при следующей концентрации компонентов комплексного каменноугольного вяжущего: отсева ПВХ — 2%; ДГЛ — 20%; TS — 20%. Таким образом интервал пластичности составил $61,5^{\circ}\text{C}$ (табл. 3).

Таблица 3
Величина интервала пластичности в пределах области оптимальных составов

№ п/п	Вязкость дегтя, c	Концентрация ОПВХ, %	Концентрация ДГЛ, %	Концентрация TS, %	Интервал пластичности, $^{\circ}\text{C}$
1	$C_{30}^{10}=125$	2	20	20	61,5
2	$C_{30}^{10}=135$	1,8 2	20 20	20 20	60 60,5
3	$C_{30}^{10}=145$	2	20	20	59,5

Дальнейшее увеличение концентрации дисперсного наполнителя не рекомендуется, так как это приведет к резкому структурированию вяжущего и снижению эластичности многокомпонентного каменноугольного вяжущего. Будет увеличиваться число узлов в термофлуктуационной пространственной сетке, что отразится на длине эффективного эластичного отрезка и приведет к росту температуры стеклования.

При увеличении содержания полимера свыше оптимального не растворившиеся и частично набухшие частицы полимера выступают дополнительными узлами в пространственной полимерной сетке, что приводит к сокращению эффективного эластичного отрезка из молекулярных и надмолекулярных образований поливинилхлорида. Это препятствует развитию высокоэластических деформаций, и уменьшает деформативную способность многокомпонентного каменноугольного вяжущего.

Выводы

Теоретически и экспериментально доказано, что эффективным способом расширения температурного интервала пластичности, снижения температурной чувствительности каменноугольных дорожных дегтей и, таким образом, повышения деформативности при отрицательных и сдвигоустойчивости при положительных температурах дегтебетонных дорожных покрытий является структурирование каменноугольных дорожных дегтей комплексной добавкой, состоящей из отсева поливинилхлорида, древесного гидролизного лигнина и технической серы.

С использованием метода экспериментально-статистического моделирования установлены оптимальные концентрационные соотношения компонентов в многокомпонентном каменноугольном вяжущем. Область оптимальных значений ограничивается значением вязкости от $C_{30}^{10}=125c$ до $C_{30}^{10}=145c$, концентрацией ОПВХ от 1,9% до 2% при концентрации ДГЛ и TS — 20%. Интервал пластичности в этой области колеблется от $59,5^{\circ}\text{C}$ до $61,5^{\circ}\text{C}$. Наибольшее значение интервала пластичности — $61,5^{\circ}\text{C}$, достигается при концентрации в дегте вязкостью $C_{30}^{10}=125c$ 2% ОПВХ, 20% ДГЛ и 20% TS. При этом в вяжущем формируется оптимальная коагуляционная структура из частиц дисперсной фазы (альфа-фракция дегтя, частицы коллоидно-диспергированных ДГЛ и TS), взаимодействующих между собой через

прослойки дисперсионной среды, представленной концентрированным раствором ОПВХ в гамма-фракции дегтя.

Список литературы

1. Братчун В.И. Дорожный дегтеполимербетон / В.И. Братчун, В.А. Золотарев, А.Н. Бачурин. — К.: Вища школа, 1987. — 107 с.
2. Братчун В.И. Модифицированные дегти и дегтебетоны повышенной долговечности / В.И. Братчун, В.А. Золотарев. — Макеевка: ДГАСА, 1998. — 226 с.
3. Об особенностях работы бетона в нежестких дорожных покрытиях / В.Н. Ходун, А.Г. Доля, В.В. Гончаренко, и др. // Композиционные материалы для строительства. Вестник ДГАСА. — Макеевка. — 1998. — №1(9). — С. 35 — 39.
4. Физико-химическая механика дисперсных структур / Ребиндер П.А. // Физико-химическая механика дисперсных структур — 1966. — С. 3—16.
5. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. — М.: Химия, 1977. — 304 с.
6. Гнатейко В.З. Использование серы и серосодержащих отходов в дорожном строительстве / В.З. Гнатейко, В.А. Золотарев. — М.: ЦБНТИ, ОИ. — 1990. — Вып. 1.— 65 с.

Стаття надійшла до редакції 10.12.09
© Гончаренко В.В., Ромасюк Є.О., 2009