



ПРО ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЯВИЩА, ЩО ВИНИКАЮТЬ ПРИ ТЕХНОЛОГІЧНОМУ СТАРІННІ ДЬОГТЕБЕТОННИХ СУМІШЕЙ

Братчун В.І.^а, Гуляк Д.В.^а, Беспалов В.Л.^а, Пактер М.К.^б, Самойлова О.Є.^б

^аДонбаська національна академія будівництва і архітектури,
вул. Державіна, 2 м. Макіївка, Донецька область, Україна, 86123

^бУкраїнський науково - дослідний інститут пластичних мас
просп. Ілліча, 97, м. Донецьк, Україна, 83059
e-mail: plastmassy@skif.net

Отримана 5 вересня 2007; прийнята 15 листопада 2007.

Анотація. Вивчено динаміку старіння органічних в'язучих кам'яновугільного походження на підложках, що відрізняються хіміко-мінералогічним складом і пористістю (граніт, вапняк). Встановлено внесок в старіння кам'яновугільного дорожнього дьогтю за втратою маси випаровування, сорбції поверхнею мінерального матеріалу (ММ) і дифузії у капілярно-пористий простір ММ, агрегування і оксиполіконденсації компонентів органічних в'язучих при термостатуванні протягом 200 годин при температурі 100°C. Методами скануючої калориметрії та ТГГ досліджені фазові переходи другого роду та термогравіметричні характеристики дьогтев'язучих та асфальтов'язучих речовин.

Ключові слова: динаміка старіння, термостатування, органічні в'язучі, мінеральний матеріал, дьогтев'язучі та асфальтов'язучі речовини.

О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ СТАРЕНИИ ДЕГТЕБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Братчун В.И.^а, Гуляк Д.В.^а, Беспалов В.Л.^а, Пактер М.К.^б, Самойлова Е.Э.^б

^аДонбасская национальная академия строительства и архитектуры
ул. Державина, 2, г. Макеевка, Донецкая область, Украина, 86123.

^бУкраинский научно - исследовательский институт пластических масс
просп. Ильича, 97, г. Донецк, Украина, 83059
e-mail: plastmassy@skif.net

Получена 5 сентября 2007; принята 15 ноября 2007.

Аннотация. Изучена динамика старения органических вяжущих каменноугольного происхождения на подложках, отличающихся химико-минералогическим составом и пористостью (гранит, известняк). Установлен вклад в старение каменноугольного дорожного дегтя по потере массы испарения, сорбции поверхностью минерального материала (ММ) и диффузии в капиллярно-пористое пространство ММ, агрегирования и оксиполиконденсации компонентов органических вяжущих при термостатировании в течение 200 часов при температуре 100°C. Методами сканирующей калориметрии и ТГГ исследованы фазовые переходы второго рода и термогравиметрические характеристики дегтевяжущих и асфальтовяжущих веществ.

Ключевые слова: динамика старения, термостатирование, органические вяжущие, минеральный материал, дегтевяжущие и асфальтовяжущие вещества.

ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL PHENOMENA TAKING PLACE AT A TECHNOLOGICAL AGING OF TAR CONCRETE MIXTURES

Bratchun V.I.^a, Gulyak D.V.^a, Bepalov V.L.^a, Pakter M.K.^b, Samoylova. O.E.^b

^aThe Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture,
2, Derzhavin str., Makiyivka 86123, Ukraine.

^bThe Ukrainian research institute of plastics
97, P'ich boulevard, Donetsk 83059, Ukraine.

e-mail: plastmassy@skif.net

Received 5 September 2007; accepted 15 November 2007.

Abstract. There is studied the dynamics of aging of organic binders of the coal origin on the substrates characterized by a chemico-mineralogical composition and porosity (granite, limestone). There has been found out a contribution of the coal road tar into aging by a loss of evaporation mass, a surface sorption of a mineral material (MM) and diffusion into the MM capillary-porous space, aggregation and oxipolycondensation of organic binder components at thermostating for 200 hours at 100°C. Phase transformations of the second type and thermo-gravimetric characteristics of tar-binding and asphalt-binding substances were studied by the scanning calorimetry and TGJ methods.

Keywords: dynamics of aging, thermostating, organic binders, mineral material, tar-binding and asphalt-binding substances.

Введение

В работах [1-6] изучены некоторые аспекты старения дегтебетонных смесей. Установлено, что доминирующими факторами, определяющими интенсивность технологического старения дегтебетонных смесей и эксплуатационного старения дегтебетона являются температура и кислород воздуха, проникающая солнечная радиация. В то же время не достаточно изучены физико-химические превращения в адсорбционно-сольватных слоях каменноугольных дорожных дегтей на поверхности минеральных материалов под действием температуры и ультрафиолетового спектра солнечных лучей, а именно не установлено какой же вклад в старение органических вяжущих каменноугольного происхождения под действием вышеуказанных факторов вносят: испарение легкокипящих фракций (i-фракция); оксиполиконденсация групп – веществ дегтя в направлении i' I' ±-фракции; капиллярная фильтрация составляющих дегтей во внутреннее пространство минеральных материалов.

Целью работы

является изучение физико-химических превращений пленочного дегтя, распределенного на поверхности минеральных материалов, отличающихся химико-минералогическим

составом под действием температуры и кислорода воздуха, ультрафиолетового облучения.

Научная гипотеза исследования

В качестве теоретической предпосылки принято положение в соответствии с которым физико-химические характеристики дегтебетона зависят от количества органического вяжущего в композиционном материале, определяемое как разность между оптимальным количеством органического вяжущего, отодозированным в асфальтосмесителе при производстве смеси, и потерями органического вяжущего в любой момент времени (1) [7].

$$OB_{(t)} = OB - [OB_{ад} + OB_{и} + OB_{п}] \quad (1)$$

где $OB_{(t)}$ – масса органического вяжущего (OB), определяемая в момент времени t ; OB – масса OB в смеси при выходе из асфальтосмесителя; $OB_{ад}$ – масса OB, адсорбированного поверхностью минерального материала (MM) и продифундировавшего в капиллярно-пористое пространство MM; $OB_{и}$ – масса OB, испарившегося за время t ; $OB_{п}$ – масса OB, перешедшего за время t в конденсированное состояние в процессе агрегирования и оксиполиконденсации его компонентов.

Исходя из модели, предложенной Шестеркиным В.Д. [7], старение дегтебетона

рассматривается как процесс уменьшения количества каменноугольного вяжущего (оптимальное содержание), участвующего в структурировании дегтебетона в котором имеет место такое состояние дегтебетона, под действием температуры, кислорода воздуха и времени, когда количество каменноугольного вяжущего становится недостаточным, чтобы покрытие работало в вязкопластической стадии.

**Экспериментальные исследования.
Интерпретация результатов**

В качестве подложек использовали пластины размерами 60x40x10мм, которые выпиливали из гранита Караньского месторождения (пористость 1,0%) и из известняка Комсомольского месторождения Донецкой области (пористость 2,8 %). Каменноугольный дорожный деготь вязкостью $C_{50}^{10} = 75c$, отвечающий требованиям ГОСТ 4641-80, наносили на подложку толщиной 1мм расплавлением и распределением при 60°C. Количество испарившегося дегтя определяли как разность массы (m) подложки с органическим вяжущим до прогрева в климатической камере ИП-1 при 100°C в течение 50ч, 100 ч, 200ч, (m) и после прогрева (m_1). После прогрева пластину охлаждали в холодильнике при 0°C и скальпелем отделяли каменноугольный деготь от подложки. Определяли массу подложки с адсорбированным на поверхности ММ каменноугольным вяжущим и продифундировавшим в капиллярно-пористое пространство ММ (m_2). Количество $OB_{cd} = m_2 - m_1$ (m_2). В органическом вяжущем до старения и после старения определяли содержание \pm , I- и i- фракций по ГОСТ 4641-80.

Как следует из данных, приведенных на рис. 1., интегральная потеря каменноугольного дорожного дегтя не зависит от химико-минералогического состава подложки. В то же время интенсивность испарения, сорбции вяжущего и диффузии i – фракции в капиллярно-пористое пространство ММ, агрегирования и оксиполиконденсации групп веществ дегтя зависит от пористости и химико-минералогического состава подложки (рис. 2). Характерно, что на подложке из гранита интенсивность испарения, агрегирования и оксиполиконденсации компонентов

выше, чем на известняковой подложке. В то же время сорбция и диффузия i-фракции в капиллярно-пористое пространство, когда подложка из известняка значительно выше. Это обусловлено тем, что на поверхности известняка формируются более сильные в энергетическом отношении связи, образуемые между катионом Ca^{2+} и кислотными соединениями каменноугольного дегтя: низко- и высококипящими фенолами: фенолом – C_6H_5OH ; крезолами О, п, и m- $C_6H_4(CH_3)OH$, ксиленолами – $C_6H_3(CH_3)(CH_3)OH$; нафтолами – $C_{10}H_7OH$; бензольной кислотой – $C_7H_6O_2$ и др. Это приводит к повышению энергии активации как процесса испарения, так и оксиполиконденсации групп веществ компонентов каменноугольного вяжущего на поверхности известняковой подложки.

Одним из факторов, определяющих изменение соотношения между объемом дисперсионной среды и дисперсной фазы, являются агрегационные процессы, протекающие через образование зародышей новой фазы неустойчивой, пересыщенной исходной среды по мере потери легкокипящих фракций дегтя (компоненты i-фракции) в процессе испарения. Исходя из определения, изменения “Ф – свободной энергии системы (Дж), обусловленное появлением в ней зародыша новой фазы радиуса r (2):

$$\Delta\Phi = V \cdot \frac{\rho}{M} (\mu_1 - \mu_2) + \sigma \cdot S = f(r) \tag{2}$$

где: V – объем зародыша, м³; Б – его плотность, кг/м³; M – молекулярная масса; j_1 – химический потенциал новой среды, Дж/моль; j_2 – химический потенциал исходной среды, Дж/моль; Г – поверхностное натяжение на границе раздела фаз, МПа; S – поверхность зародыша (м²), находим, что для зародышей кубической формы должно выполняться равенство (3):

$$r_m = \frac{2\sigma}{\mu_1 - \mu_2} \cdot \frac{M}{\rho} \tag{3}$$

Следовательно, в первую очередь, должны агрегировать те компоненты каменноугольного дорожного дегтя, у которых больше молекулярная масса M и меньше плотность Б, а именно продукты полимеризации и поликонденсации, а также самые тяжелые компоненты системы; конденсированные ароматические структуры, например: дикарбазол > хризен > пирен > карбазол > дифениленоксид >

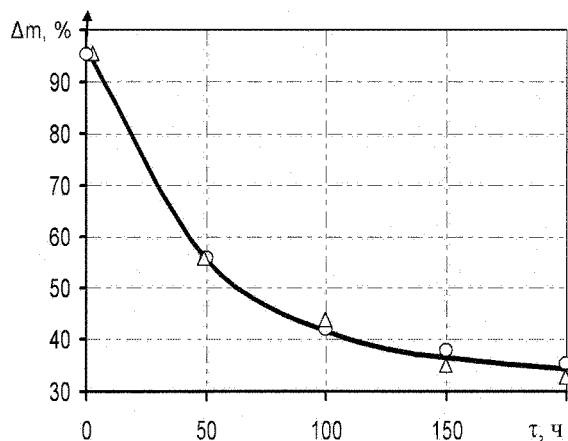


Рис. 1. Зависимость потери массы m каменноугольного дорожного дегтя $C_{50}^{10} = 75c$ (испарение, сорбция вяжущего поверхностью минерального материала и диффузия i -фракции в капиллярно-пористое пространство минерального материала, агрегирование и оксиполиконденсация групп веществ дегтя) от времени термостатирования D от при температуре 100°C : \circ – подложка из гранита; Δ – подложка из известняка.

флуорен > фенантрен > антрацен > хинолин > аценафтен > дифенил > нафталин > тионафтен > инден.

Вследствие более сильного энергетического взаимодействия на поверхности раздела фаз «каменноугольный дорожный деготь – известняк» агрегирование в пленочном дегте на поверхности подложки из известняка, вероятно, менее интенсивное.

Рассмотрение термограмм дегтевяжущих (рис. 3 а, б) и асфальтовяжущих веществ (рис. 3 в, г), наполненных известняковым минеральным порошком и антиоксидантом нафтама-2 (N-фенил-2-нафталин, неозон Д: $C_{16}H_{13}N_1$), полученных в режиме линейного подъема температур методом дифференциальной сканирующей калориметрии на термоаналитическом комплексе Du Pont 9900, свидетельствует о температурных переходах, которые можно интерпретировать как размораживание молекулярной подвижности отдельных структурных элементов каменноугольного дорожного дегтя и нефтяного дорожного битума. Характерно, что температуры этих переходов как в дегтевяжущих, так и в асфальтовяжущих веществах, приготовленных при 110°C и 160°C соответственно, для бинарных систем, которые содержат нафтама-2 (системы б и г), смещаются в область более высоких

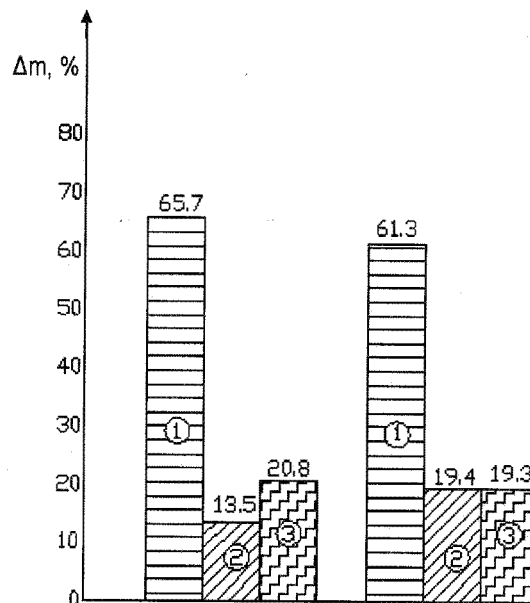


Рис. 2. Вклад в старение по потере массы каменноугольного дорожного дегтя вязкостью $C_{50}^{10} = 75c$ m : 1 – испарения; 2 – сорбции и диффузии; 3 – агрегирования и оксиполиконденсации при термостатировании в течение 200 часов при температуре 100°C .

температур, в среднем на 6°C для дегтевяжущего вещества и на 1°C для асфальтовяжущего.

Данные по термоокислительной стойкости дегтевяжущих и асфальтовяжущих веществ (рис. 4, 5, 6, 7) (определены на термоаналитическом анализаторе ТГА 951 термоаналитического комплекса Du Pont 9900) свидетельствуют о том, что в области высоких температур происходят сложные химические и физико-химические процессы (табл. 1).

Как следует из данных рис. 5, 7, введение нафтама-2 (неозон Д) N-фенил-2-нафта-

мина c1ccc(cc1)Nc2ccc3ccccc3c2 в состав дегтевяжущего вещества (рис. 5) (дегтевяжущие вещества приготовлены перемешиванием компонентов при температуре $105-110^{\circ}\text{C}$ в течение 5 минут) и в состав асфальтовяжущего вещества (рис. 7) (асфальтовяжущие вещества приготовлены перемешиванием компонентов при температуре 160°C в течение 5 минут) – практически не сказывается на термических характеристиках бинарных систем. Механизм защитного действия.

N-фенил-2-нафтамина связан с его превращением в стабильные радикалы с делокализацией

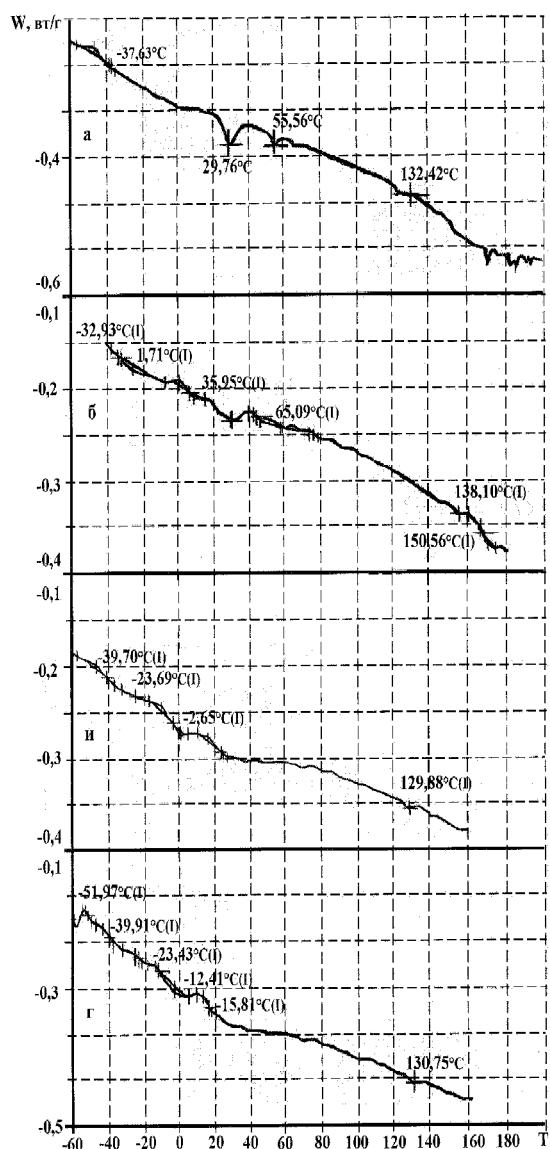
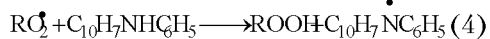


Рис. 3. Зависимость теплового потока W от температуры T в системе: а – дегтевяжущее вещество (ДВВ) состава: каменноугольный дорожный деготь (КДД) вязкостью $c_{50}^{10} = 75c + 60\%$ известнякового порошка (ИП) по массе; б – ДВВ состава: КДД вязкостью + 60% (ИП) + нафтам-2 (4,7% от массы органического вяжущего); в – асфальтоважущее вяжущее вещество (АВВ) состава: нефтяной дорожный битум БНД 40/60 ($P_{25}=59$ град.) + 60% ИП; г – АВВ состава: нефтяной дорожный битум БНД 40/60 ($P_{25}=59$ град.) + 60 ИП + нафтам-2 (4,7% от массы органического вяжущего).

неспаренного электрона, например, по реакции 4 [8].



Однако условия производства дегте- и

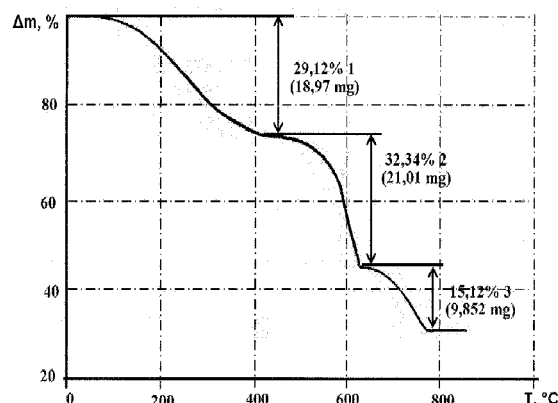


Рис. 4. Зависимость потери массы дегтевяжущего вещества (ДВВ) "m состава: КД, $c_{50}^{10} = 75c + 60\%$ ИП от температуры T .

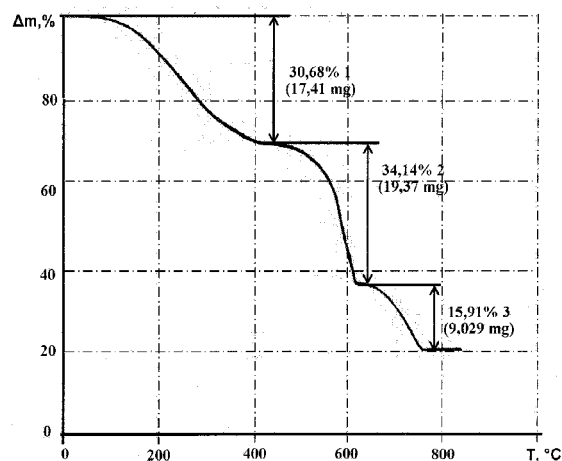


Рис. 5. Зависимость потери массы дегтевяжущего вещества (ДВВ) "m состава: КД, $c_{50}^{10} = 75c + 60\%$ ИП + нафтам-2 (4,7% от массы органического вяжущего) от температуры T .

асфальтоважущих веществ и их термодеструкции не позволяют проявиться этому процессу в заметной степени.

Таким образом, интенсивность технологического старения горячих дегтебетонных смесей не зависит от химико-минералогического состава минеральных материалов и определяется испарением легкокипящих фракций (i-фракция), оксиполиконденсацией групп – веществ дегтя, капиллярной фильтрацией составляющих каменноугольных вяжущих в капиллярно-пористое пространство минерального материала. Введение в состав дегтебетонных и асфальтобетонных смесей антиоксиданта

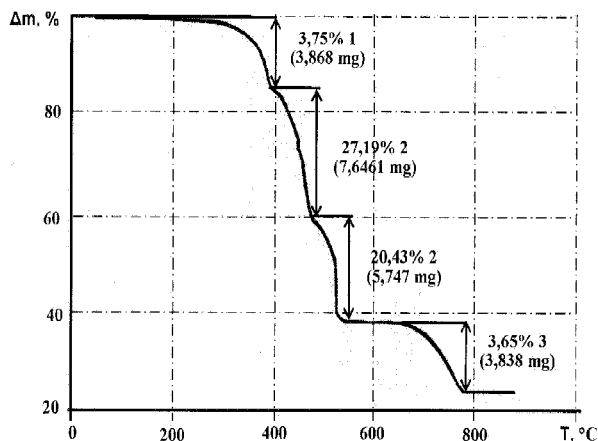


Рис. 6. Зависимость потери массы асфальтовяжущего вяжущего вещества (АВВ) Δm состава: БНД 40/60 (П25=59 град.) + 60% ИП от температуры T.

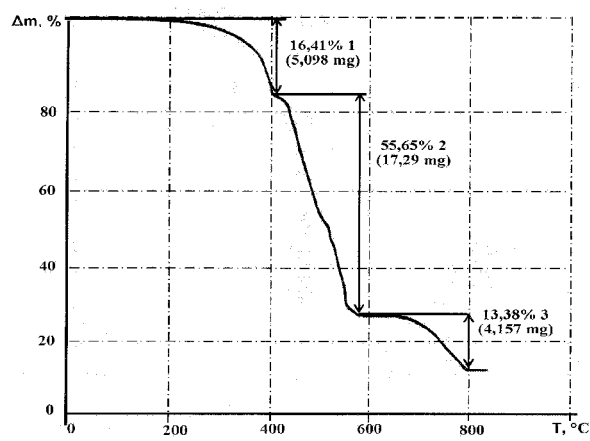


Рис. 7. Зависимость потери массы асфальтовяжущего вяжущего вещества (АВВ) Δm состава: БНД 40/60 (П25=59 град.) + 60% ИП + нафтам-2 (4,7% от массы органического вяжущего) от температуры T.

Таблица 1. Физико-химические процессы, характеризующие процессы термоокислительной деструкции органических систем, приведенных на рис. 4, 5, 6, 7

Стадия	Процесс	Дополнительные процессы
I	Испарение масел; легкокипящих ароматических углеводородов (дегтевяжущие) или парафиновых и нафтеновых углеводородов (асфальтовяжущие).	Процессы конденсации с ростом молекулярной массы
II	(а) Термоокислительная деструкция смол нефтяных дорожных битумов (БНД) и β -фракции каменноугольных дегтей (КД). (б) Взаимодействие продуктов термодеструкции, образовавшихся на стадии II-а между собой, а также с асфальтенами БНД или с α -фракцией КД. (в) Термоокислительная деструкция продуктов стадии IIб.	
III	Термоокислительная деструкция остатка стадии II и его сгорание.	

N-фенил-2-нафтамина не приводит к замедлению технологического старения как дегтебетонных, так и асфальтобетонных смесей.

Литература

1. Гельфанд И.М. Устойчивость асфальтобетона и дегтебетона в зависимости от климатических факторов. - М.: Автостройиздат, 1957. - 16с.
2. Базжин Л.И. Исследование влияния минералогического состава и структуры минеральных порошков на старение асфальтового бетона: Автореф. дис....канд. техн. наук. 05.23.05 / ХАДИ. - Харьков, 1974. - 24 с.

3. Коваль А.А. Закономерности старения дегтей, дегтебетонов и пути его замедления: Автореф. дис....канд. техн. наук. 05.23.05/ХАДИ. - Харьков, 1984. - 23 с.
4. Щербаков И.М., Алексеев В.В, Толмачева В.В. Изменение свойств дегтебетона в процессе старения // Автомобильные дороги. - 1984. - №3. - С. 15 - 17.
5. Братчун В.И., Золотарев В.А. Модифицированные дегти и дегтебетоны повышенной долговечности. Монография, 1998, МОН Украины, ДонГАСА, Макеевка, 226 с.
6. Братчун В.И., Гуляк Д.В., Беспалов В.Л. Определение времени эффективной работы дегтебетонного дорожного покрытия. / / Ресурсоекономні матеріали, конструкції та споруди. 2005. Рівне, Національний університет водного господарства та природокористування, С. 7 - 11.
7. Шестеркин В.Д. Определение периода нормальной работы асфальтобетонного покрытия // Известия вузов. Строительство и архитектура. - 1973. - №8. - С. 133-135.
8. Файт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972.

Братчун Валерий Иванович первый проректор по учебной работе Донбасской национальной академии строительства и архитектуры; заведующий кафедрой технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог; доктор технических наук, профессор. Заслуженный деятель науки и техники Украины. Академик Украинской технологической академии, Экологической академии Украины, Академик Академии строительства Украины. Международный эксперт-аудитор Международного института инженеров строителей (Member). Научные интересы: физико-химическая механика технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих и комплексного модифицирования микроструктуры бетонов; разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

Гуляк Денис Вячеславович ассистент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог. Научные интересы: битумополимерные вяжущие вещества и эмульсии для строительства холодных асфальтобетонных смесей.

Беспалов Виталий Леонидович доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог, кандидат технических наук, доцент. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов. Физико-химическая механика технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих и комплексного модифицирования микроструктуры бетонов.

Пактер Михаил Константинович заведующий отделом физико-химических исследований; кандидат химических наук, доцент. Научные интересы: физико-химическая механика технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих и комплексного модифицирования микроструктуры бетонов; разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

Самойлова Елена Эдуардовна старший научный сотрудник отдела физико-химических исследований; кандидат технических наук. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

Братчун Валерій Іванович перший проректор з навчальної роботи Донбаської національної академії будівництва і архітектури, завідувач кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг; доктор технічних наук, професор. Заслужений діяч науки і техніки України. Академік Української технологічної академії, Екологічної академії України, Академік Академії будівництва України. Міжнародний експерт-аудитор Міжнародного інституту інженерів будівельників (Member). Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікування органічних в'язучих та комплексного модифікування микроструктури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

Гуляк Денис Вячеславович асистент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг. Наукові інтереси: бітумополімерні в'язучі речовини та емульсії для будівництва холодних асфальтобетонних сумішей.

Беспалов Віталій Леонідович доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг; кандидат технічних наук, доцент. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів. Фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікування органічних в'язучих та комплексного модифікування мікроструктури бетонів.

Пактер Михайло Костянтинович завідувач відділом фізико-хімічних досліджень; кандидат хімічних наук, доцент. Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікування органічних в'язучих та комплексного модифікування мікроструктури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

Самойлова Олена Едуардівна старший науковий співробітник відділу фізико-хімічних досліджень, кандидат технічних наук. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

Bratchun Valery Ivanovich - the first vice-rector in science of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Head of the department of Building Materials and Products Technology and Automobile Roads; Dr. Sc. (Eng.), professor. Honoured Science and Engineering Worker of Ukraine. Academician of the Ukrainian Technological Academy, of the Ecological Academy of Ukraine, Academician of the Civil Engineering Academy of Ukraine. An international expert-auditor of the International Institute of Civil Engineers (Member). Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building structural layers of non-rigid road pavements on the basis of modifying organic binders and a complex modification of concrete microstructure; development of effective technologies of processing anthropogenic raw materials into composition material components.

Gulyak Denis Vyacheslavovich - an assistant professor of the department of Building Materials and Products Technology and Automobile Roads. Scientific interests: Bitumopolymer binders and emulsions for building cold asphalt concrete mixtures.

Bespalov Vitaly Leonidovich - an associated professor of the department of Building Materials and Products Technology and Automobile Roads; Ph. D. (Eng.). Scientific interests: Development of effective technologies of processing anthropogenic raw materials into composition material components. physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building structural layers of non-rigid road pavements on the basis of modifying organic binders and a complex modification of concrete microstructure.

Pakter Mikhail Konstantinovich - Head of the division of physical and chemical researches; Ph.D (Chemistry), an associated professor. Scientific interests: Physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building structural layers of non-rigid road pavements on the basis of modifying organic binders and a complex modification of concrete microstructure; development of effective technologies of processing anthropogenic raw materials into composition material components.

Samoilova Elena Eduardovna - a senior research of the department of physical and chemical researches, Ph.D. (Eng.). Scientific interests: development of effective technologies of processing anthropogenic raw materials into composition material components.