

УДК 625.855.3

**В. Л. БЕСПАЛОВ, О. В. БЛЕДНОВ, А. С. ДЗЮБА, В. Ю. КИЧИГИН, В. В. ФИЩУК, И. Н. ШКОДА**  
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

## **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВТОРИЧНОГО КУБОВОГО ОСТАТКА ФЕНОЛЬНО-АЦЕТОНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**Аннотация.** Дорожное строительство является одним из крупнейших потребителей строительных материалов, стоимость которых составляет более половины стоимости строительства [1, 2]. Для обеспечения ускоренного развития сети автомобильных дорог, увеличения масштабов реконструкции и ремонта существующих дорог возникает необходимость в увеличении производства дорожно-строительных материалов, улучшения их качества, создания специальных видов строительных материалов при максимальном использовании местных материалов и побочных продуктов промышленности, в том числе широкого применения вторичных кубовых остатков фенольно-ацетонового производства (ВКОФАП). В работе [3] показано, что эффективным способом улучшения свойств ВКОФАП является модификация их отсевом поливинилхлорида из раствора в антраценовом масле. В то же время сведения о составе и термических характеристиках ВКОФАП, а также о процессах взаимодействия в модифицированном композиционном органическом вяжущем являются неизученными.

**Ключевые слова:** вторичный кубовый остаток фенольно-ацетонового производства, поливинилхлорид, нефтяной дорожный битум, компаундированное органическое вяжущее, планирование эксперимента.

### **АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ**

Вторичный кубовый остаток фенольно-ацетонового производства (ВКОФАП) – побочный многотонажный продукт производства фенола кумольным методом, содержит более 50 % продуктов осмоления и конденсации. Они могут быть сконцентрированы в виде кубового остатка (КО) после выделения более лёгких компонентов ректификацией ( $\alpha$ -метилстирол, фенол, ацетофенон).

В связи с отсутствием квалифицированного применения кубового остатка и с учётом его полимерной природы представлялось целесообразным использование кубового остатка в качестве вяжущего для производства органоминеральных смесей, пригодных в строительстве конструктивных слоёв нежестких дорожных одежд автомобильных дорог.

Однако непосредственно для этих целей кубовый остаток не может быть использован в связи с низкой вязкостью ( $C_{50}^{10} = 10$  с) и низкой когезией.

### **ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Совершенствование структуры вторичного кубового остатка фенольно-ацетового производства модификацией первичного отхода производства поливинилхлорида – отсевом.

Для радикального совершенствования структуры вторичного кубового остатка фенольно-ацетового производства его необходимо модифицировать веществами, которые снижают ассоциативную способность компонентов ВКОФАП, формируют пространственную полимерную сетку с гибкими цепями между узлами сетки и обеспечивают создание непрерывного спектра молекулярно-массового распределения веществ.

В частности, совмещение ВКОФАП с нефтяным дорожным битумом марки БНД 90/130 приводит к значительному снижению температурной чувствительности механических свойств мелкозернистого бетона (тип В).

Компаундированное вяжущее состава 80 % ВКОФАП и 20 % битума БНД 90/130 (система 6 таблица) обеспечивает необходимые механические свойства бетона при устройстве из него верхнего слоя нежесткой автомобильной дороги.

**Таблица – Механические свойства мелкозернистого бетона на компаундированном органическом вяжущем**

№ п/п	Состав компаундированного вяжущего / содержание вязущего в бетонной смеси	R <sub>0</sub> , МПа	R <sub>20</sub> , МПа	R <sub>50</sub> , МПа
1	Вторичный кубовый остаток фенольно-ацетонового производства 100 % / 7,7 %	28,28	5,84	1,04
2	Вторичный кубовый остаток фенольно-ацетонового производства 90 % – битум 10 % / 7,7 %	23,40	4,24	0,79
3	Вторичный кубовый остаток фенольно-ацетонового производства 80 % – битум 20 % / 7,0 %	21,56	4,67	0,86
4	Вторичный кубовый остаток фенольно-ацетонового производства 60 % – битум 40 % / 6,5 %	19,07	6,67	0,95
5	Вторичный кубовый остаток фенольно-ацетонового производства 40 % – битум 60 % / 6,0 %	14,12	6,63	1,12
6	Вторичный кубовый остаток фенольно-ацетонового производства 20 % – битум 80 % / 6,0 %	7,71	5,57	1,00
7	Битум – 100 % / 6,0 %	5,92	3,13	0,95

где R<sub>0</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>50</sub> – предел прочности при сжатии при 0 °C 20 °C и 50 °C соответственно.

Изучение термических свойств систем, [3], свидетельствует о том, что вторичный кубовый остаток фенольной смолы является термостабильным материалом в интервале температур 100...150 °C (температуры технологической переработки дёгтебетонных смесей). Зависимость потери массы ВКОФАП от температуры имеет два ярко выраженных участка: от 200 до 320 °C (медленная потеря 14 % массы образца) и от 320 до 450 °C (быстрая потеря массы системы 44 %).

Модификация же ВКОФАП двухпроцентным раствором отсева поливинилхлорида в антраценовом масле приводит к тому, что, уже начиная с температуры 200 °C, происходит интенсивная деструкция модифицированного отсевом ПВХ ВКОФАП. При этом потеря массы системы 3 (рис. 2) при температуре 400 °C достигает 80 %. Деструктируют как ароматические вещества, так и алифатические радикалы и кислородсодержащие функциональные группы.

Таким образом, эффективным способом модификации ВКОФАП является введение в его состав раствора отсева поливинилхлорида в антраценовом масле, а также использование его в составе компаундированного вяжущего в смеси с нефтяным дорожным битумом.

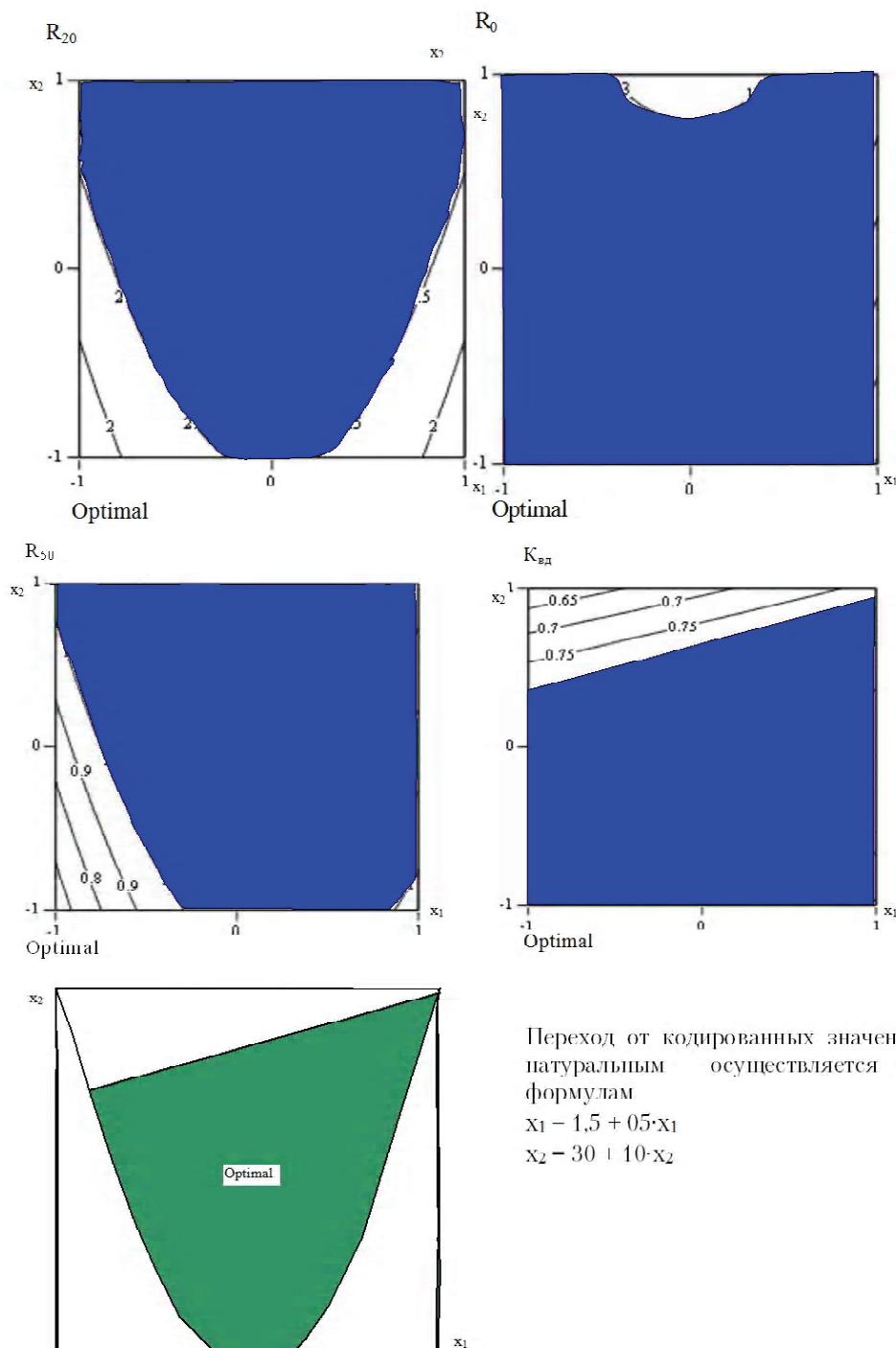
Для загущения и структурирования кубовый остаток модифицировали комплексной добавкой, представленной отсевом суспензионного поливинилхлорида ПВХ (О/ПВХ) и полимерным остатком производства фталевого ангидрида (П/ФА). В связи с тем, что совокупность факторов, действующих на оптимизируемую систему, является достаточно сложной, был применён метод, планирования эксперимента, позволяющий оптимизировать составы вяжущих, обеспечивающих требуемые их физико-механические свойства. Был использован полный двухфакторный эксперимент с уровнями варьирования –1; 0; 1. Подобран оптимальный состав вяжущего, которому отвечала развитая сопряженная структура в системе КО – О/ПВХ – П/ФА.

Характер термограммы модифицированного вяжущего свидетельствует о полном совмещении системы. Имеются незначительные температурные переходы, которые отражают влияние модификаторов (О/ПВХ и П/ФА, соответственно).

О характере структурных изменений при модификации КО судили по данным реологических исследований (пластовискозиметр ПВР – 2) и молекулярной релаксации (метод микрокалориметрии).

Оптимальной структуре вяжущего соответствовало наличие ярко выраженной аномалии вязкости и появление предела сдвиговой прочности на кривых выхода напряжений с предстационарной стадии деформирования на стационарную в условиях непрерывного сдвигового деформирования.

Это свидетельствует о повышении уровня межмолекулярного взаимодействия в модифицированной системе. Сопоставление термических характеристик исходного КО и модифицированного



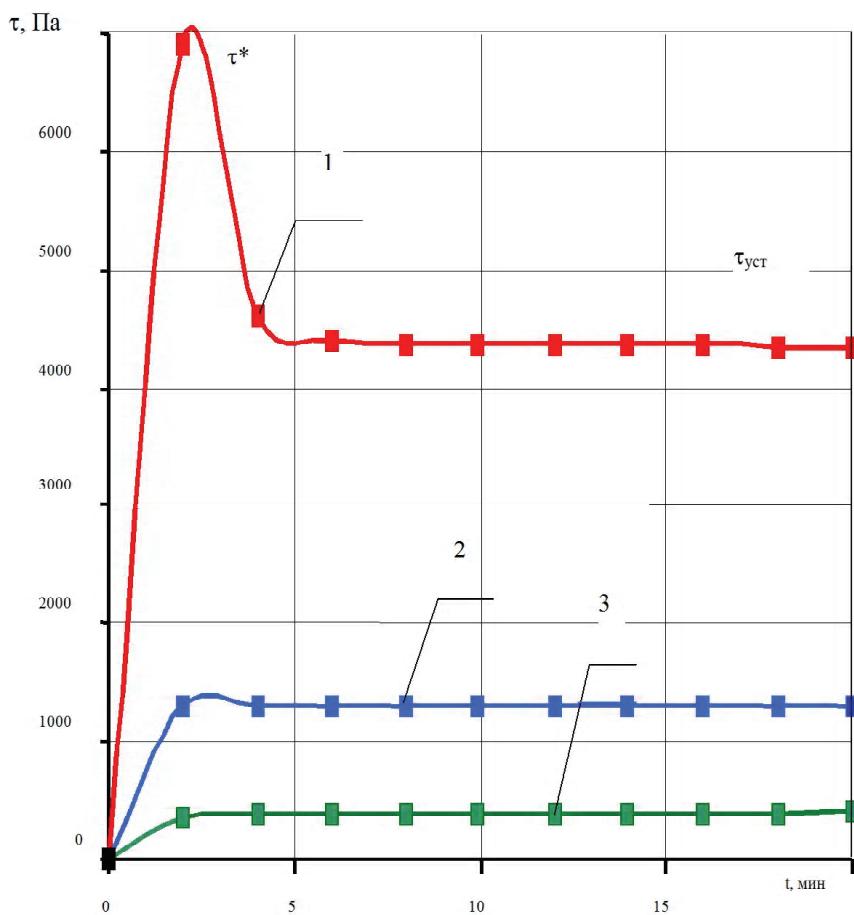
Переход от кодированных значений к натуральным осуществляется по формулам  
 $x_1 = 1.5 + 0.5 \cdot x_1$   
 $x_2 = 30 + 10 \cdot x_2$

**Рисунок 1** – Зависимость предела прочности при сжатии при 20 °С ( $R_{20}$ ), при 0 °С ( $R_0$ ), при 50 °С ( $R_{50}$ ) и коэффициента водостойкости ( $K_{bd}$ ), а также область оптимальных составов (Opt) при фиксированных значениях факторов  $x_1$  – концентрация О/ПВХ и  $x_2$  – концентрация П/ФА.

комплексной добавкой свидетельствует о том, что в области температур до 400 °С относительная потеря массы модифицированного комплексной добавкой КО на 11 % ниже, чем не модифицированного КО.

## ВЫВОДЫ

С использованием экспериментально-статистического моделирования определены области оптимальных составов комплексных каменноугольных вяжущих: вязкопластичный ВКОФАП – 100 м.ч.,



**Рисунок 2 – Кинетика выхода напряжений  $\tau$  на установившийся режим течения при скоростях сдвига:**  
 1 –  $\gamma = 1,5912 \text{ c}^{-1}$ ; 2 –  $\gamma = 0,31824 \text{ c}^{-1}$ ; 3 –  $\gamma = 0,1326 \text{ c}^{-1}$  и температуре  $50^\circ\text{C}$ .

отсев поливинилхлорида 1,25...1,75 м.ч., кубовые остатки очистки дистилляции фталевого ангидрида 25...35 м.ч. При данном концентрационном соотношении компонентов в комплексном органическом вяжущем формируется сопряженная пространственная структура, состоящая из узлов ОДФА, связанных между собой через адсорбционно-сольватные прослойки пластифицированного поливинилхлорида. Об этом свидетельствует появление предела сдвиговой прочности и аномалии вязкости в комплексном органическом вяжущем при исследовании его методом ротационной вискозиметрии. Модифицированный вязкопластичный ВКОФАП характеризуется следующими показателями качества:  $\Pi_0 = 255$  град.,  $\Pi_{25} = 102$  град.,  $T_p = 46,8^\circ\text{C}$ ,  $T_{xp} = -10,7^\circ\text{C}$ ,  $D_{25} = 0,69$  м.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорожно-строительные материалы : учебник для вузов / И. М. Грушко, И. В. Королёв, И. М. Борщ, Г. М. Мищенко. – Москва : Транспорт, 1983. – 383 с. – Текст : непосредственный.
2. Рокас, С. Ю. Проблемы и пути повышения долговечности дорожных одежд : учебник / С. Ю. Рокас. – Вильнюс : ЛитНИИНТИ, 1979. – 52 с. – Текст : непосредственный.
3. Беспалов, В. Л. Композиционное органическое вяжущее на основе вторичного кубового остатка фенольно-акетонового производства / В. Л. Беспалов. – Текст : непосредственный // Вестник Донбасской государственной академии строительства и архитектуры. – 1999. – Выпуск № 2(16). – С. 109–112.
4. Брон, Я. А. Переработка каменноугольной смолы : учебник / Я. А. Брон. – Москва : Металлургиздат. – 1963. – 272 с. – Текст : непосредственный.
5. Колбановская, А. С. Дорожные битумы / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. – Москва : Транспорт, 1973. – 261 с. – Текст : непосредственный.

Получено 15.01.2021

В. Л. БЕСПАЛОВ, О. В. БЛЕДНОВ, О. С. ДЗЮБА, В. Ю. КИЧИГИН,  
В. В. ФІЩУК, І. М. ШКОДА

МОДИФІКОВАНІ ОРГАНІЧНІ В'ЯЖУЧІ З ВИКОРИСТАННЯМ  
ВТОРИННОГО КУБОВОГО ЗАЛИШКУ ФЕНОЛЬНО-АЦЕТОНОВОГО  
ВИРОБНИЦТВА

ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

**Анотація.** Дорожне будівництво є одним з найбільших споживачів будівельних матеріалів, вартість яких становить більше половини вартості будівництва [1, 2]. Для забезпечення прискореного розвитку мережі автомобільних доріг, збільшення масштабів реконструкції та ремонту існуючих доріг виникає необхідність у збільшенні виробництва дорожньо-будівельних матеріалів, поліпшення їх якості, створення спеціальних видів будівельних матеріалів при максимальному використанні місцевих матеріалів і побічних продуктів промисловості, у тому числі широкого застосування вторинних кубових залишків фенольно-ацетонового виробництва (ВКОФАП). У роботі [3] показано, що ефективним способом поліпшення властивостей ВКОФАП є модифікація їх відсівом полівінілхлориду з розчину в антраценовому маслі. Водночас відомості про склад і термічні характеристики ВКОФАП, а також про процеси взаємодії в модифікованому композиційному органічному в'яжучому є невивченими.

**Ключові слова:** вторинний кубовий залишок фенольно-ацетонового виробництва, полівінілхлорид, нафтovий дорожній бітум, компаундоване органічне в'яжуче, планування експерименту.

VITALY BESPALOV, OLEG BLEDNOV, ALEXANDER DZUBA, VLADISLAV KICHIGIN, VLADISLAV FISHCHUK, IGOR SKODA  
MODIFIED ORGANIC BINDERS WITH THE USE OF SECONDARY CUBIC RESIDUE OF PHENOLIC-ACETONE PRODUCTION  
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

**Abstract.** Road construction is one of the largest consumers of building materials, the cost of which is more than half of the cost of construction [1, 2]. To ensure the accelerated development of the road network, increase the scale of reconstruction and repair of existing roads, there is a need to increase the production of road construction materials, improve their quality, create special types of building materials with the maximum use of local materials and by-products of industry, including among the widespread use of secondary bottoms of phenol-acetone production (VKOFAP). It was shown in [3] that an effective way to improve the properties of VKOFAP is to modify them by screening polyvinyl chloride from a solution in anthracene oil. At the same time, information about the composition and thermal characteristics of VKOFAP, as well as about the interaction processes in the modified composite organic binder, are not studied.

**Key words:** secondary bottoms of phenol-acetone production, polyvinyl chloride, oil road bitumen, compounded organic binder, experiment planning.

**Беспалов Виталий Леонидович** – доктор технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: синтез органических вяжущих для производства композиционных дорожно-строительных материалов, используемых при строительстве конструктивных слоев нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности.

**Бледнов Олег Витальевич** – магистрант кафедры автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: синтез органических вяжущих для производства композиционных дорожно-строительных материалов, используемых при строительстве конструктивных слоев нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности.

**Дзюба Александр Сергеевич** – магистрант кафедры автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: использование техногенного сырья в дорожном строительстве.

**Кичигин Владислав Юрьевич** – магистрант кафедры автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: получение технологических и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модификации органических вяжущих.

**Фищук Владислав Васильевич** – магистрант кафедры автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: синтез органических вяжущих для производства композиционных дорожно-строительных материалов, используемых при строительстве конструктивных слоев нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности.

**Шкода Игорь Николаевич** – магистрант кафедры автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: синтез органических вяжущих для производства композиционных дорожно-строительных материалов, используемых при строительстве конструктивных слоев нежестких дорожных одягов автомобильных дорог повышенной долговечности.

**Беспалов Віталій Леонідович** – доктор технічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: синтез органічних в'яжучих для виробництва композиційних дорожньо-будівельних матеріалів, які використовуються при будівництві конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг підвищеної довговічності.

**Бледнов Олег Віталійович** – магістрант кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: синтез органічних в'яжучих для виробництва композиційних дорожньо-будівельних матеріалів, які використовуються при будівництві конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг підвищеної довговічності.

**Дзюба Олександр Сергійович** – магістрант кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: використання техногенної сировини в дорожньому будівництві.

**Кичигин Владислав Юрійович** – магістрант кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: отримання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікування органічних в'яжучих.

**Фишук Владислав Васильович** – магістрант кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: синтез органічних в'яжучих для виробництва композиційних дорожньо-будівельних матеріалів, що використовуються при будівництві конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг підвищеної довговічності.

**Шкода Ігор Миколайович** – магістрант кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: синтез органічних в'яжучих для виробництва композиційних дорожньо-будівельних матеріалів, що використовуються при будівництві конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг підвищеної довговічності.

**Bespalov Vitaly** – D. Sc. (Eng.), Associate Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis of organic astringent for a production road-build materials of compositions, used for building of structural layers of non-rigid travelling clothes of highways of the promoted longevity.

**Blednov Oleg** – master's student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis of organic binders for the production of composite road construction materials used in the construction of structural layers of non-rigid pavements of high-durability roads.

**Dzuba Alexander** - master's student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: application of processed raw materials in road building.

**Kichigin Vladislav** – master's student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: production of technological and durable road concretes for the construction of structural layers of non-rigid road pavements based on the modification of organic binders.

**Fishchuk Vladislav** – master's student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis of organic binders for the production of composite road construction materials used in the construction of structural layers of non-rigid pavements of high durability roads.

**Skoda Igor** – master's student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis of organic binders for the production of composite road construction materials used in the construction of structural layers of non-rigid pavements of high durability roads.