

13. Битумные и дегтевые вяжущие. Материалы на их основе

ных битумов к термо- и фотохимическому окислению обеспечивается введением в них 2-5% печной сажи. Устойчивость битумов к воздействию микроорганизмов обеспечивается введением добавки 1-3% перманганата калия, 3-5% сульфата и нафтената меди, солей или оксида цинка, пентахлорфенилового эфира и пр.

13.2. Дегтевые и композиционные вяжущие. Эмульсии и пасты

Дегтевые вяжущие. К дегтевым вяжущим относят конденсированные продукты деструктивной (без доступа воздуха) перегонки твердых видов топлива. Наибольшее распространение из дегтевых вяжущих получили продукты термического разложения каменных углей. В процессах разложения каменных углей при 800-900°C без доступа воздуха (коксование, газификация) наряду с коксом, коксовым газом, бензолом, аммиаком и другими химическими продуктами получают смолы (“сырые дегти”). Выход кокса составляет 70-77%, газа 15-25%, бензола и аммиака до 2%, смолы около 10%. Каменноугольные смолы подвергают фракционной разгонке, выделяя легкие, средние, тяжелые и антраценовые масла, получая в остатке *пек*. Пек выпускают трех марок с температурой размягчения: А – 65-75°C, Б – 76-83°C, В – 135-150°C.

Дорожные дегти получают двумя способами: непосредственно при дистилляции каменноугольной смолы (*остаточный деготь* или мягкий пек) и смешением высококипящих фракций каменноугольной смолы и среднетемпературного пека (*составленный деготь*). Больше распространение получил второй способ.

Состав и структура дегтевых вяжущих более сложны, чем битумов. В состав каменноугольных смол входят ароматические углеводороды, гетероциклические соединения, их производные. К основным группам веществ, содержащихся в каменноугольных смолах и дегтях можно отнести: частицы угля, кокса, наиболее богатые углеродом высокомолекулярные соединения, “свободный углерод”, твердые смолы (типа асфальтенов в битумах); пластичные смолы; масла, фенолы, нафталин, антрацен. В смолах содержится до 15% воды. Содержание нафталина, снижающего вяжущие свойства смол в дорожных дегтях, не должно превышать 4-7%, фенолов, растворимых в воде, токсичных соединений – 3-5%.

Каменноугольные дегти, так же как и нефтяные битумы можно считать растворами высокомолекулярных соединений. Компоненты дегтя образуют сложную дисперсную систему, средой в которой являются масла, а дисперсной фазой – свободный углерод и твердые смолы.

Каменноугольные дорожные дегти разделяют на марки в зависимости в основном от вязкости. Вязкость дегтей определяется стандартным вискозиметром по времени истечения пробы 50 мл через отверстия диаметром 5 или 10 мм при температурах 30 и 50°C. Для получения составленного дегтя заданной вязкости смешивают разжижитель (масло) и пек в необходимой пропорции, обеспечивающей требуемую для данной марки вязкость.

Для дегтей характерна сравнительно низкая пластичность, обусловленная небольшим содержанием в них вязкопластичных компонентов и наличием свободного углерода. Интервал пластичности каменноугольных дегтей составляет в среднем 40°C, тогда как нефтяных битумов на 15-25°C выше.

Теплоустойчивость дегтей меньше чем нефтяных битумов (рис. 13.7), что объясняется их более грубой дисперсностью и повышенной плавкостью смол. С увеличением содержания грубодисперсного свободного углерода теплоустойчивость дегтей повышается. Для дегтей характерна также и более низкая водостойкость, вследствие того, что они содержат в своем составе водорастворимые вещества – фенолы. Вместе с тем, содержание фенолов и некоторых других соединений, являющихся сильными антисептиками, придает дегтям выраженные антисептические свойства. Эта особенность дегтей широко используется в технологии гидроизоляционных материалов.

Дегтевые вяжущие обладают значительно более высокими адгезионными свойствами по сравнению с нефтяными битумами. Эта их положительная особенность объясняется содержанием большого количества веществ с полярными группами.

Старение дегтевых вяжущих происходит значительно интенсивнее, чем нефтяных битумов. Под действием солнечного света и тепла масла, входящие в них, испаряются в дорожном покрытии и частично полимеризуются. Вследствие наличия ненасыщенных связей высокомолекулярные соединения легко подвергаются воздействию кислорода воздуха и погодных факторов. Ряд токсичных веществ,

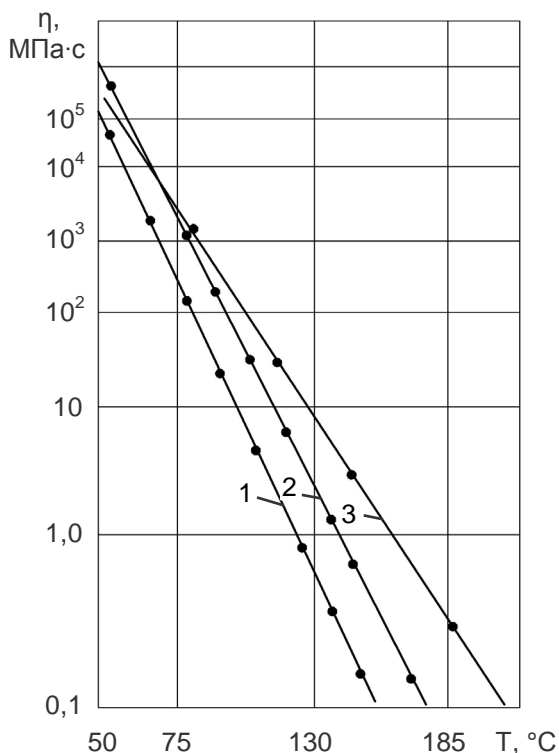


Рис. 13.7. Зависимость вязкости каменноугольного дегтя от температуры:
1 – каменноугольный деготь; 2 – каменноугольный деготь, модифицированный каменноугольной пылью; 3 – нефтяной битум

вводят также тонкодисперсные наполнители, смешивают с нефтяным, а также природным вязким битумом или асфальтитом, небольшими количествами синтетических полимеров и каучуков, добавляют серу.

Композиционные вяжущие. Характерные недостатки битумных и дегтевых вяжущих в значительной мере устраняются при их рациональном совмещении. Композиционные битумно-дегтевые вяжущие имеют повышенную биостойкость, атмосферостойкость, улучшенную клеящую способность и меньшую чувствительность к

входящих в дегти, могут оказывать вредное влияние на человека, поэтому санитарными нормами запрещено их применение для устройства верхних слоев покрытий в городах и поселках, а также для устройства полов в промышленных и бытовых зданиях.

Улучшение свойств дегтевых вяжущих направлено, в основном, на повышение их вязкости и погодостойкости, расширение интервала пластичности. С этой целью их окисляют воздухом, повышают содержание веществ, нерастворимых в толуоле, введением среднетемпературного пека,

температурным колебаниям. Наиболее распространены композиции, содержащие 67-70% битума и 25-30% дегтя. Возможные пределы содержания обоих компонентов при получении их гомогенной смеси расширяются при снижении количества свободного углерода в дегтях и пеках и незначительной концентрации парафинов в битумах.

Разновидностью дегтебитумных вяжущих является гудрокам. *Гудрокам* – продукт совместного окисления вязких битумов или гудрона с антраценовым или тяжелым каменноугольным (шпало-пропиточным) маслом в соотношении 1:1 при температуре 200...230°C. Гудрокам – твердый материал, его температура размягчения 75...130°C. В отличие от битума гудрокам обеспечивает биостойкость пропитываемых органических материалов и имеет ряд других улучшенных свойств.

В строительстве автомобильных дорог находят применение *сернобитумные* вяжущие. При температуре 130-140°C в битуме хорошо диспергируется до 20% серы. Сера плавится при 119°C и имеет более низкую вязкость чем битум. Так, в диапазоне 120-150°C вязкость серы составляет $8 \cdot 10^3$ Па·с, а битума (с пенетрацией при 25° равной 150-200) – 0,35 Па·с. Введение в битум серы способствует существенному увеличению его теплостойкости, повышению твердости. При обработке битума серой образуются полисульфидные соединения, которые переходят в циклические сульфиды с образованием межмолекулярных поперечных связей. При высоких температурах (выше 200°C) сера действует на битум аналогично кислороду, способствуя повышению содержания асфальтенов. При получении сернобитумных вяжущих необходимо учитывать возможность выделения токсичных газов при нагревании серы с битумом, а также горючесть серы.

Для повышения эластичности, температуры размягчения, прочности и долговечности битумов эффективными добавками являются резинокаучуковые вещества. Так, при соотношении резины и битума 1:1 относительное удлинение увеличивается больше чем в 2 раза, эластичность почти в 3 раза, сопротивление разрыву возрастает до 0,8 МПа, температура размягчения до 120°C, а температура хрупкости снижается до – 20°C. Этот существенный эффект в значительной мере объясняется образованием высокооднородной смеси и связыванием части масел в битумах резиной, что предотвращает их

13. Битумные и дегтевые вяжущие. Материалы на их основе

испарение и быстрое старение материала. Содержание резины в *резинобитумных* вяжущих колеблется от 5 до 30%, причем оптимальная их концентрация увеличивается по мере снижения вязкости битума. Для изготовления резинобитумов применяют обычно измельченную резину из старых автомобильных покрышек, а также отходы производства. Получение резинобитумного вяжущего заключается в сплавлении измельченной резины с битумом при температуре 160-200°C и непрерывном перемешивании до полной гомогенизации. При механических воздействиях в среде расплавленного битума резина девулканизируется, приобретая высокую пластичность.

Оптимизация свойств битумных и дегтевых вяжущих достигается совмещением их с полимерными добавками. Полимерные добавки улучшают упругие свойства, растяжимость, когезию органических вяжущих. Наибольшее применение нашли эпоксидные смолы, поливинилацетат, полистирол, синтетические каучуки и латекс. Из отходов промышленности чаще других используют атактический полипропилен, полиэтилен, кубовые остатки ректификации стирола и др.

Все полимерные добавки к битумам и дегтям можно разделить на две категории. К первой можно отнести полимеры, макромолекулы которых характеризуются склонностью к ассоциированию, содержат функциональные группы и могут образовывать прочную пространственную сетку в результате взаимодействия этих групп с асфальтенами и возникновения химических связей. Ко второй группе относят полимеры, макромолекулы которых не проявляют склонности к ассоциированию и способны образовать сетку вследствие переплетения цепей.

Используемые для приготовления *полимербитумных* и *полимердегтевых композиций* натуральные и синтетические каучуки относятся, как правило, ко второй категории, термоэластопласты - к первой. Оптимальность молекулярной массы полимеров для приготовления композиционных вяжущих связана с совместимостью полимеров с битумом или дегтями, т.е. равномерностью и дисперсностью распределения полимера в массе вяжущих. Изучение добавок линейных и сетчатых полимеров показало, в частности, что битумы не совмещаются с ароматическими полимерами большой молекулярной массы.

Эмульсии и пасты. Битумы и дегти относятся к неполярным веществам и не растворяются в полярной жидкости – воде. Получение однородных водных дисперсий органических вяжущих в воде возможно при их эмульгировании с помощью водорастворимых поверхностно-активных веществ или минеральных тонкодисперсных порошков, нерастворимых в воде. В строительстве применяют преимущественно *битумные эмульсии*, которые в зависимости от вида ПАВ классифицируют на анионные (ЭБА) и катионные (ЭБК). По смешиваемости с минеральными материалами каждый вид эмульсии еще дополнительно разделяют на классы. Показатель смешиваемости косвенно характеризует склонность эмульсии к распаду.

В качестве анионоактивных эмульгаторов применяют анионоактивные мыла: щелочные соли нафтеновых и смоляных кислот, лигносульфонаты и др. Катионоактивными эмульгаторами служат катионоактивные мыла: амины, полиамины, катапин и др. Содержание водорастворимых эмульгаторов в эмульсиях обычно не превышает 3%. Эмульсии с анионоактивными эмульгаторами относят к щелочным, с катионоактивными – к кислым.

В зависимости от особенностей исходных компонентов и состава получают прямые и обратные эмульсии. В первых капли битума диспергированы в воде, в других вода диспергирована в битуме. В основном применяют прямые эмульсии, получаемые в эмульсионных установках механического или акустического действия, куда подают битум и нагретый до 70-80°C водный раствор эмульгатора.

При перемешивании с каменными материалами в результате адсорбции эмульгаторов на их поверхности, поглощения и испарения воды происходит распад эмульсий. Скорость распада можно регулировать путем соответствующего корректирования рН эмульсий с помощью щелочей, солей или кислот. Устойчивые эмульсии с анионоактивными эмульгаторами имеют рН=7-11, катионоактивными – 3-6.

Наряду с добавками, повышающими устойчивость эмульсий возможно введение в их состав добавок, ускоряющих распад. В качестве таких добавок применяют соли кальция и магния, серноокислого железа, квасцы.

Битумные и дегтевые эмульсии применяют в качестве вяжущих для приготовления “черного щебня”, поверхностной обработки и

13. Битумные и дегтевые вяжущие. Материалы на их основе

ремонта покрытий, укрепления откосов, ухода за твердеющим бетоном.

Наличие в составе эмульсий водорастворимых эмульгаторов несколько снижает водостойчивость гидроизоляционного покрытия при длительном действии воды, вызывая реэмульгирование битума. Этого недостатка лишены битумные эмульсионные пасты – разновидность эмульсий на основе твердых эмульгаторов. Эмульгаторами для паст служат пластичные глины, известь, цемент и другие высокодисперсные вещества. Активность эмульгатора определяется в первую очередь содержанием в нем коллоидных частиц мельче 0,005 мм. Она зависит также и от его минералогического состава. К наиболее активным относятся эмульгаторы на основе бентонитовых и каолиновых глин. Рекомендуемые соотношения компонентов в битумных пастах приведены в табл. 13.3.

Таблица 13.3

Рекомендуемые составы битумных эмульгированных паст на битуме БНД 40/60

Эмульгатор	Содержание компонентов, % массы		
	битума	воды	эмульгатора
Глина высокопластичная	55-65	25-37	8-10
пластичная	45-50	31-45	10-14
Суглинок тяжелый	40-50	30-45	15-20
легкий пылеватый	35-40	25-30	30-35
Известь гашеная I сорта	50-55	33-42	8-12
II сорта	45-50	34-43	12-16
Трепел, лесс, диатомит	50-55	30-40	10-15
Молотый асбест, кирпич, шамот, базальт	30-35	30-35	30-35

Высокодисперсные глинобитумные пасты устойчивы при хранении, в них битумные частицы не коагулируют даже после 10 лет