

УДК 691.327 : 666.972.55

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ НА СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ И БЕТОНОВ

В. А. ВЕРЕНЬКО

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени политехнический институт

Одной из добавок, позволяющей регулировать свойства органических вяжущих и бетонов на их основе, является элементарная сера. Действие серы крайне разнообразно. Она применяется как для пластификации, так и для повышения вязкости органического вяжущего. Позволяет добиться роста прочности и долговечности асфальто- и дегтебетонов, а также сократить расход вяжущего на их приготовление. Учитывая такой широкий диапазон влияния серы, важно знать механизм происходящих процессов, сущность которых еще требует выработки единого мнения. Решению некоторых аспектов данной проблемы посвящена настоящая работа.

Для изменения свойств органических вяжущих — битумов или дегтей — сера вводится в количестве 3—20% от их массы и может способствовать падению и повышению их вязкости и теплоустойчивости [1, 2]. Определяющим фактором является температурный режим.

Эффект пластификации органического вяжущего наблюдается в результате его смешения с серой при температуре 120—140°C. Механизм пластификации можно объяснить растворимостью серы и переходом ее во временное аморфное состояние в среде углеводородов, а также разрушением структурного, коагуляционного каркаса органического вяжущего за счет адсорбции и взаимодействия серы с активными группами структурообразующих компонент.

Исследования пластифицирующего эффекта производили применительно к дегтям, получаемым окислением каменноугольной смолы кислородом воздуха. Отбирались три образца вяжущего, характеризующихся следующими показателями: вязкость при 50°C — 24, 70, 126 Па·с; пенетрация при 25°C — 190, 110 и 50 П, содержание частиц нерастворимых в толуоле — 12, 18, 28%, содержание нафталина — 4, 1,5, 0,7; количество фракций отгоняющихся при температуре 300°C — 17, 14, 6%.

Исследования показали, что рост пенетрации на вторые сутки после ввода серы достигает 40—65% (рис. 1). Причем, чем ниже вязкость исходного дегтя, тем выше падение вязкости. Однако с течением времени пластифицирующий эффект снижается, и через 8—10 суток вязкость вяжущего близка или даже выше исходной. Это свидетельствует о преобладании эффекта перехода серы в аморфное состояние над остальными процессами. Снижение вязкости за счет разрушения коагуляционного каркаса заметно только для вяжущих повышенной вязкости (рис. 1) и не превышает 20%. Такое же положение наблюдается у битумов [1]. Что касается влияния химического взаимодействия серы с углеводородами, то при температуре 120—140°C оно незначительно и практически не сказывается на свойствах вяжущего. Отсутствует также изменение структуры дегтя (содержание частиц нерастворимых в толуоле и другие вышеприведенные характеристики дегтя остаются практически одинаковыми, кроме вязкости). Учитывая, что пластифицирующий эффект наблюдается непродолжительное время, он может быть использован только для повышения удобоукладываемости и уплотняемости асфальтобетонных смесей, но не трещиностойкости асфальтобетона.

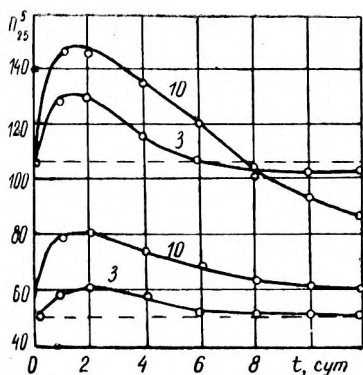


Рис. 1. Зависимость пенетрации дегтей с добавкой серы от времени

цифры на кривых — содержание серы, %; верхняя пара кривых соответствует дегтю вязкостью 70 Па · с, нижняя — 126 Па · с при 50 °С

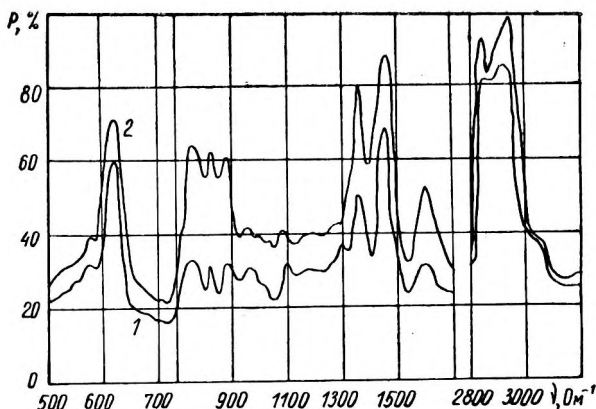


Рис. 2. ИК-спектры битумов с добавкой СШ, вводимого при температуре 130—140 °С

1 — битум без добавки СШ; 2 — содержание СШ — 30%

Если смесь серы и органического вяжущего выдерживается определенный промежуток времени при температуре 180—200 °С, то наблюдается повышение вязкости и теплоустойчивости, растет количество смол и асфальтенов в битуме [1] и дегте [2]. Рост вязкости и теплоустойчивости объясняется окисляющим эффектом серы, которая вступая в реакцию дегидратации с углеводородами, замещает атомы водорода и способствует росту молекулярной массы.

Исследование дегтей методом ИК-спектроскопии показало, что при температуре 180—200 °С, кроме реакции дегидратации, протекают процессы полимеризации с вулканизацией (исчезает полоса валентных колебаний двойной связи —1640 см<sup>-1</sup>, ослабевают полосы поглощения характеристических колебаний ароматического замещения —840, 820, 780, 760 см<sup>-1</sup>), а также поликонденсации (исчезают полосы валентных колебаний связи С—О фенолов, спиртов, эфиров —1100—1300 см<sup>-1</sup>). За счет взаимодействия линейных молекул серы, возникающих при повышенной температуре с непредельными углеводородами, которые постоянно образуются в процессе реакций дегидратации, происходит сшивание макромолекул и образование сетчатых структур, что ведет к резкому нарастанию вязкости и теплоустойчивости вяжущего [2].

Следовательно, изменение свойств органического вяжущего в результате его взаимодействия с серой при повышенных температурах вызвано глубокими химическими процессами, в результате которых увеличивается количество структурообразующих комплексов типа асфальтенов и других высокомолекулярных соединений.

Регулирование свойств вяжущих путем ввода серы в количестве 3—20% хотя и достаточно эффективно, но не позволяет решать главной проблемы сегодняшнего дня, стоящей перед дорожниками — проблемы экономии органического вяжущего. Для решения этой проблемы, согласно [3, 4], сера вводится в количестве 20—80% от массы вяжущего при температуре 120—140 °С и позволяет добиться, кроме его экономии, повышения прочности, долговечности, бензо- и маслостойкости асфальто- и дегтебетонов, т. е. сера в этом случае используется для изменения свойств материала на уровне структуры бетона.

Результаты исследований методом ИК-спектроскопии, а также dilatометрические исследования [5] показали, что при температурах 120—140 °С присутствие серосодержащего материала, в частности серного

шлама (СШ) [3], не сказывается на химическом строении дегтя и битума (рис. 2). Химическое взаимодействие наблюдается только при повышенных температурах и связано с окисляющим эффектом.

При смешении серы или серосодержащих материалов с битумом (дегтем) в количестве более 20% образуется коллоидная система, дисперсной фазой в которой является сера. Размеры частиц дисперсной фазы зависят от вида вяжущего и технологии смешения. В случае применения коллоидных мельниц размеры капель серы составляют 1—50 мк [4]. При перемешивании серы с органическим вяжущим непосредственно в асфальтосмесителе размеры частиц достигают 150 мк. Выполненные нами микроскопические исследования позволили установить, что размеры агрегатов серы в структуре бетона и их расположение зависят от ее количества. При содержании серы до 30% размеры капель составляют 40—120 мк, при 30—60% — 10—80 мк и при содержании более 60% капельки серы взаимодействуют друг с другом.

После охлаждения системы сера — органическое вяжущее происходит постепенная кристаллизация расплавленной серы, которая может длиться несколько часов, а при малом содержании и суток (рис. 1). Поэтому на поверхности асфальтобетонных образцов, полученных на вяжущем из серо-битумной композиции, через двое — трое суток появляется желтый налет кристалликов серы размером 10—100 мк.

Анализ свойств систем сера — органическое вяжущее показал, что их поведение подобно наполненным при малом содержании серы и наполненным твердообразным при ее повышенном количестве [3].

Таким образом, сера образует самостоятельную фазу в вяжущем как в расплавленном состоянии, так и после охлаждения и кристаллизации. Частицы серы после охлаждения представляют собой рассеянные в среде органического вяжущего кристаллические образования, создающие при повышенных количествах серы сплошную сетку, т. е. сера в структуре вяжущего и бетона действует по механизму наполнителя. Однако сера и серосодержащие материалы — особый наполнитель.

Во-первых, это наполнитель более активный по сравнению с доломитовым и известняковым порошком, с точки зрения структурирующей способности, что объясняется более мелким диспергированием серы (1—100 мк), а также ее высокой поверхностной активностью. Подтверждением прочного сцепления агрегатов серы и битума является увеличение прочности образцов бетона, приготовленных на активированном минеральном порошке по сравнению с неактивированным, вяжущим для которых служила чистая сера, в 1,2—1,3 раза. Кроме того, органические вяжущие с добавкой серы имеют более высокую пластическую вязкость [3].

Второй, главной особенностью серы как наполнителя, является кольтматирующий эффект. В отличие от обычного наполнителя в виде минерального порошка ввод серы, при прочих равных условиях, позволяет повысить плотность бетона в 3—4 раза. Например, если водонасыщение песчаного асфальтобетона, содержащего 6% битума и 3% минерального порошка, составляет 12%, то у асфальтобетона, содержащего 6% битума и 3% серы, уже 3,5%. Связано это с тем, что сера и органическое вяжущее в момент обволакивания частиц каменного материала находятся в одной фазе (жидкой) и органическое вяжущее расходуется только на покрытие каменных частиц, а жидкая сера, выделяясь из эмульсии, заполняет имеющиеся поры и пустоты, прочно соединяя их стенки кристаллизационной связью. В то время как обычный минеральный порошок, обладающий большой удельной поверхностью, «забирает» основную долю органического вяжущего на покрытие и склеивание своих частиц. Кроме того, в эффект роста плотности бетонов с добавкой серы вносит свою лепту и технологический фактор, связан-

ный с существенным повышением подвижности и удобоукладываемости смеси за счет низкой вязкости расплавленной серы (0,0065 Па·с). Исследования показали, что с точки зрения роста плотности, 1% серы эквивалентен 0,55—0,6% битума.

Вывод, что элементарная сера, образуя в межзерновом пространстве кристаллизационные связи, не требует затрат органического вяжущего на покрытие своих частиц, подтверждают исследования зависимости свойств асфальто- и дегтебетонов от количества вяжущего, которые показали, что оптимальное количество вяжущего не зависит от количества введенного серосодержащего материала [5].

Третьей особенностью серы как наполнителя является то, что она действует в качестве армирующего материала, обладающего вяжущими свойствами. Как уже отмечалось выше, кристаллические агрегаты серы способны образовать пространственный каркас, состоящий из соединенных между собой более мелких агрегатов и придающий свойства твердообразных структур. Данные кристаллические образования, взаимодействуя через высокоструктурированные прослойки битума, приводят к резкому повышению жесткости межзернового пространства по сравнению с обычным асфальтовяжущим и созданию композиционной структуры бетона.

С целью оценки «удельного веса» влияния кристаллизационных связей на свойства бетона был выполнен следующий эксперимент. Асфальтобетонные балочки в возрасте 10-ти суток, содержащие различное количество серного шлама, испытывались на прочность при изгибе. Вторая партия аналогичных балочек нагревалась до температуры 105 °С (ниже точки плавления серы), подвергалась разрушению и доводилась до состояния рыхлой смеси. Из полученной смеси формовали балочки и доводили их плотность до исходной соответствующим увеличением уровня нагрузки, который устанавливался по предварительно полученному тарифовочному графику. Если в материале существуют кристаллизационные связи, способные воспринимать нагрузку, то после их разрушения, при прочих равных условиях, прочность будет снижаться.

Анализ результатов исследований показал, что существует критическая концентрация серосодержащего материала, ниже которой влиянием армирующего эффекта серы можно пренебречь. Данная концентрация составляет 30—50% и зависит от соотношения сера—органическое вяжущее, суммарного количества вяжущего, структурных особенностей материала. Бетоны, у которых содержание серы меньше критической концентрации, не проявляют заметных особенностей в механическом поведении от обычных. Если содержание серы выше критической концентрации, появляются определенные особенности в характере изменения прочностных и деформационных свойств материала [5, 6], основные из которых: упрочнение структуры в результате реологических процессов, временная зависимость предела пластичности, рост предельной деформации с увеличением количества серы при низких температурах [6].

Таким образом, элементарная сера в структуре асфальто- и дегтебетонов действует по механизму активного, кольматирующего и армирующего наполнителя. Все три особенности действия серы как наполнителя находятся в неразрывном единстве между собой. Действие серы по механизму наполнителя требует рассматривать ее не как эквивалентную замену битуму, а как добавку, повышающую плотность, прочность и другие характеристики материала.

**Вывод.** На основе установленного влияния элементарной серы на свойства органических вяжущих и бетонов можно направленно регулировать свойства материала варьированием количества и температуры ввода серы.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Гурарий Е. М. Влияние серы на структурообразование в битумах.— В сб.: Пути улучшения свойств асфальтобетонных и других битумоминеральных смесей. (Тр. Союздорнии, вып. 44).— М., 1971, с. 137—145. [2]. Яцевич И. К., Веренько В. А. Исследование некоторых способов улучшения реологических свойств каменноугольных дегтей.— В сб.: Автомобильный транспорт и дороги, вып. 7, 1980, с. 140—143. [3]. Яцевич И. К., Веренько В. А. Исследование реологических свойств дегтебетонов с добавкой серы и серосодержащих материалов.— Там же, с. 125—132. [4]. Beandoin I. I., Sereda P. I. A two—continuous—phase sulfur— asphalt composite— development and characterization.— "Canadian Journal of Civil Engineering". 1979, 6, N 3, p. 406—412. [5]. Веренько В. А. Исследование прочностных свойств композиционных материалов.— В сб.: Автомобильный транспорт и дороги, вып. 8, 1981, с. 85—89. [6]. Веренько В. А., Лытов С. И. Особенности деформационного поведения асфальто- и дегтебетонов с добавкой серы.— В сб.: Автомобильный транспорт и дороги, вып. 10, 1984, с. 111—115.

УДК 666.97.546.22

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
СЕРНЫХ ВЯЖУЩИХЮ. И. ОРЛОВСКИЙ, Л. Е. ТРУШ, Е. В. ЮРЬЕВА  
НИИСМИ (Львовский филиал)

Львовским филиалом НИИСМИ проводятся исследования серных вяжущих, растворов и бетонов на их основе с применением добавок различного назначения.

Основные предпосылки к использованию серы в качестве вяжущего: свойство ее расплава быстро твердеть при охлаждении, надежно связывая заполнители; высокая химическая стойкость серы к целому ряду агрессивных сред, в особенности высокая сопротивляемость кислотной агрессии; небольшие энергетические затраты на производство серобетонных изделий по сравнению с цементно-бетонными.

Термопластичное связующее на основе серы получают сплавлением при температуре 150°C серы с тонкодисперсными, кислотостойкими наполнителями, пластификаторами и стабилизаторами. В качестве наполнителей применялись: зола-унос Бурштынской ГРЭС и тонкомолотый кварцевый песок; в качестве вяжущего— сера техническая, комовая сорта 9950 ГОСТ 127—76.

С целью установления оптимального соотношения серы и наполнителя (кварцевая мука), играющего роль структурообразователя, было изготовлено 12 серий образцов 2×2×2 см, которые формовались по одной технологии в формах, нагретых до 150°C. Образцы испытывались на сжатие в возрасте 7-ми суток. Соотношение сера: кварцевая мука составляло— 1:0...1:3 с интервалом 0,5. Как показали испытания (рис. 1), оптимальное соотношение по прочности на сжатие и удобоукладываемости— 1:2. Это подтверждается микроскопическими исследованиями структуры образцов с различным соотношением серы и наполнителя. Установлено, что при соотношении 1:2 образцы имеют наиболее плотную структуру и максимальную микротвердость, определенную на приборе ПМТ-3.

Форма и характер поверхности микронаполнителя (текстура зерен) оказывает значительное влияние на прочность серного цемента. Так, изучение кварцевой муки и золы-уноса под микроскопом показало, что среди зерен кварцевой муки содержится значительно большее коли-