

Досліджено вплив кількості наповнювача та температурно-часового фактору на технологічні характеристики пекокомпозиту, такі як теплостійкість, максимальні напруги вигину та стиснення. Розроблено математичну модель процесу отримання пекокомпозиту, яка дозволила визначити оптимальні параметри ведення процесу. Виконані дослідження показали можливість створення на основі модифікованого кам'яновугільного пеку принципово нових композиційних полімерних матеріалів

Ключові слова: кам'яновугільний пек, модифікація, наповнення, пекокомпозит, теплостійкість, максимальна напруга вигину

Исследовано влияние количества наполнителя и температурно-временного фактора на технологические характеристики пекокомпозита, такие как теплостойкость, максимальные напряжения изгиба и сжатия. Разработана математическая модель процесса получения пекокомпозита, которая позволила определить оптимальные условия ведения процесса. Выполненные исследования показали возможность создания на основе модифицированного каменноугольного пека принципиально новых композиционных полимерных материалов

Ключевые слова: каменноугольный пек, модификация, наполнение, пекокомпозит, теплостойкость, максимальное напряжение изгиба

ВПЛИВ УМОВ ОТРИМАННЯ НОВИХ ПЕКОКОМПО- ЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ТЕПЛОСТІЙКІСТЬ ТА МЕХАНІЧНУ МІЦНІСТЬ

В. Ю. Каулін

Старший викладач

Кафедра хімічних технологій

Донецький національний

технічний університет

пл. Шибанкова, 2, м. Красноармійськ,
Донецька обл., Україна, 85300

E-mail: kaulinvu@ukr.net

1. Вступ

Кам'яновугільний пек – найбільш масовий продукт переробки кам'яновугільної смоли. Вихід пеку перевищує 55 % від маси смоли, що переробляється. Потенціальні ресурси пеку в коксохімічній промисловості України оцінюються в приблизно 500 тис. т на рік.

Основна маса кам'яновугільного пеку використовується як сировина для виробництва електродної продукції та пекового коксу. Однак зміни у сировинній базі, технологічному режимі процесу коксування та інші фактори призводять до істотного коливання технологічних характеристик отриманого кам'яновугільного пеку і, частіше за все, до погіршення його якості. Це, у свою чергу, викликає звуження області застосування пеку. Внаслідок цього стає актуальним пошук нових шляхів використання кам'яновугільного пеку.

На сьогодні розробка нових, дешевих композиційних матеріалів є однією з основних світових тенденцій хімічної технології. Кам'яновугільний пек – унікальний продукт з багатим набором властивостей, серед яких є полімерні. Використання полімерних властивостей пеку та управління ними може дозволити більш повно та кваліфіковано використовувати хімічний потенціал кам'яновугільного пеку завдяки створенню на його основі нових конкурентоздатних композиційних матеріалів, які зможуть замінити більш дорогі полімерні та металеві матеріали.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Кам'яновугільний пек представляє собою багатокомпонентну суміш конденсованих ароматичних вуглеводнів та гетероциклів, які в результаті міжмолекулярної взаємодії (водневий зв'язок, взаємодія диполів, дисперсійна взаємодія) утворюють надмолекулярні структури.

Кам'яновугільний пек може служити полімерною матрицею. Це твердження ґрунтується на тому, що пеку притаманні деякі полімерні властивості [1].

Полімерні властивості кам'яновугільного пеку обумовлені передусім фізико-хімічними властивостями β - і α_2 -фракцій. Кам'яновугільний пек можна віднести до аморфних полімерів, які в залежності від температури можуть знаходитися в 3-х фізичних станах: склоподібному, високоеластичному та в'язко текучому. Як і полімери, пек характеризується температурою розм'якшення і має інтервал пластичності, здатен до утворення великого різноманіття надмолекулярних структур, різко змінює склад і властивості при додаванні незначних кількостей хімічних добавок. Кам'яновугільний пек є термопластичним матеріалом.

Однак низька механічна міцність та теплостійкість кам'яновугільного пеку не дозволяють виробляти на його основі конструкційні композиційні матеріали з високими експлуатаційними характеристиками, тому

для того, щоб використовувати кам'яновугільний пек в якості полімерної матриці для створення композиційних полімерних матеріалів, його полімерні властивості слід посилювати. Враховуючи те, що кам'яновугільний пек завдяки особливостям свого складу та будови представляє собою надзвичайно реакційноздатний матеріал, найбільш прийнятний метод для вирішення цієї задачі – метод хімічної модифікації.

Аналіз літературних джерел у цьому напрямку показав наявність великої кількості досліджень з модифікації кам'яновугільного пеку. Дослідниками використовувалося безліч різноманітних органічних і неорганічних добавок: формальдегід [2], сульфанілова кислота [3, 4], відходи коксохімічного виробництва, зокрема полімери бензолного відділення [5, 6], поліакрилонітріл [7], полімалеїмідні смоли [8], *p*-метилбензальдегід [9], полістирол, полівінілхлорид, політетрафторетилен [10] та багато інших. Абсолютна більшість цих робіт направлені на дослідження процесів, що відбуваються в пеку під дією хімічних добавок при високих температурах (300 °C і вище). Мета цих досліджень – вплив на процеси карбонізації кам'яновугільного пеку.

Модифікація кам'яновугільного пеку активними полімерними добавками в низькотемпературній області також показала можливість коригувати та змінювати властивості пеку. Активні полімерні добавки здійснюють великий вплив на термохімічні та структурні перетворення кам'яновугільного пеку. Їх дія проявляється у зміні структурно-групового складу, теплофізичних, реологічних, механічних властивостей пеку [11–12].

Термохімічні перетворення в низькотемпературній області (до 200 °C), що відбуваються у пеку під дією активних полімерних добавок, призводять до підвищення в'язкості і температури розм'якшення пеку на 15–20 °C. За рахунок структурних змін покращуються механічні властивості пеку: міцність на стиснення збільшується у 7 разів, міцність на вигин – у 2 рази, модуль пружності на стиснення – 7 разів, модуль пружності на вигин у 3,5 рази [13].

Введення в пекополімерну матрицю наповнювача значно покращує технологічні та експлуатаційні властивості пекокомполімеру [13]. При створенні композиційних матеріалів важливим фактором є природа наповнювача. Найбільший інтерес представляє волокнистий наповнювач – азбест. Азбест використовується в полімерних композитах у якості посилюючого наповнювача, надаючи виробам підвищені міцність та модуль пружності на вигин, покращуючи теплостійкість.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи є випробування модифікованих пеків у якості матриці в композиційних матеріалах.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- визначення впливу кількості наповнювача та температурно-часового фактору на властивості пекокомполімеру;

- встановлення оптимальних умов процесу отримання пекокомполімеру.

4. Матеріали та методи дослідження впливу модифікаторів та наповнювача на термохімічні, структурні перетворення і властивості кам'яновугільного пеку

4. 1. Досліджувані матеріали, що використовувалися в експериментах

Для проведення лабораторних досліджень використовували кам'яновугільний пек з наступним фракційним складом (%): α -фракція 34,9; α_1 -фракція 8,0; β -фракція 34,1; γ -фракція 31,0. Температура розм'якшення: по методу кільце-стрижень 80 °C, по Віка 53 °C. В'язкість при 135 °C 10 Па·с, щільність 1300 кг/м³, вихід летючих 55 %.

Полівінілхлорид (ПВХ) – аморфний полімер з високою міжмолекулярною взаємодією, володіє високою міцністю та теплостійкістю.

Малеїнізований етиленвілацетат (МЕВА) – полімер з невисокою полярністю, завдяки привитим малеїновим групам володіє підвищеною реакційною здатністю та здатністю утворювати міцні зв'язки на межі розділу фаз.

В якості наповнювача пекополімерної матриці використовували азбест. Азбест відноситься до класу дисперсних наповнювачів, за походженням – мінеральних, за формою – волокнистих. За хімічним складом азбест – сильно гідратований силікат магнію із загальною формулою $Mg_6[(OH)_4Si_2O_5]_2$.

4. 2. Обладнання та методика визначення основних показників модифікованих пеків

Методика експерименту полягала в наступному.

Кам'яновугільний пек і модифікатори (ПВХ 3 % від пеку, МЕВА 5 % від пеку) перемішували з наповнювачем у кількості до 40 % від пеку. Всі операції змішення проводили у високошвидкісному змішувачі.

Далі отриману однорідну суміш завантажували до реактору, який попередньо нагрівали до необхідної температури експерименту ($t=140-180$ °C), і накривали кришкою. Через певний проміжок часу (у залежності від температури експерименту), коли суміш достатньо розплавлялася, вмикали мішалки та засікали необхідний час експерименту ($\tau=20-60$ хв). По закінченні відведеного часу мішалки вимикали та вивантажували отриманий пекокомполімер. Далі методом гарячого пресування за допомогою прес-форм та гідравлічного лабораторного пресу напружували партію зразків для випробувань на теплостійкість та механічну міцність.

Багатоцільові зразки для механічних випробувань були отримані у відповідності до стандарту ISO 3167. Такий підхід забезпечує отримання зразків зі схожою внутрішньою структурою (орієнтацією, залишковими напруженнями) та дозволяє проводити співставлення результатів різних типів випробувань.

Основними показниками властивостей отриманих зразків пекокомполімеру, що визначалися в експерименті були теплостійкість по Віка (t_B), максимальна напруга вигину (σ_B) та максимальна напруга стиснення (σ_C).

Для оцінки впливу модифікаторів на кам'яновугільний пек обрано сучасні методи дослідження та необхідне обладнання.

Метод визначення теплостійкості полімерів за температурою розм'якшення по Віка (стандарт ISO 306) полягає у тому, що зразок піддається дії заданого навантаження (A50 навантаження 10 Н) та нагрівається з певною швидкістю (50 °С/год). У процесі випробування визначається температура (°С), за якої головка індентора заглиблюється у зразок на глибину 1 мм. Під теплостійкістю мається на увазі здатність зразка зберігати свою форму за певної температури та (чи) не перевищувати заданий поріг деформації за температурі випробувань.

Випробування на стиснення та статичний вигин проводилися на універсальній машині M500-CT (компанія Testometric, Велика Британія). Механічні випробування проводилися у повній відповідності з діючими стандартами. Порядок проведення випробувань на стиснення встановлює стандарт ISO 604.

Деформації при вигині – найбільш розповсюджені на практиці види навантаження полімерних композиційних матеріалів.

Міцність при вигині – максимальна напруга, яку витримує зразок при випробуваннях на вигин, визначалася за стандартом ISO 178.

5. Результати досліджень впливу кількості наповнювача та температурно-часового фактору на властивості отриманих пекокомполімерів

Методом математичного моделювання оцінили вплив температури, вмісту азбесту та часу вимішування на процес отримання пекокомполімерів.

Фактори варіювання:

- температура $t=140-180$ °С;
- час вимішування $\tau=20-60$ хв;
- вміст азбесту $s=20-40$ % до пеку.

В якості факторів відгуку обрали:

- температура розм'якшення по Віка, t_B , °С;
- максимальна напруга вигину, σ_B , МПа;
- максимальна напруга стиснення, σ_C , МПа.

Результати досліджень наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Властивості композиційних матеріалів, отриманих на основі модифікованого кам'яновугільного пеку, у залежності від умов їх отримання

| Дослід | t, °С | τ, хв. | s, % | t _B , °С | σ _{виг} , МПа | σ _{стис} , МПа |
|--------|-------|--------|------|---------------------|------------------------|-------------------------|
| 1 | 140 | 20 | 20 | 72 | 33,7 | 29,4 |
| 2 | 180 | 20 | 20 | 77 | 34,2 | 28,2 |
| 3 | 140 | 60 | 20 | 75 | 28,8 | 26,9 |
| 4 | 180 | 60 | 20 | 94 | 23,5 | 28,1 |
| 5 | 140 | 20 | 40 | 81 | 40,6 | 41,0 |
| 6 | 180 | 20 | 40 | 96 | 41,2 | 39,4 |
| 7 | 140 | 60 | 40 | 95 | 23,3 | 38,2 |
| 8 | 180 | 60 | 40 | 110 | 22,2 | 35,8 |
| 9 | 160 | 40 | 30 | 89 | 30,1 | 37,8 |

За результатами експерименту в кодованому вигляді було отримано рівняння регресії залежності температури розм'якшення за Віком від температури і часу вимішування, а також від вмісту азбесту, яке дозволяє оцінити значимість факторів:

$$t_B = 87,7 + 6,75 \cdot t + 6,0 \cdot \tau + 8,0 \cdot s + 1,75 \cdot t \cdot \tau + 0,75 \cdot t \cdot s + 1,0 \cdot \tau \cdot s \tag{1}$$

З рівняння видно, що найбільший вплив мають фактори вмісту наповнювача, температури і часу вимішування. Регресійне рівняння в натуральній формі має наступний вигляд:

$$t_B = 50 + 0,05 \cdot t - 0,55 \cdot \tau + 0,0044 \cdot t \cdot \tau + 0,0038 \cdot t \cdot s + 0,005 \cdot \tau \cdot s \tag{2}$$

Коефіцієнт кореляції складає $R^2=97,84$ %.

На рис. 1 представлена поверхня відгуку t_B в натуральній формі.

Рівняння регресії в кодованому вигляді залежності максимальної напруги вигину від температури і часу вимішування, а також від вмісту азбесту, яке дозволяє оцінити значимість факторів:

$$\sigma_B = 30,8 - 0,6625 \cdot t - 6,4875 \cdot \tau + 0,88758 \cdot s - 0,9375 \cdot t \cdot \tau + 0,5375 \cdot t \cdot s - 2,5875 \cdot \tau \cdot s \tag{3}$$

З рівняння видно, що найбільший вплив має фактор часу вимішування та сумісна дія факторів часу вимішування і вмісту наповнювача.

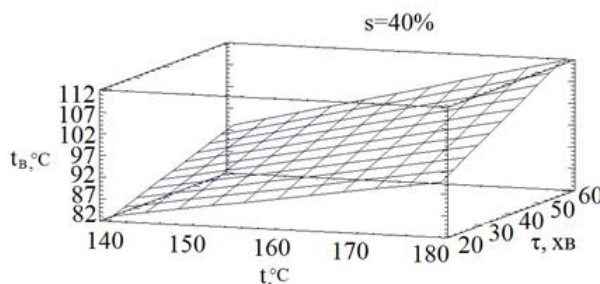


Рис. 1. Поверхня відгуку t_B у натуральній формі

Регресійне рівняння в натуральній формі має наступний вигляд:

$$\sigma_B = 28,8 - 0,02 \cdot t + 0,43875 \cdot \tau + 0,18 \cdot s - 0,00234 \cdot t \cdot \tau + 0,0027 \cdot t \cdot s - 0,0129 \cdot \tau \cdot s \tag{4}$$

Коефіцієнт кореляції складає $R^2=99,34$ %.

На рис. 2 представлена поверхня відгуку σ_B в натуральній формі.

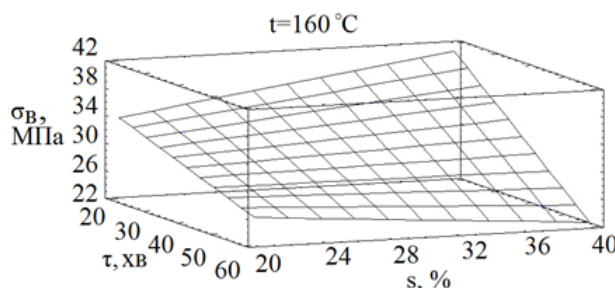


Рис. 2. Поверхня відгуку σ_B у натуральній формі

У результаті експерименту в кодованому вигляді було отримано рівняння регресії залежності макси-

мальної напруги стиснення від температури і часу вимішування, а також від вмісту азбесту, яке дозволяє оцінити значимість факторів:

$$\sigma_c = 33,9 - 0,5 \cdot t - 1,25 \cdot \tau + 5,225 \cdot s + 0,2 \cdot t \cdot \tau - 0,5 \cdot t \cdot s - 0,475 \cdot \tau \cdot s \quad (5)$$

Найбільш значимий фактор – вміст наповнювача. Регресійне рівняння в натуральній формі має наступний вигляд:

$$\sigma_c = 12,8 + 0,03 \cdot t - 0,065 \cdot \tau + 1,02 \cdot s + 0,0005 \cdot t \cdot \tau - 0,0025 \cdot t \cdot s - 0,0024 \cdot \tau \cdot s \quad (6)$$

Коефіцієнт кореляції складає $R^2=92,62\%$.

На рис. 3 представлена поверхня відгуку σ_c в натуральній формі.

Таким чином, на підставі експериментальних досліджень були отримані математичні моделі процесу отримання дисперсно-наповнених полімерних композиційних матеріалів, за якими можливо визначити теплостійкість за Віком, максимальні напруги вигину та стиснення при заданих факторах впливу (температура, час вимішування та вміст наповнювача). Перевірка моделей на адекватність показала, що розраховані за моделями значення відгуків відрізняються від експериментальних значень не більше 3,95%. Математичні моделі дозволили знайти оптимальні значення факторів впливу, при яких досягаються максимальні значення теплостійкості за Віком, максимальної напруги вигину і стиснення.

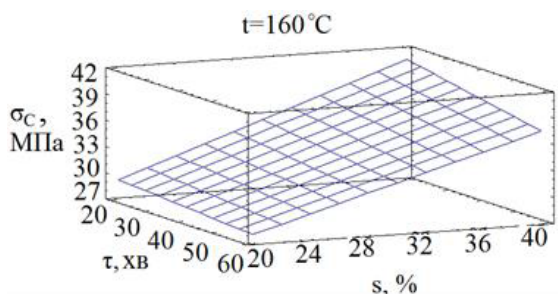


Рис. 3. Поверхня відгуку σ_c у натуральній формі

Математичні моделі процесу отримання пекокомпозииту дали можливість дослідити вплив кожного з факторів – температури експерименту, часу вимішування та вмісту наповнювача – у сукупності з іншими (рис. 4–9).

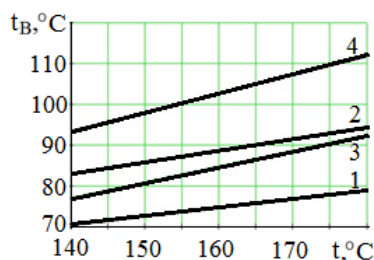


Рис. 4. Вплив температури на t_B в залежності від часу та вмісту азбесту:
1 – $\tau=20$ хв, $s=20\%$; 2 – $\tau=20$ хв, $s=40\%$;
3 – $\tau=60$ хв, $s=20\%$; 4 – $\tau=60$ хв, $s=40\%$

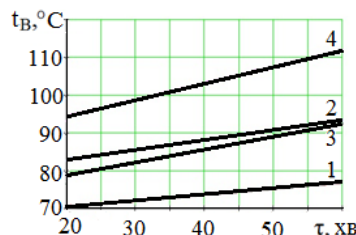


Рис. 5. Вплив часу на t_B в залежності від температури та вмісту азбесту:
1 – $t=140$ °C, $s=20\%$; 2 – $t=140$ °C, $s=40\%$;
3 – $t=180$ °C, $s=20\%$; 4 – $t=180$ °C, $s=40\%$

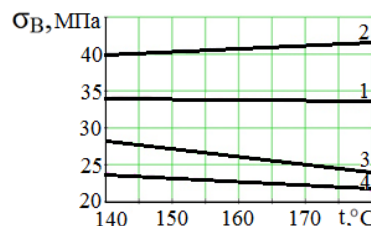


Рис. 6. Вплив температури на σ_B в залежності від часу та вмісту азбесту:
1 – $\tau=20$ хв, $s=20\%$; 2 – $\tau=20$ хв, $s=40\%$;
3 – $\tau=60$ хв, $s=20\%$; 4 – $\tau=60$ хв, $s=40\%$

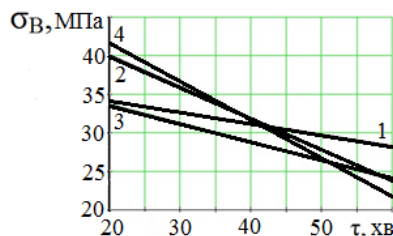


Рис. 7. Вплив часу на σ_B в залежності від температури та вмісту азбесту:
1 – $t=140$ °C, $s=20\%$; 2 – $t=140$ °C, $s=40\%$;
3 – $t=180$ °C, $s=20\%$; 4 – $t=180$ °C, $s=40\%$

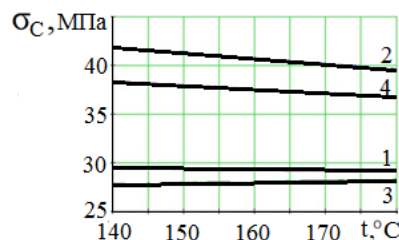


Рис. 8. Вплив температури на σ_c в залежності від часу та вмісту азбесту: 1 – $\tau=20$ хв, $s=20\%$; 2 – $\tau=20$ хв, $s=40\%$;
3 – $\tau=60$ хв, $s=20\%$; 4 – $\tau=60$ хв, $s=40\%$

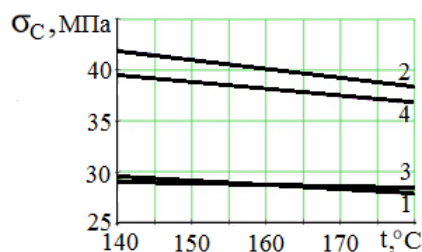


Рис. 9. Вплив часу на σ_c в залежності від температури та вмісту азбесту:
1 – $t=140$ °C, $s=20\%$; 2 – $t=140$ °C, $s=40\%$;
3 – $t=180$ °C, $s=20\%$; 4 – $t=180$ °C, $s=40\%$

6. Обговорення результатів досліджень закономірностей впливу наповнення та температурно-часового фактору на властивості пекокомполімеру

Як видно з наведених рисунків, теплостійкість ПКМ зростає зі збільшенням кількості наповнювача, а також температури та часу змішення (рис. 4, 5).

Як показано на рис. 4, при наповненні азбестом досягається значне підвищення теплостійкості ПКМ. При введенні наповнювача в кількості до 40 % температура розм'якшення по Віка пекокомполімеру збільшується на 20–50 °С у залежності від температурно-часових умов його отримання. Це пояснюється тим, що поверхня наповнювача адсорбує сегменти макромолекул пекополімеру. При цьому утворюється зв'язок пекополімер-наповнювач та різко знижується сегментарна рухливість, що призводить до підвищення температури розм'якшення пекокомполімеру. Згідно сучасних уявлень, характер зміни теплостійкості обумовлений складністю релаксаційних процесів у поверхневих шарах полімерів на межі з твердою поверхнею.

По мірі збільшення вмісту наповнювача підвищується в'язкість пекокомполімеру. Адгезійна взаємодія наповнювача з матрицею подавляє текучість матриці, і, відповідно, зменшує повзучість чи деформацію за певний проміжок часу прикладення навантаження.

Опір деформуванню безпосередньо обумовлений молекулярним рухом за підвищених температур. Різке підвищення температури по Віка на 50 °С при високих температурах переробки (180 °С, рис. 5, лінія 4) у порівнянні з підвищенням на 20 °С (температура переробки 140 °С, рис. 5, лінія 2) при ступені наповнення азбестом 40 % свідчить про зниження гнучкості ланцюгів у результаті утворення додаткових зв'язків з поверхнею або про зменшення конформаційного набору макромолекул поблизу поверхні наповнювача. Підвищення температури до 180 °С та часу контакту до 60 хв (рис. 4, 5) при наповненні пекокомполімеру азбестом створює умови для зростання сумарного числа ефективних зв'язків та зменшення числа конформацій сегментів макромолекул за рахунок скорочення об'єму, у якому раніше здійснювався сегментальний рух. Це призводить до значного підвищення теплостійкості ПКМ.

Максимальне значення температури по Віка пекокомполімеру 112 °С досягається при температурі змішення 180 °С, часі контакту 60 хв та вмісті азбесту 40 %.

При отриманні пекокомполімеру протікають складні за своєю природою хімічні та фізико-хімічні перетворення в самій пекополімерній матриці. Крім того, у формуванні властивостей пекокомполімеру важливу роль грає інтенсивність міжфазної взаємодії. Об'єм пекополімерної матриці, що безпосередньо прилягає до межі розділу пекополімер-наповнювач, має структуру та властивості, що відрізняються від таких у об'ємі. Межа розділу визначає інтенсивність взаємодії пекополімер-наповнювач за допомогою двох структурних параметрів: пряма адгезійна взаємодія фаз, що контактують, та модифікація структури матричного пекополімеру в області контакту.

На першій стадії отримання пекокомполімеру починає плавитися пек. Завдяки низькій в'язкості пек змочує волокна азбесту, які мають шорстку поверхню, вкрити гідроксильними групами, що покращують процес адгезійної взаємодії (змочування).

На другій стадії плавляться активні полімерні добавки, відбувається взаємодія та взаємодія з пеком, який розподілений на поверхні азбестових волокон. Сумарна поверхня контакту збільшується у рази, що приводить до інтенсифікації процесу модифікації кам'яновугільного пеку. Цей процес супроводжується адсорбцією та зміною надмолекулярної структури прилеглого шару.

Посиленню міжфазної взаємодії сприяють хімічні реакції між компонентами пекокомполімеру, що мають реакційноздатні функціональні групи.

Залежність міцності при вигині пекокомполімеру від температури експерименту, часу контакту та вмісту наповнювача показано на рис. 6, 7. Аналіз представлених результатів показав, що температура суттєво не впливає на міцність при вигині пекокомполімеру при 20 хв перемішування (лінії 1 і 2, рис. 6). Однак збільшення часу контакту до 60 хв при підвищенні температури до 180 °С погіршує міцність матеріалу при вигині (лінії 3 і 4, рис. 6).

Найбільший вплив на максимальну напругу вигину має час та кількість азбесту. З підвищенням часу змішення міцність при вигині зменшується (рис. 7), причому тим більше, чим більше вміст наповнювача (лінії 2 і 4).

Міцність пекокомполімеру при вигині зростає зі збільшенням вмісту азбесту (до 40 %) при часі контакту 20 хв незалежно від температури (криві 1 і 3, рис. 7).

Якщо час контакту зростає до 60 хв, то міцність при вигині спочатку зростає при збільшенні вмісту наповнювача до 20 %, а потім зменшується при наповненні азбестом до 40 % (криві 2 і 4, рис. 7). Міцність при вигині пекокомполімеру, наповненого азбестом при 180 °С (крива 4, рис. 7), менше, ніж наповненого при температурі 140 °С (крива 2, рис. 7).

Збільшення часу контакту до 60 хв приводить до розвитку небажаних процесів деструкції та поліконденсації в пекополімерній матриці, що викликає сильне структурування системи. Це призводить до зниження здатності пекополімерної матриці до високоеластичної деформації. Пекополімерна матриця стає крихкою. Зміна структури та властивостей пекополімеру змінює адгезійну взаємодію на поверхні контакту. Погіршення адгезійної взаємодії особливо помітне при збільшенні вмісту азбесту вище 20 %, коли спостерігається зниження міцності при вигині.

Максимальне значення міцності при вигині пекокомполімеру 41 МПа досягається при температурі 180 °С, вмісті наповнювача 40 % та часі контакту 20 хв.

Залежність максимальної напруги стиснення від вмісту наповнювача та температурно-часових умов отримання пекокомполімеру показано на рис. 8, 9.

Вплив температури спостерігається при високому ступені наповнення (40 %): підвищення температури до 180 °С знижує міцність на стиснення (лінії 2 і 4, рис. 8). При низькому ступені наповнення (20 %) температура практично не впливає на міцність на стиснення пекокомполімеру (лінії 1 і 3, рис. 8).

Збільшення часу контакту знижує міцність на стиснення незалежно від ступеню наповнення та температури (рис. 9).

Міцність при стисненні визначається адгезією між наповнювачем та матрицею і когезійною міцністю найбільш слабого компоненту композиції. Збільшення часу контакту інтенсифікує процеси, що призводять до

зміни властивостей пекополімерної матриці та погіршення адгезійної взаємодії з наповнювачем. Крім того, жорсткі зв'язки, що виникають при структуруванні матриці, призводять до того, що пекополімерна матриця втрачає здатність до перерозподілення напруг та починає втрачати міцність. Все це призводить до погіршення механічної міцності пекокомпозиту.

Найбільший вплив на максимальну напругу стиснення має вміст наповнювача. Чим більше вміст азбесту, тим вище міцність пекокомпозиту на стиснення. Причому найбільше зростання міцності при стисненні до 43 МПа досягається при мінімальному часі контакту 20 хв і температурі 140 °С.

Таким чином, механічні властивості та теплостійкість пекокомпозиту залежать від температурно-часового фактору та вмісту наповнювача.

Збільшення температури, часу контакту та вмісту азбесту приводить до підвищення теплостійкості.

Однак підвищення температури та часу змінення негативно впливає на механічні властивості пекокомпозиту. Причому цей вплив найістотніше проявляється при високому ступені наповнення. Це свідчить про те, що в присутності азбесту термохімічні та структурні перетворення кам'яновугільного пеку під впливом активних полімерних добавок відбуваються інтенсивніше. При цьому напрямок термохімічних перетворень пеку зміщується в бік утворення найбільш конденсованої α -фракції за рахунок більш цінної складової пеку, що відповідає за полімерні властивості, β -фракції. Пекополімерна матриця втрачає текучість та здатність до перерозподілення навантажень, що негативно відбивається на механічних властивостях пекокомпозиту.

7. Висновки

Вплив температурно-часових умов отримання композиційного матеріалу на його властивості виявляється значущим, що обумовлено термохімічними перетвореннями та структурними змінами у системі

пек – активні добавки – наповнювач. Цей фактор необхідно враховувати при створенні пекополімерних композиційних матеріалів.

Для визначення закономірностей впливу умов отримання пекокомпозиту на його властивості було проведено планований експеримент і отримані рівняння залежності теплостійкості, міцності на вигин та стиснення від параметрів ведення процесу. Результати показали, що збільшення температури, часу контакту та кількості наповнювача підвищує теплостійкість пекокомпозиту. Разом з тим надмірне підвищення температури та часу контакту призводить до поглиблення термохімічних перетворень у пекополімерній матриці і інтенсифікує розвиток небажаних процесів деструкції та поліконденсації. Це призводить до погіршення адгезійної взаємодії між пекополімерною матрицею та наповнювачем, у результаті чого знижується механічна міцність пекокомпозиту.

Аналіз отриманих результатів дозволив визначити оптимальні умови процесу отримання пекокомпозиту: за температури 180 °С, часу контакту 20 хв і наповненні азбестом 40 % можна отримати пекокомпозит з температурою розм'якшення 96 °С, міцністю на вигин 41 МПа і міцністю на стиснення 39 МПа.

Виконані дослідження показали, що на основі кам'яновугільного пеку шляхом його модифікації та введення наповнювача можуть бути створені принципово нові композиційні пекополімерні матеріали. Пекокомпозит на відміну від багатьох полімерних матеріалів характеризується високою теплостійкістю. Вибір оптимальних температурно-часових умов змішення компонентів пекокомпозиту дозволить отримувати матеріал з високими механічними властивостями. Пекокомпозит, наповнений азбестом, відноситься до важкогорючих матеріалів [13], що є безперечною перевагою в порівнянні з багатьма термопластичними полімерами.

Результати досліджень, викладені у даній статті, стали основою для проектування дослідної установки по отриманню нового композиційного пекополімерного матеріалу.

Література

1. Крутько, І. Г. Теоретичні передумови використання кам'яновугільного пеку як полімерного матеріалу [Текст] / І. Г. Крутько, В. Ю. Каулін // Наукові праці ДонНТУ, серія: Хімія і хімічна технологія. – 2010. – № 15 (163). – С. 103–107.
2. Jose, L. Crespo. Effect of the Polymerization with Formaldehyde on the Thermal Reactivity of a Low-Temperature Coal Tar Pitch [Text] / J. L. Crespo, A. Arenillas, J. A. Viña, R. García, C. E. Snape, S. R. Moinelo // Energy & Fuels. – 2005. – Vol. 19, Issue 2. – P. 374–381. doi: 10.1021/ef0498768
3. Клешня, Г. Г. О влиянии термо-химической обработки среднетемпературного пека на химический состав и структуру электродных связующих [Текст] / Г. Г. Клешня, Ф. Ф. Чешко, И. Н. Питюлин, М. К. Пактер // Углекимический журнал. – 2007. – № 6. – С. 52–59.
4. Клешня, Г. Г. Изменение группового состава пека в процессе термической обработки в присутствии химически-активной добавки [Текст] / Г. Г. Клешня, Ф. Ф. Чешко, И. Н. Питюлин, Э. Б. Прохач // Углекимический журнал. – 2007. – № 6. – С. 46–51.
5. Малый, Е. И. Исследование влияния полидисперсных систем ароматического состава на формирование «углеродистого тела» пекового кокса [Текст] / Е. И. Малый // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2007. – № 5. – С. 15–18
6. Старовойт, А. Г. Исследование влияния полимеров бензольного отделения на технологические характеристики каменноугольного пека [Текст] / А. Г. Старовойт, А. Г. Гриншпунт, Е. И. Малый, А. А. Коваль // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2005. – № 3. – С. 15–16.
7. Grzyb, B. SO₂ adsorptive properties of activated carbons prepared from polyacrylonitrile and its blends with coal-tar pitch [Text] / B. Grzyb, A. Albinia, E. Broniek, G. Furdin, J. F. Maréché, D. Bégin // Microporous and Mesoporous Materials. – 2009. – Vol. 118, Issue 1–3. – P. 163–168. doi: 10.1016/j.micromeso.2008.08.032
8. Lin, Q. Thermal behavior of coal-tar pitch modified with BMI resin [Text] / Q. Lin, J. Li, Y. Yang, Z. Xie // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2010. – Vol. 87, Issue 1. – P. 29–33. doi: 10.1016/j.jaap.2009.09.007

9. Lin, Q. Study of the modification of coal-tar pitch with p-methyl benzaldehyde [Text] / Q. Lin, T. Li, Y. Ji, W. Wang, X. Wang // Fuel. – 2005. – Vol. 84, Issue 2-3. – P. 177–182. doi: 10.1016/j.fuel.2004.08.013
10. Kaushik, S. Modification of coal tar pitch by chemical method to reduce benzo(a)pyrene [Text] / S. Kaushik, R. K. Raina, G. Bhatia, G. L. Verma, R. K. Khandal // Current Science. – 2007. – Vol. 93, Issue 4. – P. 540–544.
11. Крутько, І. Г. Реологічні дослідження модифікованих кам'яновугільних пеків [Текст] / І. Г. Крутько, В. Ю. Каулін, К. О. Сацюк // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2011. – № 16(184). – С. 150–158.
12. Крутько, І. Г. Термічний аналіз модифікованих кам'яновугільних пеків [Текст] / І. Г. Крутько, В. Ю. Каулін, К. О. Сацюк // Наукові праці ДонНТУ, серія: Хімія і хімічна технологія. – 2012. – № 19 (199). – С. 133–138.
13. Krutko, I. Testing of modified coal tar pitch as polymer matrix in composite materials [Text] / I. Krutko, V. Kaulin, K. Satsiuk // Наукові праці ДонНТУ, сер. Хімія і хімічна технологія. – 2013. – № 2 (21). – С. 161–167.

Досліджено закономірності зміни паливостійкості асфальто- і асфальтополімербетонів при чистому згині в умовах одночасної дії статичного навантаження і дизельного палива. Вивчено вплив консистенції в'язучих і способу модифікації бітуму полімером типу СБС на стійкість асфальтобетонів до дії палива. Показано, що технологія модифікації бітуму полімером, що передбачає попередній пластифікацію СБС індустріальним маслом, негативно відбивається на паливостійкості асфальтополімербетону

Ключові слова: бітум, асфальтобетонні покриття, бітум модифікований полімером, асфальтополімербетон, паливо, паливостійкість

Исследованы закономерности изменения топливостойчивости асфальто- и асфальтополимербетонных при чистом изгибе в условиях одновременного действия статической нагрузки и дизельного топлива. Изучено влияние консистенции вяжущих и модификации битума полимером типа СБС на устойчивость асфальтобетонных к действию топлива. Показано, что технология модификации битума полимером, предусматривающая предварительную пластификацию СБС индустриальным маслом, отрицательно отражается на топливостойчивости асфальтополимербетона

Ключевые слова: битум, асфальтобетонные покрытия, битум модифицированный полимером, асфальтополимербетон, топливо, топливостойчивость

УДК 625.85:665.775:625.042+620.19

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.43713

ESTIMATION OF FUEL RESISTANCE OF ASPHALT CONCRETE AND POLYMER MODIFIED ASPHALT CONCRETE

R. Khamad

Graduate student

The department of technology of road constructing materials
Kharkov National Automobile and Highway University

Petrovskogo st., 25, Kharkov, Ukraine, 61002

E-mail: vvm@khadi.kharkov.ua

1. Introduction

In spite of its high technological and service properties asphalt concrete (hereinafter referred to as asphalt) has one essential drawback, in particular it is susceptible to the dissolution when exposed to the action of fuels and lubricants. This drawback is very dangerous for asphalt pavements in airports, parking lots and car service centers, where different fuels and lubricants, in particular kerosene, petrol (gasoline), diesel fuel and different oils of a petrolic origin have a good chance to affect the pavement.

The fuel resistance of asphalt pavements can be improved due to the use of high-consistency bitumen or through the modification of bituminous binders by the additives that increase the dissolution resistance of such pavements. The goal-seeking development of asphalt concretes that have an increased resistance to the action of fuels and

lubricants can only be efficient in case of the availability of objective criteria used for the estimation of their fuel resistance. In this connection the problem of the studies of destruction processes that occur in asphalts and polymer modified asphalts (PMA) exposed to fuel environments is rather topical.

2. References Review and Problem Statement

For the patches of pavements exposed to the action of fuels and lubricants special binding agents are used; very frequently these are of a coal origin [1, 2]. The availability of styrene copolymer in the asphaltic binder also increases its resistance to the action of fuels and lubricants [3].

It is known that the modification of bitumen with styrene-butadiene-styrene (SBS) improves both the