

Предметом винаходу є спосіб отримання сірчаних в'язучих і сірчані в'язучі, які застосовують переважно як компоненти сірчаного бетону.

Відомі способи отримання сірчаних в'язучих, засновані на додаванні до розплавленої і нагрітої до температури 135°C-140°C сірки модифікаторів у вигляді олефінових вуглеводнів, таких як дициклопентадієн, циклопентадієн, циклодекадієн, дипентен, стирол, вітлциклогексан, а також їх різних сумішей.

З патенту Австрії №355976, а також з патентів США №4058500, №4293463, №4311826, №4391926 і №4348313, відомі сірчані в'язучі, основним компонентом яких є сірка, а модифікуючим компонентом є олефінові вуглеводні, такі як дициклопентадієн, циклопентадієн, циклодекадієн, дипентен, стирол, вінілциклогексан або їх суміші. Застосовують також олефінові піролізати які отримують у вигляді післяпіролізних масел при нафтохімічній переробці нафти, відомі в торгівлі під назвами RP-120, RP-020, CTLA, ESCOPOL (Ескополь), причому, як вказано в згаданих вище патентах, вони є сумішшю перерахованих вище олефінових вуглеводнів.

Спосіб отримання сірчаних в'язучих, що включають нагрівання сірки і суміші олефінових вуглеводнів в середовищі двоокису вуглецю відрізняється тим, що масу, яка містить 93-98ваг.% сірки і 2-7ваг.% олефінових вуглеводнів у вигляді димерів і тримерів циклічних сполук в суміші зі стиролом, нагрівають до температури не вище за 135°C і витримують при цій температурі при постійній гомогенізації шляхом перемішування всієї маси протягом не менше 2,5 годин. Після повного розплавлення суміші сірки і олефінових вуглеводнів отриману евтектичну суміш піддають інтенсивному перемішуванню, а після фізико-хімічної модифікації сірки її кристалізують охолодженням до кімнатної температури з швидкістю не вище за 16°C на хвилину. Отримана евтектична суміш плавиться конгруентно без розпаду під час плавлення і кристалізується з отриманням анізотропних кристалів  $\alpha$ -ромбічної системи, які не схильні до поліморфних змін, причому вміст домішки  $\beta$ -моноклінної сірки не перевищує 0,1ваг.%.

Сірчане в'язуче, які містять сірку і суміш олефінових вуглеводнів, відрізняються тим, що вони є евтектичною сумішшю, яка створюється твердим розчином сірки в кількості 93-98ваг.% і розчинених в ній олефінових вуглеводнів, де сумарний вміст олефінових вуглеводнів не перевищує 7ваг.%.

Основною перевагою сірчаного в'язучого по винаходу є їх однорідність і анізотропність всіх їх властивостей, що досягнуто завдяки такому способу їх виробництва, який забезпечує отримання виключно однорідних твердих розчинів і виключає можливість утворення хімічних сполук, передусім полімерів сірки з модифікаторами.

Крім того, перевага полягає в тому, що сірчане в'язуче, отримані способом по винаходу, при температурі приготування сіркобетонних сумішей, тобто при температурі від 130°C до 140°C, характеризуються дуже низькою в'язкістю в межі від 15 до 40сП ( $10^{-3}$  Нс/м<sup>2</sup>), що забезпечує повну змочуваність гранул мінеральних заповнювачів, які вживаються при виготовленні сіркобетонних матеріалів.

Суміші модифікаторів, які вживаються, не вступають ні в які хімічні реакції, а лише частково розчиняються в цикло-октасірці і частково утворюють дисперсну фазу. У результаті на першому етапі процесу гомогенізації утворюється однорідний твердий замінюючий розчин, в якому молекули модифікатора у вигляді розчиненого компонента замінюють відповідні елементи в структурі розчинника у вигляді цикло-октасірки. Зате на другому етапі відбувається розчинення компонентів модифікатора, розподілених в продукті першого етапу.

Внаслідок цих дій утворюється однорідна двокомпонентна система, евтектична суміш, яка плавиться конгруентно, тобто без розпаду в процесі плавлення.

Одержаний евтектик у вигляді сірчаного в'язучого кристалізується з утворенням кристалів  $\alpha$ -ромбічної системи з параметрами кристалічної комірки, близькими до сірки.

Термоіравіметричний аналіз показує, що, на відміну від елементарної сірки, під час процесів плавлення і кристалізації не утворюються комірки  $\beta$ -моношнної системи, а також не відбуваються ніякі поліморфні зміни, внаслідок чого утворюється однорідна евтектична суміш, тобто сірчане в'язуче з анізотропними властивостями із заданими, постійними і стійкими фізико-хімічними параметрами.

Одержане сірчане в'язуче є новими цементами, які мають по відношенню до існуючих інший хімічний і фазовий склад і відрізняються високою стійкістю до агресивних хімічних реагентів в широкому діапазоні температур, великою міцністю до зовнішніх механічних і термічних ударів, завдяки чому їх можна застосовувати як в'язучі для виробництва конструкційних матеріалів, підлог, фундаментів, виробничих пристроїв і елементів технологічного обладнання, функціонуючих в особливо важких умовах навколишнього середовища.

Існують також можливості застосування одержаного сірчаного в'язучого для виробництва дешевих сірчаних бетонів з використанням бетонів, наприклад, на основі портландцементу, скріплення яких відбувається при їх охолодженні і які не вимагають кондиціонування для отримання повних міцнісних властивостей.

Перераховане вище сірчане в'язуче отримане шляхом модифікування сірки сумішами олефінових вуглеводнів, тобто післяпіролізними маслами; а також фурфуроловими екстрактами, які виробляються в процесах селективного очищення фурфуролом фракцій, що отримуються нафтоперегонкою.

У приведених нижче прикладах в суміші зі стиролом застосовуються вуглеводневі олефіни, відомі під торговою назвою «Піролізат-БФ», прояснене масло ЗПКК, дієнові фракції з олефінової установки \*ПЕТРОХІМІ\*, Плоцк, (які містять до 70ваг.% дициклопентадієну) в різних співвідношеннях, причому загальна кількість використаних модифікаторів складає від 3% до 7ваг.% по відношенню до сірки, що піддається процесу модифікації.

Для одержання сірчаного в'язучого здійснюють модифікацію сірки таким способом: певну кількість сірки розчиняють в середовищі двоокису вуглецю і нагрівають до температури 130-135°C при швидкості нагріву порядку 5-7°C в хвилину, після досягнення потрібної температури поступово додають певну кількість стиролу, а приблизно через 15 хвилин після додавання стиролу поступово маленькими дозами вводять дієновий модифікатор, після чого, до моменту утворення евтектичної суміші, всю суміш витримують без доступу повітря в середовищі двоокису вуглецю при температурі 135°C протягом від 2,5 до 3 годин. Після закінчення процесу

кондиціонування суміш охолоджують до кімнатної температури з швидкістю охолодження порядку 10-15°C в хвилину.

#### Приклад 1

95,0 вагових частин сірки розплавляли в середовищі двоокису вуглецю і нагріли до температури 135°C, після чого до розплавленої сірки додали 2,0 вагових частин стиролу-мономера, а через 15 хвилин після додавання стиролу додали 3 вагових частин суміші модифікаторів, що складається наполовину з проясненого масла ЗПКК і наполовину з Піролізата БФ. Суміш витримали при температурі 130°C в середовищі двоокису вуглецю протягом 2,5 годин при інтенсивному її перемішуванні, потім суміш охолодили до кімнатної температури з швидкістю охолодження 12°C в хвилину. Одержали сірчане в'язуче темно-коричневого кольору, густиною 2,05г/см<sup>3</sup>, з температурою плавлення 104°C, з параметрами кристалічної комірки:

$\alpha$ -ромбічна система,  $a=10,07$ ,  $b=12,10$ ,  $c=24,43$ . В'язкість сірчаного в'язучого при температурі 135°C - 35сП.

Об'ємна усадка після кристалізації і охолодження до кімнатної температури - 2,5%. На фіг.1 представлена крива термічного диференціального аналізу одержаного сірчаного в'язучого.

#### Приклад 2

93,0 вагові частини сірки розплавляли в середовищі двоокису вуглецю і нагріли до температури 135°C, потім до розплавленої сірки додали 2,0 вагові частини стиролу-мономера, а через 15 хвилин після додавання стиролу додали 5,0 вагових частин суміші модифікаторів, що складається з 1/3 Піролізата БФ і 2/3 дієнної фракції, яка містить 70ваг.% дициклопентадієну. Розплавлену суміш витримали при потрібній температурі в середовищі двоокису вуглецю при постійному перемішуванні протягом близько 3 годин, потім суміш охолодили при швидкості охолодження 10°C в хвилину. Одержали сірчане в'язуче ясно-коричневого кольору густиною 1,95г/см<sup>3</sup>, з температурою плавлення 100°C, з параметрами кристалічної комірки:

$\alpha$ -ромбічна система,  $a=10,24$ ,  $b=12,44$ ,  $c=24,25$ . В'язкість сірчаного в'язучого при температурі 135°C - 22сП.

Об'ємна усадка після кристалізації і охолодження до кімнатної температури - 1,8%. На фіг.2 представлена крива термічного диференціального аналізу одержаного сірчаного в'язучого.

#### Приклад 3

97,0 вагових частин сірки розплавляли в середовищі двоокису вуглецю і нагріли до температури 135°C, потім до розплавленої сірки додали 1,0 вагових частин стиролу-мономера, а через 15 хвилин після додавання стиролу додали 2,0 вагові частини модифікатора, яким є дієнова фракція циклоолефінової установки, яка містить 70% вагових дициклопентадієну. Розплавлену суміш кондиціонували втримуючи при температурі 135°C протягом 2,5 годин в середовищі двоокису вуглецю. Потім суміш охолодили до кімнатної температури з швидкістю охолодження близько 12°C в хвилину і одержали сірчане в'язуче ясно-зеленого кольору, густиною 2,02г/см<sup>3</sup>, з температурою плавлення 108°C і параметрами кристалічної комірки:

$\alpha$ -ромбічна система,  $a=10,65$ ,  $b=12,15$ ,  $c=23,15$ . В'язкість сірчаного в'язучого при температурі 135°C - 18сП.

Об'ємна усадка після кристалізації і охолодження до кімнатної температури - 0,7% об'ємних. На фіг.3 представлена крива термічного диференціального аналізу одержаного сірчаного в'язучого.

#### Приклад 4

96,0 вагових частин сірки розплавляли в середовищі двоокису вуглецю і нагріли до температури 135°C, після чого до розплавленої сірки додали 1,5 вагові частини стиролу-мономера, а через 15 хвилин після цього додали 2,5 вагових частин модифікатора, що складається наполовину з фракції дієнної циклоолефінової установки, яка містить 70% вагових дициклопентадієну, і наполовину з легкого проясненого масла ЗПКК. Розплавлену суміш витримали в середовищі двоокису вуглецю при температурі 135°C протягом близько 2,5 годин. Потім суміш охолодили до кімнатної температури з швидкістю охолодження близько 15°C в хвилину. Одержали сірчане в'язуче жовто-зеленого кольору, густиною 2,05г/см<sup>3</sup>, з температурою плавлення 108°C, з параметрами кристалічної комірки:

$\alpha$ -ромбічна система,  $a=11,05$ ,  $b=12,25$ ,  $c=24,25$ . В'язкість сірчаного в'язучого при температурі 135°C - 24сП. Об'ємна усадка після кристалізації і охолодження до кімнатної температури - 1,4% об'ємних.

На фіг.4 представлена крива термічного диференціального аналізу одержаного сірчаного в'язучого.

Одержане цим способом сірчане в'язуче було додатково досліджено відносно їх властивостей в якості сірчаних цементів в модельних сірчаних бетонах. Для проведення тестів використані 2 види заповнювачів:

заповнювач К1 складу: 85 вагових частин баритової муки із вмістом фракції 0,1-0,5мм мінімум 95%, 15 вагових частин нарізаного скловолокна довжиною 0,5см і перетином  $d=0,1$ мм.

заповнювач К2 складу: 42 вагові частини кварцового піску із вмістом фракції 0,2-2,0мм мінімум 95ваг.%, 43 вагові частини кварцового піску із вмістом фракції 1,0 до 4,0мм мінімум 90ваг.%, 15 вагових частин летучої золи (мікрофаза).

У кожному з випадків сірчане в'язуче, одержане описаним в приведених вище прикладах способом, змішували із заповнювачами в заданих співвідношеннях:

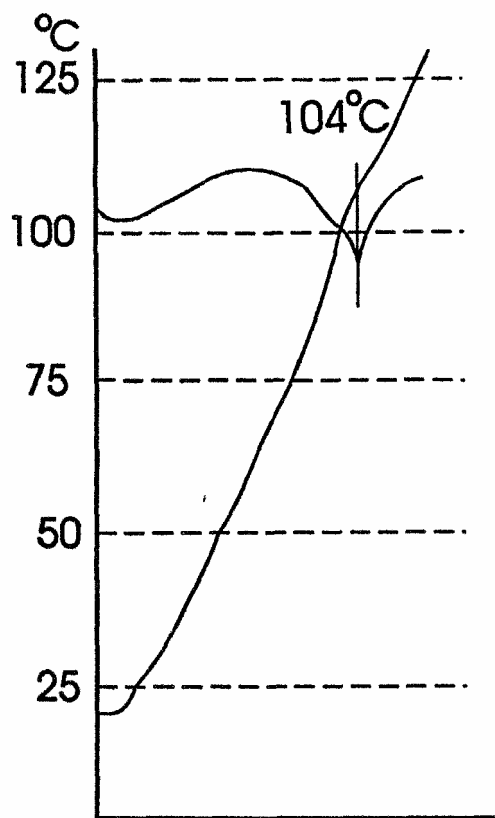
1.3 заповнювачем К1 - 140 вагових частин сірчаного в'язучого, 86,0 вагових частин заповнювача К1.

2.3 заповнювачем К2 - 7,0 вагових частин сірчаного в'язучого, 93,0 вагові частини заповнювача К2.

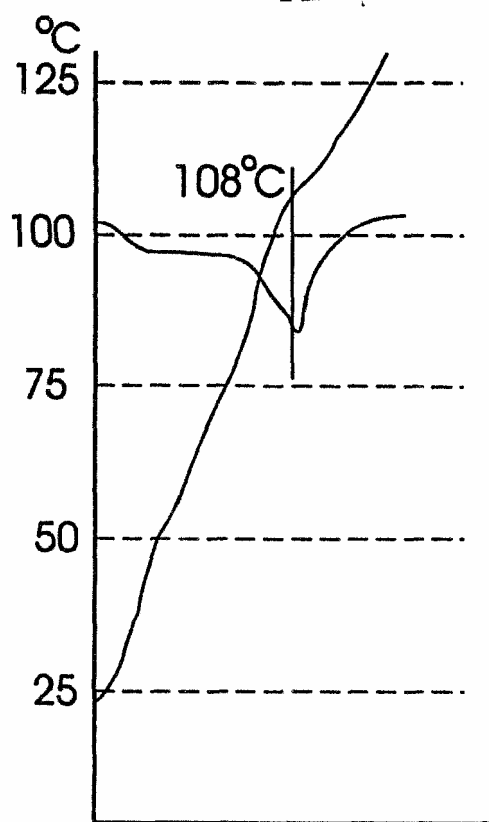
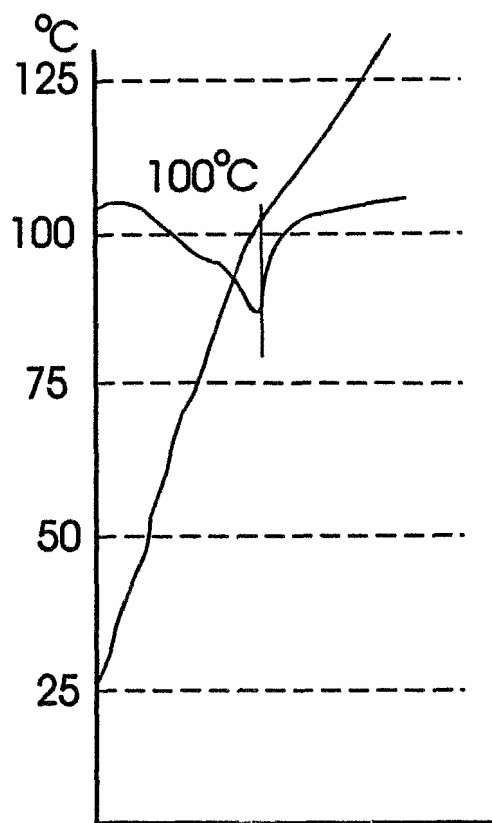
Суміші сіркобетонних мас безперервно перемішували в повітряному середовищі при швидкості нагріву порядку 7,0°C в хвилину до отримання температури 140°C, при цій температурі суміш додатково перемішували ще 1,5 години. З гарячих сумішей сірчаних бетонів відлипи болванки - зразки для міцнісних досліджень, які охолодили з швидкістю 15°C в хвилину.

Одержані результати досліджень представлені: у вигляді таблиці, в якій вказані властивості сірчаних бетонів, одержаних із застосуванням сірчаного в'язучого.

Властивості	Одиниця вимірювання	Сірчане в'язуче Приклад I		Сірчане в'язуче Приклад II		Сірчане в'язуче Приклад III		Сірчане в'язуче Приклад IV	
		K1	K2	K1	K2	K1	K2	K1	K2
Міцність на стиснення	Мра	55.6	61.3	54.2	60.8	50.4	58.3	57.3	64.6
Міцність на вигин	Мра	8.9	9.4	8.0	8.9	7.3	8.8	9.2	10.7
Міцність на розтягнення	Мра	6.5	7.8	6.2	7.4	6.0	7.5	7.3	8.2
Модуль пружності при стисненні	$\times 10^3 \text{ Мра}$	28.5	34.3	29.2	33.8	29.6	34.0	30.5	36.7
Теплопровідність	$\text{W/m} \times ^\circ\text{C}$	0.37	0.41	0.37	0.42	0.39	0.44	0.40	0.41
Щільність	$\text{T/m}^3$	3.32	2.41	3.28	2.36	3.33	2.40	3.28	2.37



Фіг.1



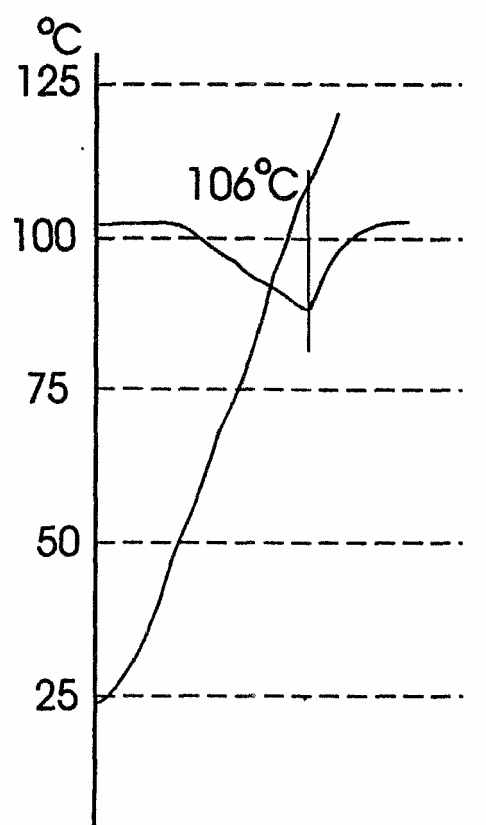


Fig.4