

**ХАРЬКОВСКИЙ
ИНЖЕНЕРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ**

БРАТЧУН Валерий Иванович

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДЕГТИ
И ДЕГТЕБЕТОНЫ
ПОВЫШЕННОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ**

05.23.05—Строительные материалы и изделия

**А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

Харьков—1993

Диссертационная работа выполнена на кафедре строительных материалов и ПСК Макеевского инженерно-строительного института.

Научный консультант—

заслуженный деятель
науки и техники Украины,
доктор технических наук,
профессор

В. А. ЗОЛОТАРЕВ

Официальные оппоненты:

Академик АИН Украины,
доктор технических наук,
профессор

В. А. ВОЗНЕСЕНСКИЙ

доктор технических наук,
профессор

Б. С. РАДОВСКИЙ

доктор технических наук,
профессор

В. Л. ЧЕРНЯВСКИЙ

Ведущая организация—Государственный проектно-изыскательский институт „Донецккоммундорпроект“

Защита диссертации состоится . 18 . мая 1993 г.
в 14 часов на заседании специализированного совета Д 068.33.01 по присуждению ученой степени доктора технических наук Харьковского инженерно-строительного института (310002, г. Харьков, 2, ул. Сумская, 40).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан . 16 . апреля 1993 г.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00803005 (G)

Ученый секретарь
специализированного совета
д. т. н., профессор

А. В. УШЕРОВ-МАРШАК

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Дегтебетон является перспективным дорожно-строительным материалом, так как сырьевая база для производства каменноугольных вяжущих в несколько раз превышает таковую нефтяных битумов. Этот материал широко применяется для строительства автомобильных дорог в Англии, Германии, России, США, Украине, Франции, Швейцарии, Японии. Однако, дегтебетонные покрытия не долговечны. Это обусловлено недостаточной плотностью покрытия из-за узкого температурного интервала уплотнения дегтебетонных смесей; неудовлетворительной деформативностью и сдвигоустойчивостью; низкой морозо- и водостойкостью; склонностью к интенсивному старению.

Свойства дегтебетона - материала с коагуляционным типом контактов - определяются, прежде всего, качеством органического вяжущего и характером взаимодействия на поверхности раздела фаз (ПРФ) вяжущее - каменный материал. Каменноугольные дегти (КД) характеризуются высокими температурами перехода в упруго-хрупкое состояние и низкими температурами текучести, а также неудовлетворительными эластичностью, адгезией и когезией.

Процесс производства дегтебетонных смесей энергозоемок и сопровождается значительными выбросами вредных веществ. Все это обуславливает необходимость модифицировать дегти и дегтебетоны. В качестве модифицирующих добавок целесообразно использовать отходы промышленности. При этом способы регулирования качества каменноугольных вяжущих и интенсификации взаимодействия на ПРФ деготь - минеральный материал должны обеспечивать охрану окружающей среды и низкую энергозоемкость процессов производства, укладки и уплотнения дегтебетонных смесей.

Теоретические и экспериментальные исследования управления структурой композиционных материалов с коагуляционным типом взаимодействий, выполненные научными школами под руководством П.А. Ребиндера, Ю.С. Липатова, А.Б. Таубмана, М.И. Волкова, Л.Б. Гезенцева, Н.В. Горельшева, А.С. Колбановской, И.В. Королева, В.В. Михайлова, Б.С. Радовского, И.М. Руденской, И.А. Рыбьева, В.И. Соломатова, Г.К. Сюньи, М. Дорье, A. Rene, J. Schidt и др. свидетельствуют о том, что эффективными способами регулирования адгезионно-когезионных свойств каменноугольных дегтей, эластичности дегтевяжущего вещества и обеспечения стабильности свойств дегтебетона являются:

-модификация каменноугольных дегтей полимерами (первичные от-

ходы производства поливинилхлорида и полистирола);

- одновременное воздействие на дисперсионную среду и дисперсную фазу дегтей комплексными добавками, состоящими из полимера и активного наполнителя (кубовые остатки дистилляции фталевого ангидрида, древесный гидролизный лигнин);

- управление микроструктурой дегтебетона введением в дегти полимеров, а на поверхность минеральных порошков олигомеров, содержащих функциональные группы (кубовые остатки ректификации стирола, карбамидо-формальдегидная смола, полимерсодержащие отходы производства эпоксидных смол);

- получение дегтебетонных с комбинированной микроструктурой, включающей как коагуляционные (через прослойки органического вяжущего) так и конденсационно-кристаллизационные (контакты прямого срастания гидравлически активных минеральных компонентов бетона) микроструктуры.

Целью исследования является теоретическое и экспериментальное обоснование способов получения технологичных и долговечных дегтебетонных, приближающихся по качеству к асфальтобетонам, путем установления закономерностей формирования в них контактной зоны, создания структуры, а также изучения реологического поведения модифицированных каменноугольных дорожных дегтей и дегтевяжущих веществ (ДВ).

На защиту выносятся:

- дополненные представления о составе, структуре и свойствах каменноугольных дорожных дегтей;

- способы регулирования качества каменноугольных дегтей и дегтевяжущих веществ, позволившие разработать технологии, обеспечивающие охрану окружающей среды и низкую энергоемкость процессов производства, укладки и уплотнения дегтебетонных смесей с использованием местных материалов и отходов промышленности;

- результаты экспериментальных исследований процессов формирования структуры дегтеполимерных, комплексных каменноугольных и модифицированных дегтевяжущих веществ, а также дегтебетонных с комбинированной микроструктурой;

- закономерности реологического поведения модифицированных КД, ДВ и дегтебетонных в условиях непрерывного сдвигового и динамического деформирования в широком диапазоне температур, скоростей сдвига, частот и амплитуд воздействия;

- данные о деформационно-прочностных свойствах и коррозионной устойчивости модифицированных дегтебетонных.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- осуществлено научно-обоснованное техническое решение получения технологичных дегтебетонных смесей и дегтебетонов повышенной долговечности. Оно заключается в установлении общих закономерностей формирования структуры дегтебетона при улучшении качества каменноугольного дегтя и контактной зоны в дегтевяжущем веществе: модифицирующими добавками, которые служат основой для регулирования качества этого материала применительно к условиям эксплуатации;

- предложены физико-химические модели с экспериментально-статистическим описанием оптимальных структур КД и ДВ, модифицированных отходами промышленности, обеспечивающие повышенную долговечность дегтебетона в конструктивных слоях дорожных одежд;

- установлено, что каменноугольные дорожные дегти являются дисперсной системой альфа- и бета-фракций (высококонденсированная ароматика) в ассоциирующейся смеси ароматических и гетероциклических соединений (гамма-фракция), которая может быть как свободно- (дегты марок Д-1...Д-5), так и связнодисперсной (деготь марки Д-6);

- сформулированы требования к модифицируемой среде - дегтям, модификаторам - полимерам и активным дисперсным наполнителям, а также активаторам поверхности минерального порошка, структуре дегтеполимерного вяжущего (ДПВ) и комплексного каменноугольного вяжущего (ККВ);

- выявлены закономерности структурообразования в системах деготь - полимер, деготь - полимер - наполнитель, деготь - полимер-активированный минеральный порошок;

- получена обобщенная зависимость теплового старения дегтебетонных смесей в процессе их перемешивания, термостатирования в термосбункерах, транспортирования к месту укладки и в процессе ускоренного теплового старения в климатической камере;

- определены рациональные соотношения компонентов (шлак, вода затворения, известь), приводящие к формированию оптимальной комбинированной структуры дегтебетона;

- показано, что модифицированные дегтебетоны отличаются по сравнению с дегтебетоном трещиностойкостью, устойчивостью к сдвигу, коррозии и теплового старения, а также экологической безопасностью.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается: значениями экспериментальных данных с доверительной вероятностью $\Phi(t) = 0,95$, полученных с приме-

нением современных приборов; адекватностью статистических математических моделей структурным превращениям при модификации каменноугольных дегтей и дегтевяжущего; соответствием результатов эксперимента теоретическим предпосылкам; опытным строительством и результатами обследования участков автомобильных дорог в течение 5-14 лет.

Практическое значение исследований состоит:

- в разработке технологий производства модифицированных каменноугольных дегтей и дегтебетонных смесей, обеспечивающих охрану окружающей среды и низкую энергоёмкость с максимальным использованием местных материалов и отходов промышленности, защищенных авторскими свидетельствами №: 833732, 945124, 975755, 960139, 1154307, 1203062, 1219558, 1286612, 1520030, 1530606, 1560513; 1562330, 1726426.

Реализация результатов работы осуществлена включением в нормативно-технические документы союзного ("Методические рекомендации по приготовлению и применению комплексных органических вяжущих на основе тяжелых органических продуктов переработки нефти и угля, ПАВ, полимеров и других высокодисперсных наполнителей" - Министерство транспортного строительства СССР, 1987г.), республиканского уровня ("Руководство по улучшению качества каменноугольных смол и дегтей стоками производства поливинилхлорида" - Минавтодор РСФСР, 1980г.), а также внедрены в дорожно-строительных организациях Донецкой, Харьковской, Запорожской и Ивано-Франковской областей. Построены технологические линии по производству дегтеполимерных и комплексных каменноугольных вяжущих и влажных дегтешлаковых смесей. С 1973 г. по 1992 г. выпущено 500 тыс.т. дегтеполимербетонных смесей и **15,8** тыс. т. влажных дегтешлаковых смесей, которые уложены в верхние слои дорожных одежд автомобильных дорог: Харьков - Ростов - Артемовск, Славянск - Краматорск, Донецк - Днепропетровск и др. Экономический эффект от внедрения результатов исследований составил 1,5 млн.руб. (в ценах на 1985 г.).

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были представлены в виде докладов и сообщений на международных симпозиумах (г.Донецк, 1983г.; г. Краков, 1992 г.); на Всесоюзных конференциях (г. Харьков, 1977 г. и 1983 г., г. Ленинград, 1979 г., г. Владимир, 1982 г., г.Ташкент, 1985 г., г.Донецк, 1988 г. и 1991 г., г.Волгоград, 1989 г.); на Республиканских научно-технических конференциях и совещаниях (г.Донецк, 1979г., г.Москва, 1979 г., г.Харьков, 1982г.,

1987 г. и 1991 г., г. Ровно, 1991 г.); на научно-технических конференциях и семинарах Харьковского автомобильно-дорожного, Максеевского и Одесского инженерно-строительного институтов (г. Харьков, 1978 г. и 1979 г., г. Макеевка, 1981, 1983, 1985, 1987, 1989 и 1991 г.г., г.Одесса, 1992 г.), экспонировались на Всемирной выставке достижений молодых изобретателей (г.Пловдив, Народная республика Болгария, 1985 г. - диплом); на выставке "Советские изобретения в Польской Народной Республике, 1986 г ; результаты работы удостоены серебряной и бронзовой медалей ВДНХ СССР и дипломов ВДНХ УССР.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы : монография, учебное пособие, два нормативных документа, 81 статья, получено 16 авторских свидетельств.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, общих выводов, списка литературы из 393 наименований. Содержит 413 страниц машинописного текста, включая 140 рисунков и 56 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Состояние вопроса

Структуру дегтебетона принято рассматривать на двух уровнях: макро- и микро. На макроуровне - это структура минерального остатка, на микроуровне - это структура дегтевяжущего вещества. Важнейшей составляющей этих структурных элементов является контактная зона - зона взаимодействия вяжущего с поверхностью каменных материалов. М. Дюрье, Н.Н. Ивановым, М.Я. Телегиным, И.А. Рыбьевым, В.И. Соломатовым, В.А. Золотаревым и др. получены количественные зависимости, устанавливающие взаимосвязь между качеством вяжущего, микроструктуры и свойствами материалов с коагуляционным типом контактов.

Следовательно, улучшение качества и повышение долговечности дегтебетона можно достичь регулированием структуры каменноугольного дегтя и интенсификацией процессов взаимодействия на поверхности раздела фаз органическое вяжущее - минеральный порошок.

В.О. Гельмером, Я.А. Калужским, А.И. Леушиным, С.И. Гельфанд, А.Ф. Моисеевым, И.А. Рыбьевым, И.М. Руденской, А.В. Руденским, В.А. Золотаревым, В.П. Володько, Л.М. Гохманом, В.А. Веренько, В.А. Писарником, В.К. Жданюком, А.И. Ковалем, F.J. Nelenstein, R. Ewans, H. Mallison установлено, что неудовлетворительный комплекс свойств каменноугольных вяжущих обусловлен слабым межмолекулярным

взаимодействием на малоразвитой ПРФ и невысокими температурами кипения компонентов дисперсионной среды. Поэтому, каменноугольное вяжущее необходимо модифицировать в направлении расширения интервала пластичности, повышения эластических свойств, обеспечения стабильности под действием технологических и эксплуатационных факторов, а также снижения температурной чувствительности реологических показателей.

В то же время объем и глубина исследований состава, структуры и свойств КД недостаточны и противоречивы. Это не позволяет обоснованно регулировать их свойства и идентифицировать образующиеся структуры в модифицированных каменноугольных вяжущих.

Из существующих способов повышения качества дегтей (получение компаундированных вяжущих, структурирование активными дисперсными наполнителями, термоокисление) эффективным является модифицирование КД полимерами и олигомерами, например, поливинилхлоридом и полистиролом и их отходами, как это показано в работах И.М. Руденской, В.П. Володько, Л.М. Гохмана, A. Rene, M.R. Kuhnel, W.C. Wilnap и др.

Наиболее радикальным способом улучшения качества каменноугольных дегтей является одновременное воздействие на его дисперсионную среду и дисперсную фазу введением комплексных добавок, состоящих из полимера и активного наполнителя.

Однако, до настоящего времени технологические режимы приготовления ДПВ и ККВ, закономерности структурообразования в системе деготь - полимер, деготь - полимер - наполнитель, физико-механические свойства дегтеполимербетонов изучены недостаточно.

Взаимодействие минеральных материалов и органических вяжущих является важнейшим элементом структурообразования бетонов на органических вяжущих, так как оно обуславливает прочность и деформативность при эксплуатационных температурах, способность противостоять изменяющемуся влажностному режиму и старению. С целью повышения интенсивности взаимодействия на ПРФ вяжущее - минеральный материал поверхность последнего подвергают активации термическими, механическими, физико-химическими и механо-химическими способами (В.М. Безрук, А.В. Бусел, Л.Б. Гезенцевей, Я.Н. Ковалев, А.В. Космин, А.И. Лысихина, М.В. Михайлов, А.Ф. Мутуль, И.А. Плотникова и др.). Наиболее прогрессивным способом активации поверхности минеральных материалов является механо-химический. Однако, до настоящего времени не найдены эффективные модификаторы поверхности минеральных порошков с высокой структурирующей способностью в дегтебетонных смесях.

Одним из перспективных способов снижения энергоемкости производства асфальто- и дегтебетонных смесей, улучшения условий труда при производстве, укладке и уплотнении смесей является производство и применение влажных органоминеральных смесей (ВОМС).

С целью повышения коррозионной стойкости и сдвигу устойчивости покрытий автомобильных дорог они структурированы минеральными вяжущими веществами (А.В. Безрук, А.К. Бируля, А.М. Богуславский, М.И. Волков, В.А. Веренько, Л.Б. Гезенцвей, И.В. Глуховский, В.М. Гоглидзе, Л.А. Горельшева, Н.А. Горнаев, В.М. Карамышева, Э.А. Казарновская, А.В. Космин, С.И. Самодуров, В.А. Стрельникова).

Для дегтебетонных смесей такая технология была бы исключительно эффективной так как значительно уменьшала бы токсичность при выполнении работ. В то же время, принимая во внимание низкие эксплуатационные свойства холодных дегтебетонных смесей, необходимо решить вопрос интенсификации структурообразования дегтебетона введением в него добавок или компонентов обладающих гидравлической активностью. Например, можно применить в качестве минеральных материалов отсев дробления отвального мартеновского шлака и получить таким образом бетон с коагуляционно-кристаллизационными контактами. Теоретические и технологические основы получения и применения таких смесей не изучены.

2. Теоретические положения формирования оптимальных структур модифицированных дегтевяжущих веществ.

Современные представления об условиях работы органических вяжущих в покрытиях автомобильных дорог, о составе и структуре каменноугольных дегтей, закономерностях структурообразования в растворах полимеров и наполненных полимерных системах, асфальто- и дегтевяжущих веществ и использование системного анализа позволили: разработать конструктивно-функциональную схему дегтебетона как открытой системы; сформулировать требования к дегтебетону по качеству, приближающемуся к асфальтобетону; обосновать способы направленного регулирования структуры дегтебетона модификацией дегтевяжущего добавками из отходов промышленности (рис. 1); разработать концептуальные модели формирования оптимальных структур модифицированных дегтевяжущих веществ (рис. 2), обеспечивающих повышенную долговечность дегтебетона в условиях эксплуатации; оптимизировать составы и структуры систем деготь - полимер, деготь - полимер - наполнитель, дегтеполимерное вяжущее - активированный минеральный порошок, деготь - тонкодисперсные частицы отвального мартеновского

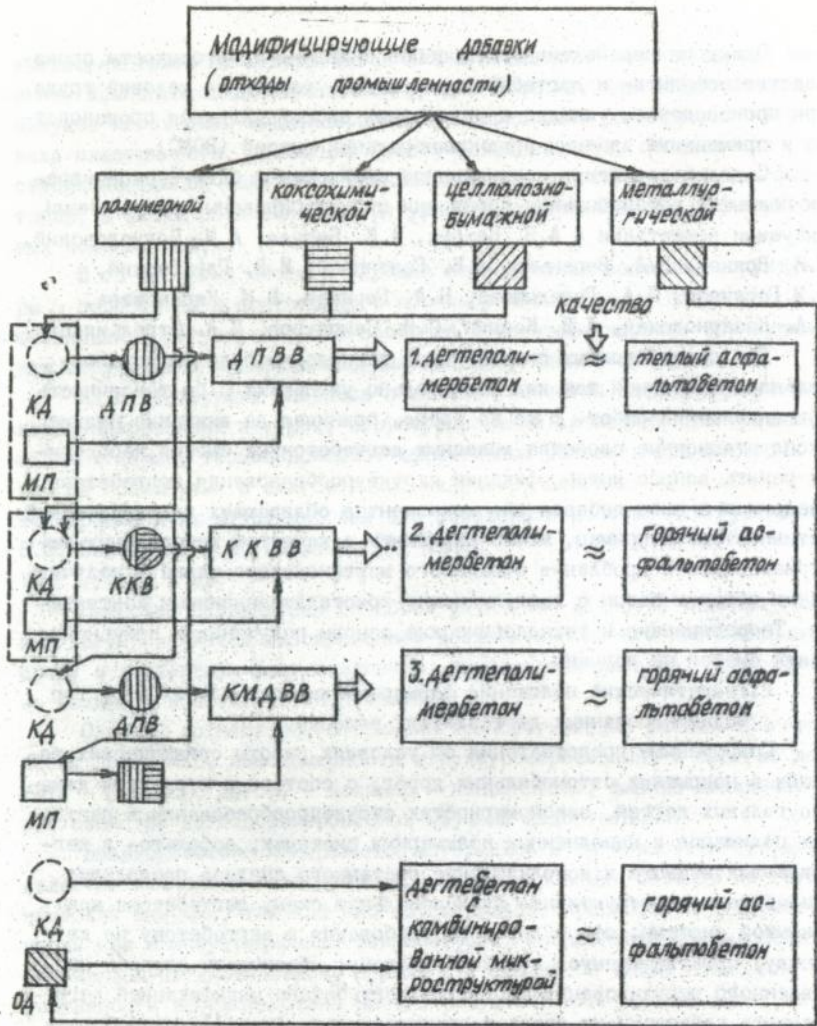


Рис. 1. Способы модификации дегтевяжущих веществ отходами промышленности: КД - каменноугольный деготь; МП - минеральный порошок; ДПВ - дегтеполимерное вяжущее; ДПВВ - дегтеполимерное вяжущее вещество; ККВВ - комплексное каменноугольное вяжущее; КМДВВ - комплексно модифицированное дегтевяжущее вещество; ОД - отсев дробления отвального мартеновского шлака.

Рис.2.Предполагаемые схемы формирования межфазного контакта в системе:

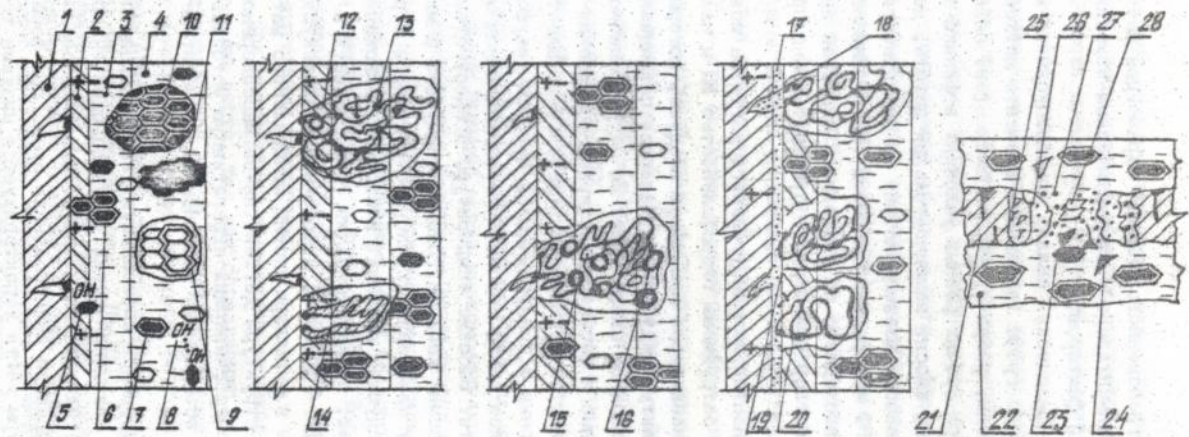
а. деготь-минеральный порошок

б. дегтеполимерное вяжущее - минеральный порошок

в. комплексное каменноугольное вяжущее - минеральный порошок

г. дегтеполимерное вяжущее-активированный олигомером минеральный порошок

д. деготь-тонкодисперсные частицы отвального мартеповского шлака



1 - частица минерального порошка; 2,3,4 - структурированный, диффузный и объемный слои вяжущего соответственно; 5 - полярное вещество дегтя; 6 - альфа-фракция; 7 - бета-фракция; 8 - ассоциативный комплекс; 9 - кристалл полициклического углеводорода; 10, 11 - фрагменты коагуляционной и конденсационной структур; 12 - фрагмент полимерной сетки; 13 - узел полимерной сетки; 14 - иммобилизованные полимером слои гамма - фракции; 15 - фрагмент сопряженной сетки; 16 - частица активного наполнителя; 17 - слой олигомера-активатора поверхности М1; 18 - пора, заполненная олигомером; 19, 20 - фрагменты структур с аутогезионными взаимодействиями и структурой, подобной катенановым; 21 - частица шлака; 22 - пленка дегтя; 23 - органоминеральное образование; 24 - гидратные новообразования - кристаллы; 25, 26, 27 - внутренний, промежуточный и объемный слои гидросульфатоалюминатной фазы; 28 - портландит.

шлака на основе регрессионного анализа параметров многокомпонентных систем с экспериментально - статистическим описанием областей допустимых значений факторов.

Функционально-физический анализ композиционного материала в виде ориентированного графа (вершины - элементы дегтебетона и объекты окружающей среды, ребра - функции элементов) показывает, что наибольший вклад при прочих равных условиях в физико-механические свойства дегтебетона вносят каменноугольный деготь, дегтевяжущее вещество и интенсивность взаимодействия на поверхности раздела фаз.

Процессы на ПРФ минеральный порошок (МП) - каменноугольный деготь и в объеме последнего по аналогии с системой адгезив (коллоидная система, раствор полимера) - субстрат можно представить следующим образом.

Сорбция компонентов каменноугольного дегтя на поверхности минерального порошка затруднена гидрофильностью МП и наличием в глубоких бороздках и капиллярах-пузырьках воздуха, которые препятствуют плотному контакту между ними и являются потенциальными очагами разрушения адгезионной связи (рис. 2а). В граничном слое концентрируются полярные и высокомолекулярные соединения дегтя. Формируется двойной электрический слой в результате электризации поверхностью МП полярных и поляризуемых веществ вяжущего. Толщина структурированного слоя дегтя невелика из-за малой молекулярной массы компонентов дегтя. Высокие температуры в присутствии кислорода воздуха при объединении каменноугольного вяжущего с минеральным материалом вызывают изменение группового состава и структуры дегтя в результате следующих явлений: испарения легкокипящих компонентов гамма-фракции; поликонденсации группы веществ в направлении гамма - бета - альфа - фракции; диффузии низкомолекулярных компонентов дегтя в поры и капилляры частиц минерального материала; частичного разрушения структуры дегтей (из-за массопереноса к поверхности МП фенолов, обеспечивающих агрегативную устойчивость системы) как в процессе объединения компонентов в смесителе, так и при уплотнении.

Снижение растворяющей способности гамма-фракции приводит к выкристаллизованию полициклических углеводородов (например, антрацен, карбазол, 1-метилнафталин и др.). Имобилизованная частицами альфа и бета - фракций дисперсионная среда при формировании коагуляционной структуры дегтя характеризуется низкими температурами текучести и испарения, высокими температурами стеклования.

Образовавшиеся псевдокоагуляционные и конденсационные струк-

туры способствуют резкому повышению вязкости дегтя, снижению его релаксационной способности в области отрицательных температур, смещению в область повышенных значений температур перехода его в упруго-хрупкое состояние.

При модификации КД полимерами и комплексными добавками можно ожидать следующие явления. При минимальной концентрации склонного к самоассоциации полимера в каменноугольном вяжущем с оптимально структурированной альфа- и бета- фракциями дисперсионной средой (при рациональных температурно-временных режимах растворения поливинилхлорида и полистирола) он образует термофлуктуационную пространственную сетку в области эксплуатационных температур. Прочность сетки обусловлена энергией связи в её узлах и их числом (предпочтительны диполь-дипольные взаимодействия), а эластичность же определяется гибкостью цепей между узлами сетки (рис. 2.б.). Структура ДПВ и его свойства характеризуются сочетанием измененной полимером дисперсионной среды и структурно-механическими характеристиками дисперсий α и β - частиц в γ - фракции дегтей.

На поверхности минерального порошка сорбируются не только единичные макромолекулы ПВХ и ПС, но и их агрегаты.

Увеличивается адгезивно-когезионная прочность модифицированного вяжущего.

Вследствие перевода макромолекулами и надмолекулярными образованиями полимера большей части низкомолекулярных углеводородов дегтя в иммобилизованное состояние уменьшается его испарение и капиллярная фильтрация, повышается энергия активации поликонденсации его компонентов. Пространственная сетка полимера обеспечивает агрегативную и кинетическую устойчивость ДПВ. Высокоэластическая деформация повышает релаксационную способность дегтеполимербетона в области отрицательных температур.

Однако, при модификации полимерами необходимы оптимально структурированные дегти, так как образованию полимерной сетки в слабо-структурированной среде препятствует тепловое движение низкомолекулярных компонентов, гамма-фракции. Поэтому, маловязкие растворы полимеров целесообразно структурировать активными дисперсными наполнителями с размером частиц $(10-100) \cdot 10^{-6}$ м, которые должны хорошо смачиваться ДПВ и по плотности быть сопоставимыми с дегтеполимерной средой. Наличие полярных и даже реакционноспособных групп на поверхности наполнителя обеспечивает кинетическую устойчивость системы, высокое структурирующее действие наполнителя, а также прочность адгезионных связей.

Повышение концентрации дисперсного наполнителя в маловязком ДПВ приводит к увеличению общей степени структурированности системы, так как часть раствора полимера переходит в двумерное состояние с повышенными механическими свойствами, если сравнивать с обычным трехмерным состоянием, наполняемого раствора полимера (рис. 2.в.). По мере увеличения концентрации наполнителя или уменьшения размера его частиц формируются коагуляционные структуры в дегтеполимерной системе из частиц наполнителя, альфа- и бета-фракций через прослойки пластифицированного полимера. В дегтевяжущем возникает трехмерная сопряженная сетка, которая определяет свойства бетона.

В результате взаимодействия полимера с поверхностью наполнителя и МП ограничится подвижность макромолекул и надмолекулярных образований. Поэтому для полной реализации эластических свойств комплексных каменноугольных вяжущих, особенно в области отрицательных температур, необходимо экспериментально установить такое концентрационное соотношение в системе деготь - полимер - наполнитель, при котором оптимальное число узлов сопряженной пространственной сетки обеспечивало бы максимальную гибкость макроцепей полимера между ними.

Улучшение качества ДВ одновременным воздействием на дисперсионную среду КД полимерами и активацией поверхности МП концентрированными растворами олигомеров, содержащими функциональные группы CO , COOH , NH_2 , NO_2 и др. эпоксидную и карбамидо-формальдегидную (КФ-МГ) смолы, кубовые остатки ректификации стирола (КОРС), полимерсодержащие отходы производства эпоксидных смол (ПОЭ), позволит наиболее эффективно регулировать адгезионно-когезионные свойства вяжущего.

Механическое диспергирование карбонатных и кварцитосодержащих горных пород приводит к появлению в поверхностных слоях кальцита Ca^{2+} , CO_3^{2-} , CaO , Ca(OH)_2 и разрыву $-\text{Si}-\text{O}$ связей в кварце. Новая поверхность приобретает положительные и отрицательные заряды. Так как минеральные материалы измельчаются в среде реакционноспособных олигомеров, в которых из-за неравномерного распределения внутренних напряжений или локализации энергии удара на отдельных участках цепи возникают критические напряжения и происходит разрыв ковалентных связей (например, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}-\text{N}$ и др.), то образуются активные частицы - свободные радикалы, ионы, ион-радикалы. Возможна прививка олигомера к поверхности

МП. Взаимодействие между катионами кальция и олигомерами может также идти по донорно-акцепторному механизму, так как ионы кальция имеют свободные орбитали, а олигомеры содержат атомы азота и кислорода с неподеленной парой электронов.

Структурно-упрочненный слой олигомера повысит адгезию ДПВ к поверхности МП вследствие увеличения количества контактов сегментов пластифицированных надмолекулярных образований полимера с активными центрами олеофильной поверхности, диффузии макромолекул поливинилхлорида и полистирола в слой олигомера и образования структур подобных катанановым (рис. 2 г.). Это создаст прочную и эластичную пространственную матрицу дегтеполимербетона с высокой адгезией.

При формировании структуры и свойств влажных дегтешлаковых смесей (ВДШС) с применением отсева дробления отвального мартеновского шлака, активированного щелочью, можно предположить следующие эффекты.

Раствор гидроксида кальция создаёт во влажном дегтешлакобетоне щелочную среду с достаточно высоким pH. Шлак диспергируется за счет разрыва ковалентных связей $Si - O - Si$ и $Al - O - Si$. Катионы Ca^{2+} разрушают оболочку из $Al(OH)_3$ и $Si(OH)_4$ на гидратированных зернах шлака. Образуются низкоосновные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция. Это приводит к выкристаллизовыванию новообразований с формированием во времени кристаллизационной микроструктуры дегтешлакобетона. Адсорбционно-сольватные слои дегтя структурируются продуктами гидратации шлака. На ПРФ шлак - деготь образуются органоминеральные новообразования типа гидрофенолятов кальция (рис. 2 д.).

При рациональном соотношении компонентов в системе деготь - шлак - вода - активатор (удельное число конденсационно-кристаллизационных контактов 0,4 - 0,6) формируется комбинированная структура дегтешлакобетона. Коагуляционная обеспечивает релаксацию внутренних напряжений от механических и температурных воздействий, а конденсационно-кристаллизационная - сдвигоустойчивость дорожного покрытия в области положительных температур (по сравнению с традиционным дегтебетоном).

3. Объекты и методы исследований

В качестве органических вяжущих приняты каменноугольная смола (ОСТ 14-62-80) и дегти (ГОСТ 4641-80), 15 объектов вязкостью от $C_{30}^{10} = 5c$ до $C_{50}^{10} = 180c$.

Для модификации каменноугольных вяжущих и активации поверхности минеральных порошков в настоящей работе использованы отходы промышленности: первичные отходы производства поливинилхлорида (фильтрационный кек, отсеб, пыль, корка) Донецкого химзавода, Первомайского химкомбината, Днепродзержинского объединения "Азот" имеющие константу Фикентчера 66-69 и молекулярную массу $12 \cdot 10^4$; первичный отход производства полистирола Горловского объединения "Стирол" со среднечисленной молекулярной массой $9 \cdot 10^4$. В качестве активных дисперсных наполнителей приняты кубовые остатки дистилляции фталового ангидрида (ОДА) Авдеевского коксохимического завода, древесный гидролизный лигнин (ДГЛ) Бобруйского целлюлозно-бумажного комбината, а также каменные угли различной степени метаморфизма - длиннопламенный (Д), коксовый (К), антрацит (А). Удельная поверхность наполнителей 400-450 м²/кг. Плотности ОДА, ДГЛ, углей Д, К, А составляли 1527 кг/м³, 1450 кг/м³, 1153 кг/м³, 1190 кг/м³ и 1415 кг/м³; содержание функциональных групп на их поверхности 3,5 мг-экв/г, 2,9 мг-экв/г, 2,65 мг-экв/г, 0,35 мг-экв/г, 0 мг-экв/г соответственно.

Активаторы поверхности минеральных порошков: эпоксидная смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84); полимерные отходы производства эпоксидных смол опытного завода Донецкого УкрНИИМП; кубовые остатки ректификации стирола (КОРС) - ТУ З310364-71; смола карбамидо-формальдегидная КФ-МГ (ГОСТ 14231-78); жидкость кремний-органическая ГСЖ-10 (ТУ-27-63, Мособлстройцил).

В качестве минеральных порошков использованы - известняковый, доломитовая пыль, активированный стеарином известняковый, шлаковый (из отвального мартеновского шлака), кварцевый.

Отсев дробления отвального мартеновского шлака Макеевского карьероуправления с модулем основности 1,9, активностью 1,0 Мпа.

Бетоны приняты мелкозернистый (тип В) и песчаный (тип Г).

Вода затворения соответствовала требованиям ГОСТ 23732-70. Активаторы вяжущих свойств шлака - цементная пыль уноса электросиловых Амвросиевского цементного комбината, известь негашеная молотая (ГОСТ 9179-77). Поверхностно-активные вещества - сульфитно-дрожжевая бражка (ОСТ 81-79-74) и технический лигносульфонат.

В настоящей работе, кроме стандартных, принят ряд специальных методов исследований - кондуктометрические, калориметрические, оптические, рентгенофазовые и рентгеноструктурные, дериватографические, электронномикроскопические и др. Реологические исследования

каменноугольных дегтей, ДПВ и КСВ выполняли на приборах различных типов - ротационном пластовискозиметре ПВР-2, электровискозиметре ВПН-02, приборе измерения реологических свойств полимеров - ПИРСП. Изучение реологических свойств и процессов разрушения дегтеполимербетонов осуществлено на установках, разработанных в Харьковском автомобильно-дорожном институте.

4. Специфические особенности состава и структур каменноугольных дорожных дегтей

По селективной растворимости в петролейном эфире, толуоле и хинолине в дегте выделены четыре группы веществ: гамма-, бета-, альфа- и альфа-один фракции.

Наименее конденсированная γ - фракция - многокомпонентная смесь ароматических и гетероциклических соединений с молекулярной массой $\bar{M}_n = 200-300$, плотностью $1180-1280 \text{ кг/м}^3$ и $C/H = 13,2-14,3$. На ИК- и ЯМР-спектрах идентифицируются полосы валентных колебаний ассоциированного фенольного гидроксила и аминогруппы индола и карбазола, азота в цикле пиридиновых и хинолиновых оснований, а также алкилированной ароматики.

Бета-фракция имеет вид пекоподобного вещества - черного с коричневым оттенком и блестящей поверхностью, плотностью 1280 кг/м^3 , $M_n = 500-550$, $C/H = 14,5-15,4$ (близко к таковому для нафталина).

Альфа-фракция по внешнему виду - черный порошок с плотностью 1380 кг/м^3 , $M_n = 700-800$, $C/H = 18-24$ (приближается к таковому для хризена).

По характеру поглощения на ИК-спектрах β - фракция соответствует углю низкой стадии метаморфизма (уголь марки Д), а α - фракция - коксовому углю.

Термогравиметрические исследования показывают, что при нагреве γ - фракции наиболее интенсивная потеря её массы ($\Delta M = 56,5\%$) происходит при температурах $300-400^\circ\text{C}$, для β - и α - фракций $\Delta M \sim 3,5\%$.

На сканирующем микроскопе установлено, что скоагулированные агрегаты α - и α_1 - фракций состоят, в основном, из сферолитов правильной формы. В агрегатах же β - частиц содержатся, в основном, плоскости конденсированных соединений в "пакете".

β -, α - и α_1 - фракции представлены пакетами с разным межплоскостным расстоянием от $3,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ до $12,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Рентгенограммы β -, α - и α_1 - фракций идентичны рентгенограммам углей марки Д, Г и А. Электронномикроскопические исследования индивидуаль-

но изолированных частиц свидетельствует о том, что частицы α - фракции характеризуются коэффициентом формы 0,8 - 1,0 (сплюснутый сфероид) и размером $(1-5) \cdot 10^6 \text{ м}$. Рассмотрение пленок каменноугольных дегтей в оптическом микроскопе при увеличении в 200 раз свидетельствует о том, что деготь - это двухкомпонентная лиофобная дисперсная система, в которой видны суспендированные частицы высокоуглеродистых соединений, характеризующиеся ПРФ между α - и β - фракциями и дисперсионной средой (γ - фракция).

Процесс течения каменноугольных вязких является структурночувствительным. Дегти марок Д-1...Д-6 подчиняются закономерностям ньютоновского течения при 25°C . Для КД марки Д-6 при 20°C выход с предстационарной стадии на стационарную осуществляется через максимум τ_{max} (предел сдвиговой прочности). Превышение τ_{max} над $\tau_{\text{уст}}$ (напряжению установившегося течения) составляет 1,66. Коэффициент аномалии вязкости 0,87.

В системах с объемной концентрацией дисперсной фазы до $C_v = 20,5\%$ агрегаты из α - и β - фракций находятся в виде отдельных частиц. Расстояние между ними относительно большое. Содержание достаточного количества фенолов обеспечивает структурно-механический барьер, препятствующий агрегированию частиц дисперсной фазы. Дальнейшее же увеличение объемной концентрации α - и β - фракций в КД уменьшает расстояние между ними, снижается концентрация фенолов, входящих в антраценовое масло. Вследствие этого возникает благоприятные условия агрегирования частиц дисперсной фазы при их соударении в тепловом движении, что приводит к формированию коагуляционной структуры (рис. 3).

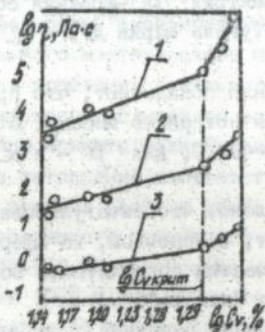


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости каменноугольных дегтей от объемной концентрации C_v α - и β - фракций при напряжении сдвига 10^3 Па и температурах: 1, 2, 3 - 0°C , 25°C , 60°C соответственно.

Таким образом, можно утверждать, что КД представляет собой многокомпонентную микрогетерогенную систему в которой соотнес-

шение между альфа-, бета- и гамма-фракциями может изменяться в зависимости от температуры и концентрации частиц дисперсной фазы. Каменноугольные вяжущие (по сравнению с битумами) имеют узкие интервалы превращения ($< 40^{\circ}\text{C}$), высокую температурную чувствительность, склонность к интенсивному старению (потери при прогреве пленки дегтя толщиной 10^{-3}м при 110°C составляют 20%). Следовательно, чтобы повысить качество этого материала, его необходимо модифицировать.

5. Структурообразование в дегтеполимерных и комплексных каменноугольных вяжущих

Сопоставление параметров растворимости антраценового масла, поливинилхлорида и полистирола ($\delta_{\text{д.м.}} \approx \delta_{\text{ПВХ}} \approx \delta_{\text{ПС}} \approx 21,65 \approx 20,6 \approx 18,2$ соответственно) показывает, что по этому показателю, как и по значению диэлектрической проницаемости, которая в области перехода ПВХ в высокоэластическое состояние $\epsilon > 10$, эти системы совместимы. Этому способствует наличие полярных (NH и OH) и поляризующихся (C - H и C - C ароматического кольца) атомных группировок в КД. На совместимость каменноугольных вяжущих и полистирольной пыли указывает тепловыделение, зарегистрированное калориметрическим методом при их объединении.

Микроскопическими, кондуктометрическими и вискозиметрическими методами установлено, что при объединении полимеров с каменноугольными вяжущими существует несколько характерных температур: температура набухания ($50-70^{\circ}\text{C}$), соответствующая переходу первичных отходов производства ПВХ и ПС из стеклообразного в высокоэластическое состояние; температура диспергирования частиц полимера на агрегатоглобулярные образования под действием давления набухания ($80-100^{\circ}\text{C}$); температура растворения ПВХ ($110-125^{\circ}\text{C}$) и ПС ($105-110^{\circ}\text{C}$). Оптимальное время приготовления ДПВ при температурах растворения - 50-70 минут. В этом случае дегтеполимерные вяжущие характеризуются максимальными значениями эластичности, растяжимости и адгезии.

При приготовлении ККВ в подогретый до температуры $105-120^{\circ}\text{C}$ КД постепенно вводят полимер, а затем систему перемешивают 30-35 минут, после чего в неё добавляют дисперсный наполнитель и композицию продолжают перемешивать в течение 25-30 мин. Такая последовательность введения компонентов в вяжущее препятствует седиментации частиц наполнителя в дегте (за счет создания в системе полимерной структурной сетки, охватывающей весь объем ККВ).

При введении до 2% мас. ПВХ (отсева) в дегти различной вяз-

кости полимер растворяется и в области эксплуатационных температур образует термофлуктуационную пространственную сетку из надмолекулярных комплексов. Температура стеклования ДПВ равна таковой модифицируемой среды. Относительная (рис. 4) и условная вязкость ДПВ при концентрации в нем до 2% мас. ПВХ изменяется монотонно. Растяжимость систем 1,2,3 при 0°C более 1 м. При 1,5-2,0% мас. полимера в ДПВ эластичность при 0°C максимальная 62-67% (системы 1,2,3 рис. 4). В ДПВ же на основе дегтя, $\tau_{50}^{10} = 20$ с с 0,5% мас. ПВХ растяжимость и эластичность резко падают.

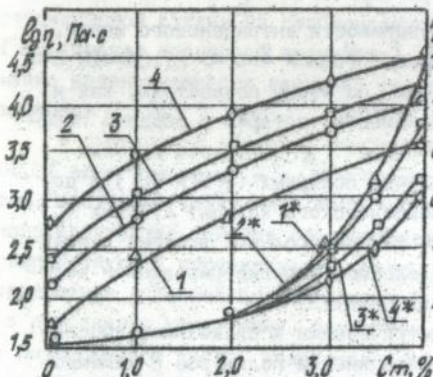


Рис. 4. Зависимость эффективной η (1-4) и относительной $\rho_{отн}$ (1*-4*) вязкостей дегтеполимерного вяжущего от концентрации ПВХ C_m (напряжение сдвига $\tau_{сдв} = 10^3 \text{ Па}$, $t^\circ = 25^\circ \text{ C}$): 1, 2, 3, 4 - КД вязкостью $\tau_{30}^{10} = 55 \text{ с}$, 115 с, 180 с и $\tau_{50}^{10} = 20 \text{ с}$ соответственно.

Повышение концентрации ПВХ в дегтях более 2% приводит к пересыщению раствора полимера в каменноугольных вяжущих: количество полярных веществ в КД для внутримолекулярной пластификации частиц ПВХ недостаточно. Выделяющиеся из раствора частицы полимера являются дополнительными центрами сольватации, что приводит к увеличению количества узлов в пространственной сетке полимера и резкому упрочнению системы. Температура хрупкости, растяжимость и эластичность при 0°C резко снижаются.

Оптимизация составов и технологических режимов производства дегтеполивинилхлоридных вяжущих (варьируемые факторы: X_1 ($t^\circ, ^\circ \text{C}$) - температура растворения ПВХ, 105-125°C; X_2 ($\tau_p, \text{с}$) - время приготовления ДПВ, 1800 - 5400 с; X_3 ($m, \%$) - концентрация полимера, 0,5-2,5% мас.; X_4 ($D, \text{м}^2/\text{кг}$) - дисперсность полимера, 300 - 500 $\text{м}^2/\text{кг}$; X_5 (ψ) - пеко-антраценовое отношение в дегте, 1,02 - 1,42) подтвердила, что при массовой концентрации ПВХ 1,5-2,0% мас., его дисперсности 300-350 $\text{м}^2/\text{кг}$ (отсев поливинилхлорида, фильтративный кек), пеко-антраценовом отношении в дегте 1,34-1,37

(дегтя вязкостью $C_{30}^{10} = 150-200\text{с}$), температуре $120-125^{\circ}\text{C}$ и времени приготовления ДПВ 60 мин: В последнем формируется пространственная полимерная сетка, обеспечивающая требуемый комплекс свойств модифицируемого дегтя.

Для получения дегтеполистирольного вяжущего в качестве исходной среды необходимо применять дегти с условной вязкостью $C_{50}^{10} = 10-30\text{с}$ с 0,5 - 2,0% по массе полистирольной пыли. Условная вязкость таких ДПВ составляет 80-150с по C_{50}^{10} , а свойства дегтеполимербетона отвечают требованиям ГОСТ 25877-83.

По сравнению с вязкими дегтями (марка Д-6 по ГОСТ 4641-80) интервал пластичности ДПВ на $8-12^{\circ}\text{C}$ шире, растяжимость при 25°C на $(20-25) \cdot 10^{-2}\text{м}$ больше, температурная чувствительность ниже (энергия активации вязкого течения в интервале температур $0-60^{\circ}\text{C}$ составляет III-124 кДж/моль, а дегтей $E = 159$ кДж/моль), показатель сцепления $S_{\text{п}}$ ДПВ с поверхностью каменных материалов - 81-84%, для дегтя $S_{\text{п}} = 53,2\%$ (адгезию определяли колориметрическим методом).

При модификации полимерами маловязких КД марок Д-1...Д-4, у которых энергия теплового движения дисперсионной среды равна или больше энергии связи в узлах полимерной сетки, их необходимо упрочнять лиофильными наполнителями (длиннопламенный уголь, кубовые остатки дистилляции фталевого ангидрида, древесный гидролизный лигнин).

При оптимизации составов комплексных каменноугольных вяжущих (факторы варьирования - вязкость исходного дегтя X_1 , концентрация полимера X_2 и наполнителя X_3) определены критические концентрации активных дисперсных наполнителей в дегтеполивинилхлоридных и дегтеполистирольных вяжущих, при которых образуется оптимальная структура ККВ, включающая пространственную сетку из узлов дисперсной фазы (альфа-, бета-фракции и частицы наполнителя) с тонкими прослойками пластифицированного полимера. Установлено, что основными факторами высокого структурирующего действия угля марки Д, ОДА и ДГЛ являются: частичное их растворение до коллоидного уровня в β -фракции, образование водородных связей на ПФФ ДПВ - наполнитель, пористая текстура длиннопламенного угля и древесного гидролизного лигнина.

Отличительной чертой реологического поведения ККВ оптимальных составов при температуре 25°C по сравнению с нефтяным битумом равной пénéтрации ($P_{25} = 270-235$ град.) и вязким дегтем является нали-

чие ярко выраженного предела сдвиговой прочности (рис.5). При температуре 20°C для них в диапазоне скоростей сдвига $4,6 \cdot 10^{-3}$ - $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ характерно аномально-вязкое течение ($C = 0,3-0,87$). При скоростях деформирования от $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ до $1,34 \text{ с}^{-1}$ проявляется дилатантное с коэффициентом аномалии $C = 1,07-1,15$.

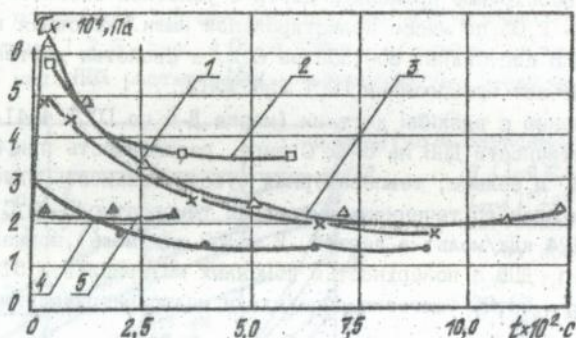


Рис.5. Зависимость напряжения сдвига τ вязких от времени деформирования t при скорости сдвига $6,024 \text{ с}^{-1}$ и температуре 25°C : 1 - каменноугольный деготь КД ($C_{30}^{10} = 200\text{с}$) с 3,75% ПС и 20% ДГД; 2 - КД ($C_{30}^{10} = 50\text{с}$) с 2% ПВХ и 13,5% ОДА; 3 - КД ($C_{30}^{10} = 50\text{с}$) с 3,3% ПС и 15% ОДА; 4 - КД $C_{50}^{10} = 75\text{с}$; 5 - битум БНД 200/300.

При определении модуля упругости ККВ до $8 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ циклической частоты зарегистрированы пределы текучести, которые у битума и дегтя марки Д-6 не обнаружены. Факты регистрации пределов сдвиговой прочности и текучести, аномально-вязкого течения ККВ свидетельствуют о наличии в них сопряженной пространственной сетки.

ККВ по показателям качества приближаются к битумам, например, глубина проникания иглы пенетromетра при 25°C 220-300, температура размягчения по Килл 34-36 $^{\circ}\text{C}$, температура стеклования 6-13 $^{\circ}\text{C}$, эластичность при 0°C 33-43%. Они менее температурочувствительны, чем вязкие каменноугольные дегти и битумы равной пенетрации. Кажущаяся энергия активации вязкого течения ККВ с ОДА в диапазоне температур 25-60 $^{\circ}\text{C}$ составляет 132 кДж/моль против 143 кДж/моль и 149 кДж/моль для битума и дегтя соответственно. Когезия таких вязких на порядок выше, чем традиционных органических вязких. ДПВ и ККВ термостабильны и термоустойчивы.

6. Оптимальные концентрационные соотношения в системе каменноугольный деготь - полимер - модификатор поверхности минерального порошка

В процессе механоактивации МП в среде концентрированных растворов олигомеров (КОРС, КФ-МТ, ПСЭ) при оптимальной их концентрации 0,5 - 2,0 % мас. на поверхности минерального порошка формируется олеофильный структурированный слой олигомера, который способствует усилению коагуляционного структурообразования в ДВ. Плотность бетона, его водо- и морозостойкость повышаются.

Зависимость предела прочности при сжатии дегтебетона от массовой концентрации активаторов на поверхности МП проходит через максимум. Оптимальная концентрация модификатора поверхности минерального порошка зависит от химико-минералогического состава, структуры МП и способности олигомера образовывать хемосорбционные связи на ПФ. Оптимальная концентрация КОРС и КФ-МТ на поверхности более пористого МП- доломитовой пыли - 1,0 %. В то же время, оптимальная концентрация ПСЭ на поверхности доломитовой пыли - 2%, а на поверхности И.П. - 1%. Оптимальная концентрация ЭД-20 на поверхности известнякового минерального порошка (И.П.) - 4%.

Анализ экспериментально-статистической модели системы деготь-ПВХ - активированный КФ-МТ МП в виде полинома второй степени позволил установить рациональные концентрационные соотношения между компонентами.

Вероятно, химическое взаимодействие на поверхности раздела ДТВ - активированный минеральный порошок отсутствует, так как при 60-65°C температурные зависимости прочности дегтебетонов и дегтеполимербетонов совпадают, асимптотически приближаясь к оси абсцисс.

ИК-спектры систем, содержащие активированные олигомерами минеральные порошки, обнаруживают образование водородных связей гидроксильными группами модификатора на поверхности И.П. В системе деготь - активированный МП более четко проявляются полосы поглощения дегтя (ароматика, метильные группы), чем в системе ДТВ - МП. Это свидетельствует о том, что, во-первых, вяжущее лучше смачивает активированный порошок, и во-вторых, на поверхности МП образуется устойчивая структурированная пленка дегтеполимерного вяжущего, что в итоге приводит к увеличению его плотности. Более прочную связь на ПФ ДТВ - активированный МП подтверждает смещение температуры растворения, например, ПВХ, зарегистрированное calorиметрическим методом в область более высоких температур ($t^{\circ} = 150-160^{\circ}\text{C}$) по сравнению с системой ДТВ - неактивированный МП ($t^{\circ} = 125-135^{\circ}\text{C}$).

7. Влияние качества дегтевяжущего на технологическое старение дегтебетонных смесей

Свойства дегтебетонных смесей и дегтебетона непрерывно изменяются при объединении составляющих, транспортировании, укладке, уплотнении смеси, а также в период эксплуатации дорожного покрытия. Наиболее интенсивные необратимые изменения состава и структуры органических вяжущих в тонком слое на поверхности минеральных материалов происходят под действием высоких температур при объединении с каменными материалами - т.е. происходит технологическое старение. В то же время, данные о влиянии температурно-временных режимов производства дегтебетонных смесей на динамику изменения технологических свойств смесей и физико-механических показателей качества дегтебетона отсутствуют.

Методом ЭСМ установлена определяющая роль температуры производства, влияние которой на технологическое старение на порядок выше времени перемешивания смесей (реализацию эксперимента: факторы варьирования - температура перемешивания 105-165°C и время приготовления 1-3 мин. производили непосредственно на асфальтобетонном заводе).

Интенсивность технологического старения горячих дегтебетонных смесей от состава дисперсионной среды вяжущего не зависит. Интенсивность старения дегтебетонных смесей на кварцевом МП существенно выше, чем на известняковом.

С повышением температуры перемешивания смесей (от 100°C до 160°C) температурный интервал уплотняемости смесей сокращается, оптимальная температура уплотнения смещается от 70°C к 100°C. Удельная работа уплотнения дегтебетонных смесей повышается. Нормативная плотность дегтебетона из смесей, перемешанных при температурах выше 130°C, не обеспечивается.

Анализ данных, относящихся к обобщенной зависимости интенсивности старения дегтебетонных смесей (рис. 6) показывает, что незначительная продолжительность хранения дегтебетонных смесей в термосбункере (10 часов) приводит к таким же изменениям, как и в условиях эксплуатации в покрытии в течение 10 месяцев, если смесь перемешана и термостатирована при 100°C (точка Е, рис. 6) или в течение двух лет, если смесь перемешана и термостатирована при 130°C (точка К, рис. 6). Характерно, что чем выше температура перемешивания горячей дегтебетонной смеси, тем интенсивнее стареет смесь в процессе транспортирования её к месту укладки.

Например, при температурах перемешивания смеси 100–160°C предел прочности при сжатии растет в 1,1 – 1,25 раза соответственно.

Естественно, что с понижением температуры перемешивания леггетонных смесей степень их старения в условиях эксплуатации растет. При ускоренном старении в климатической камере при $t^{\circ} = 60^{\circ}\text{C}$ леггетон из смеси, перемешанной при 100°C, достигает такой же прочности при сжатии, как и леггетон из смеси, приготовленной при 130°C, только через 460 часов термостатирования (соответствует 2,3 годам эксплуатации в натуральных условиях). Это является убедительным доказательством того, что технологическое старение леггетонных смесей вносит решающий вклад в необратимые изменения свойств леггетона.

Установлена прямолинейная корреляционная зависимость между пределом прочности при сжатии при 20°C , температурой и временем термостатирования в климатической камере ИП-1 при 60°C и потерей массы образца леггетона (м.к.к. = 0,997).

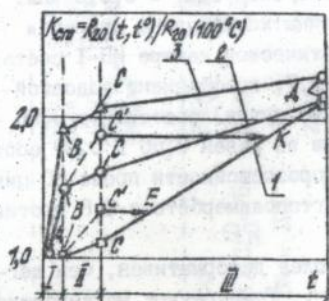


Рис.6. Зависимость коэффициента теплового старения $K_{ст} = R_{20}(t, t^{\circ}) / R_{20}(100^{\circ}\text{C})$ от времени t ; где $R_{20}(t, t^{\circ})$ – предел прочности при сжатии леггетона при 20°C при времени старения t из смеси, перемешанной при определенной температуре t° ; $R_{20}(100^{\circ}\text{C})$ – предел прочности при сжатии леггетона при 20°C из смеси, перемешанной при температуре 100°C;

I – этап старения (участок АВ) – в процессе их перемешивания;
 II – этап (участок ВС) – при транспортировании их к месту укладки или при транспортировании смесей после термостатирования в термосбункере при температуре перемешивания в течение 10 часов (участок BC');
 III – этап (участок CD) – в процессе ускоренного теплового старения леггетона в климатической камере ИП-1 при 60°C в течение 600 часов (соответствует трем годам эксплуатации леггетона).

1, 2, 3 – леггетонные смеси перемешанные при температурах 100°C, 130°C, 160°C соответственно.

8. Влияние свойств модифицированных дегтей и дегтевяжущего вещества на показатели качества дегтебетона

Оптимальные температуры смешения ДПВ и ККВ с каменными материалами составляют 105–110°C и 112–115 °С соответственно.

Дегтеполимербетонные смеси более технологичны, чем дегтебетонные. Оптимальный температурный интервал уплотнения смесей на ДПВ 40–85°C, смесей на ККВ – 45–115°C, с комплексно модифицированным ДВ 40–100°C, что на 20–45°C шире по сравнению с традиционными дегтебетонными смесями. Процесс уплотнения дегтеполимербетонных смесей в 1,4 раза менее энергоемкий, чем дегтебетонных.

Дегтеполимербетоны характеризуются более высокой плотностью и водостойкостью, чем дегтебетоны (табл. I.) Для них характерна более высокая прочность при сжатии при 50°C и более широкий температурный интервал работоспособности в вязкоупругом состоянии, меньшая температурная чувствительность, повышенная сдвигоустойчивость. Сопротивление сдвигу ($\tau_{сдв}$) при 50°C бетонов с применением ККВ 0,170 – 0,293 МПа, горячего дегтебетона $\tau_{сдв} = 0,154$ МПа, а асфальтобетона на битуме БНД 200/300 $\tau_{сдв} = 0,018$ МПа.

Дегтеполимербетоны более долговечны: коэффициент старения после 600 ч прогрева при 60°C в климатической камере ИП-I составляет 1,2–1,8, а дегтебетона он равен 2,7; коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении (90 суток) составляет 0,65 – 0,94, для дегтебетона и асфальтобетона он равен 0,56 и 0,59 соответственно. Аналогично, коэффициент морозостойкости после 50 циклов замораживания и оттаивания для дегтеполимербетона 0,8 против 0,66 для дегтебетона.

Дегтеполимербетон на ДПВ и ККВ более деформативен, чем дегтебетон и приближается к асфальтобетону. Температура механического стеклования дегтеполимербетонов на 10–25°C смещается в область более низких температур по сравнению с традиционным дегтебетонном. Характерна также большая зависимость модуля упругости дегтеполимербетона от частоты воздействия при температурах ниже +10°C, что свидетельствует о более высокой его пластичности по сравнению с дегтебетонном.

По данным рис. 7., большими критическими напряжениями ($\sigma = 0,12-0,33$ МПа), характеризующими переход к нелинейному деформированию, отличаются бетоны с применением комплексных каменноугольных вяжущих, для дегтебетона $\sigma = 0,045$ МПа, для асфальтобетона $\sigma = 0,025$ МПа. Следовательно, такой бетон менее склонен к

Физико-механические свойства мелкозернистых бетонов (тип В)

Таблица I.

№ п/п	Вяжущее	Сред- няя плот- ность, кг/м ³	Набу- хание, % от объема	Водо- насыще- ние, % от объ- ема	Предел прочности при сжатии, МПа			Кoeffи- циент тепло- устой- чивос- ти R_0/R_{50}	Кoeffициент водостойкости при длитель- ном водонасыще- нии $K_{вд}$
					0°С	20°С	50°С		
1.	Составленный деготь $C_{50}^{10} = 75с$	2400	0,83	3,6	10,4	3,9	1,0	10,4	0,74
2.	ДПВ (КД $C_{30}^{10} = 180с$ с 1,5% ПВХ), $C_{50}^{10} = 75с$	2400	0,20	2,7	6,6	3,3	1,2	5,5	0,8
3.	ККВ (КД $C_{30}^{10} = 200с$ с 2% ПВХ и 19% ДГЛ), $P_{25} = 285$	2448	0	2,6	3,4	4,0	1,3	7,2	0,76
4.	ККВ (КД $C_{30}^{10} = 50с$ с 3,3% ПС и 15% ОДА), $P_{25} = 285$	2447	0	1,5	11,9	5,0	1,5	8,0	0,80
5.	ДПВ (КД $C_{30}^{10} = 195с$ с 1,5% ПВХ) из- вестняковый минеральный порошок активирован 0,5% КФ-МГ	2426	0,26	2,37	11,0	6,1	1,4	7,8	1,0
6.	ДПВ (КД $C_{30}^{10} = 180с$ с 1,5% ПВХ), минеральный порошок (доломитовая пыль) активирован 2% ПОЭ	2445	0	2,35	7,2	3,7	1,3	5,53	0,87
7.	ДПВ (КД $C_{30}^{10} = 180с$ с 2% ПС), извест- няковый минеральный порошок активи- рован 0,5% КОРС	2438	0	2,26	9,1	4,3	1,4	6,5	1,0
8.	Битум БНД 200/300	2430	0	3,7	5,9	2,4	0,8	7,4	0,70

накоплению остаточных деформаций под действием транспортных нагрузок, чем традиционный легбетон.

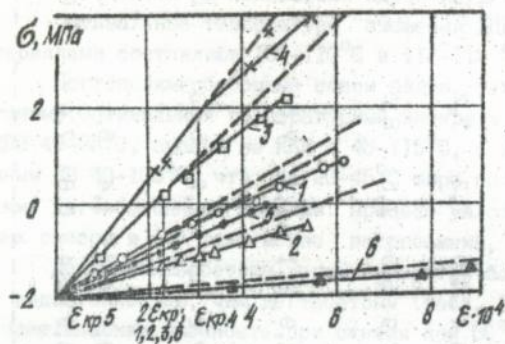


Рис. 7. Зависимость между напряжением в бетоне на органических вяжущих и относительной деформацией при частоте деформирования 0,5 Гц и температуре 20°C: 1 - о КД, $C_{30}^{10} = 200$ с 2% ПВХ и 19% ДГЛ;

2 - Δ КД, $C_{30}^{10} = 200$ с 3,75% ПС и 20% ДГЛ; 3 - □ КД, $C_{30}^{10} = 50$ с 2% ПВХ и 13,5% ОДА; 4 - × КД, $C_{30}^{10} = 250$ с 3,3% ПС и 15% ОДА; 5 - • КД, $C_{50}^{10} = 75$ с; 6 - ▲ битум БНД 200/300.

Следует отметить высокие значения модуля упругости бетонов на КВБ $E_{50} = (0,319 - 0,696) \cdot 10^3$ МПа, в то время как у легбетона $E_{50} = 0,233 \cdot 10^3$ МПа. Модификация поверхности МП олигомерами приводит к снижению на 1,2 - 1,4 % органического вяжущего в смеси.

9. Получение дегтешлакобетона с оптимальной коагуляционно-конденсационной структурой

Дегтебетоны с коагуляционно-кристаллизационными контактами готовят из увлажненной смеси каменноугольного дегтя и отсева дробления отвалного мартеновского шлака (ОД), который обладает вяжущими свойствами.

Установлено, что гидратация шлака практически прекращается к двум годам твердения (28 суток - 1,0 МПа, 90 суток - 1,8 МПа, 1 год - 13,7 МПа, 2 года 14,2 МПа). При этом формируется гелевая структура новообразований, о чем свидетельствуют: неизменность рентгеновских дифрактограмм; наличие экзотермических эффектов на термограммах при температурах 100-700°C (эффект кристаллизации геля при нагревании); гелеподобные натечные образования на поверхности частиц шлака, отличающиеся как по химическим элементам, так и по их количеству (данные рентгеновского микроанализа); наличие сети трещин синерезиса.

Сравнительно высокая прочность камня из гидратированного ОД в возрасте одного года и низкая в возрасте 28 суток, вызывают

необходимость в его активации. Например, введение в водшлаковую смесь (шлак - 100 м.ч., вода - 15 м.ч.) негашеной молотой извести (2 м.ч.) значительно повышает прочность шлакового камня в возрасте 28 суток (28 сут. - 2,9 МПа, 90 сут. - 5,7 МПа, 1 год - 15,2 МПа).

Для обеспечения лучшего взаимодействия между компонентами, принята следующая наименее энергоемкая технология производства ВДШС: сухое перемешивание нагретого до температуры 40-60°C ОД и извести в течение 15 с; введение КД марок Д-2...Д-6 при 40-80°C и перемешивание дегтешлаковой смеси в течение 30-45с; подача в смеситель воды и раствора технического лигносульфоната и окончательное перемешивание всех составляющих ещё 30-45 с.

При такой технологии приготовления ВДШС формируются прочные структурированные прослойки вяжущего. Вода же лучше смачивает гидрофильные участки шлаковых частиц, обеспечивая процессы гидратации минералов шлака. По данной технологии прочность дегтешлакобетона в 28-суточном возрасте в 1,3-1,4 раза выше, чем в случаях их объединения: шлак, вода, деготь или шлак, дегтевая эмульсия.

Энергоемкость процесса производства ВДШС в 2-4 раза ниже, чем традиционных смесей.

Экспериментально-статистически моделируя и определяя удельное количество конденсационно-кристаллизационных контактов в дегтешлакобетоне с комбинированной структурой, установлено, что рациональное соотношение компонентов в ВДШС должно быть следующим: шлак - 100 м.ч., деготь марок Д-4...Д-6 - 6-8 м.ч., вода затворения - 13-17 м.ч., известь или пыль-уноса цементных печей - 1,5-2,0 м.ч., технический лигносульфонат - $(0,7-1,0) \cdot 10^{-3}$ м.ч. В данном случае в бетоне формируется структура, включающая взаимопроникающие коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные контакты. Время структурообразования дегтешлакобетона (1-28 суток), активированного щелочью, зависит от консистенции дегтя, его количества и температуры окружающей среды. Влажные дегтешлакобетоны характеризуются следующими показателями качества: предел прочности при сжатии, МПа, при 20°C 2,9-7,0, при 50°C 2,6-4,5, при 0°C 4,2-12,0; водонасыщение, % от объема 6,0-18,7; набухание, % от объема 0-0,22; коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении (90 суток водонасыщения) 0,63-0,68; коэффициент морозостойкости (20 циклов попеременного замораживания и оттаивания) 0,78-0,8; коэффициент теплового старения после 1200 часов прогрева в климатической камере ИП-1 при

60°C I,8. Для дегтешлакобетонов характерна низкая температурная чувствительность модуля упругости.

Для верхних слоев дорожной одежды необходимо использовать дегти марок Д-4, Д-5. Для нижних — дегти марок Д-2, Д-3.

Данные ИК-спектроскопии, термогравиметрического и рентгенофазового анализа, электронной микроскопии показали, что основными факторами упрочнения коагуляционно-кристаллизационной структуры влажного дегтешлакобетона, активированного щелочными добавками, являются синтез гелевых новообразований преимущественно гидроалюмосиликат кальциевого состава; структурирование адсорбционно-солевых прослоек дегтя продуктами гидратации шлака; формирование на поверхности раздела фаз шлак — деготь органоминеральных рентгеноаморфных образований типа фенолятов и крезолятов кальция.

Ю. Практическое применение результатов исследований

Теоретические и экспериментальные исследования каменноугольных дегтей и дегтебетонов, модифицированных побочными продуктами промышленности, их опытное внедрение, определили рациональные области применения — устройство верхних и нижних слоев дорожных одежд автомобильных дорог II—IV категорий.

Приоритет предлагаемых способов модифицирования дорожных дегтей и дегтебетонов подтвержден шестнадцатью авторскими свидетельствами. Преимущества предлагаемых решений, по сравнению с лучшими достижениями стран СНГ и мира, например, ГОСТ 4641-80, ГОСТ 25877-83, К 2472 - 1970 (Япония), А 1507 - 1976 (Австралия), В 76:1974 (Англия) и др. заключается.

Во-первых, применение ДПВ и ККВ позволяет расширить интервал пластичности дегтя, повысить его вязкость и адгезию к поверхности минеральных материалов.

Во-вторых, вследствие повышенной технологичности дегтеполимербетонные смеси можно укладывать при температуре окружающего воздуха минус 5°C против плюс 10°C и транспортировать в осенне-весенний период на расстояние до 70 км, а ВДШС — до 200-300 км. Это позволяет продлить строительный сезон работы дорожных организаций на 20%. В третьих, модифицирование каменноугольных вяжущих полимерными и комплексными добавками позволяет непосредственно на асфальтобетонном заводе получить 40-60 т вяжущих требуемой вязкости в течение 4-6 часов. Применение отходов промышленности при производстве ККВ также дает возможность увеличить выход модифицированного вяжущего на 15-20%. В то же время, выход окисленного дегтя (самый расп-

ространенный способ структурирования маловязких дегтей) составляет 70-80%. Себестоимость производства одной тонны смеси на модифицированных дегтях на 10-20% ниже по сравнению с производством традиционных дегтебетонных смесей.

В четвертых, дегтеполимербетоны и дегтешлакобетоны по качеству значительно превосходят традиционные дегтебетоны.

На основании результатов исследований дегтеполимербетонные смеси внедрены в дорожно-строительных организациях Донецкой, Харьковской, Ивано-Франковской и Запорожской областях. Построены технологические линии по производству ДПВ и ККВ (Артемовское управление "Дорспецстрой", трест "Донбассдорстрой", Славянское и Горловское УРСЭА, Бердянский РайДРСУ и др.). С 1978 г. по 1992 г. произведено 500 тыс. т. дегтеполимербетонных смесей, которые уложены в верхние слои дорожных одежд автомобильных дорог: Харьков-Ростов - Артемовск, Славянск - Краматорск, Донецк - Днепропетровск, Мариуполь - Запорожье, Киев - Днепропетровск - Донецк и др.

Опыт строительства и эксплуатации дегтеполимербетонных покрытий показал: нормативная плотность бетона достигается при меньшем количестве проходов катка; отсутствуют деформации в виде волн, сдвигов, трещин покрытия; они в меньшей степени стареют, например, коэффициент старения через 1,5 года эксплуатации участка дороги Артемовск - Краматорск для дегтеполимербетона составил 1,7, а для дегтебетона 2,4. Экономический эффект от внедрения дегтеполимербетонных смесей составил 1,5 млн. руб. (в ценах 1985 г.).

В 1987 и 1988 годах внедрены влажные дегтешлаковые смеси в Артемовском управлении "Дорспецстрой" в количестве 15,8 тыс. т. Участки дорожных покрытий из ВДШС построены при благоустройстве территории микрорайона "Цветочный" (г.Донецк), при строительстве и реконструкции внутризаводских дорог Ясиновского коксохимического завода, Макеевской птицефабрики, по улице 50 лет образования СССР в г. Макеевке и др. Экономический эффект от их внедрения составил 106,3 тыс.руб. На 1 т. смеси сэкономлено 15 кг вяжущего, 4,5 кВт·ч электроэнергии, 8,3 кг топлива (в пересчете на жидкое).

Санитарно-химические исследования дегтеполимербетонных и влажных дегтешлаковых смесей показали, что уровень выделения вредных веществ (бензол, толуол, ксилол, нафталин, фенол, стирол) в процессе их производства в несколько раз ниже, чем асфальтобетонных и дегтебетонных смесей. В условиях эксплуатации покрытий из ВДШС уровень выделения бензола и ксилола в 2 раза ниже, чем асфальтобетонных.

По результатам исследований разработаны "Рекомендации по улучшению каменноугольных смол и дегтей отходами производства поливинилхлорида" (Минавтодор РСФСР, 1981 г.).

Результаты исследований вошли в "Методические рекомендации по приготовлению и применению комплексных органических вяжущих на основе тяжелых продуктов переработки нефти и угля, ПАВ, полимеров и других высокодисперсных наполнителей" (Министерство транспортного строительства СССР), а также используются в учебном процессе при чтении лекций и выполнении лабораторных работ по дисциплине "Вяжущие вещества" для студентов специальности 29.06. "Производство строительных конструкций и изделий."

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Показано, что каменноугольные дорожные дегти, главным образом, определяющие интенсивность старения и реологическое поведение дегтебетонных смесей и дегтебетона, представляют собой лиофобную дисперсную гетерогенную систему (дисперсная фаза альфа- и бета - фракции - конденсированная ароматика; дисперсионная среда δ - фракция - ассоциирующаяся смесь ароматических и гетероциклических соединений), которая может быть как свободно- (дегти марок Д-1...Д-5), так и связанодисперсной (деготь марки Д-6). Подтверждено, что КД характеризуются низкими температурами текучести (5-31°C), высокими температурами перехода в упруго-хрупкое состояние (для вязких дегтей минус 8°C - минус 5°C), высокой температурной чувствительностью реологических свойств, низкой когезией, склонностью к интенсивному старению.

2. На основе предложенных физико-химических моделей модифицированных дегтевяжущих веществ разработаны способы регулирования структуры КД и ДВ, существенно улучшающие эксплуатационные свойства дегтебетона: модифицирование каменноугольных вяжущих полимерами; одновременное воздействие на дисперсионную среду и дисперсную фазу дегтей комплексными добавками, состоящими из полимера и активного дисперсного наполнителя; комплексное регулирование структуры дегтевяжущего введением полимеров в дегти и активации поверхности минеральных порошков концентрированными растворами олигомеров; получение дегтебетонов с комбинированной микроструктурой, включающей взаимопроницающие коагуляционные и конденсационные контакты.

3. Идентификацией развивающихся структур в дегтеполимерных вяжущих методами реологии и экспериментально-статистическим моделированием установлено, что оптимально структурированные ДВ можно

получить при освещении (температура 105–125°C, время перемешивания 50–70 минут) 1,5–2,0% мас. ПВХ с КД вязкостью $C_{30}^{10} = 150 - 200$ с и 1,5–2,0% мас. ПС с КД, $C_{50}^{10} = 10-30$ с. При данных концентрационных соотношениях ДПВ характеризуется оптимальным комплексом свойств (максимальная эластичность $\Delta\sigma = 67\%$, наибольший интервал пластичности ИП = 46°C, оптимальная когезия и адгезия $Sp = 81 - 84\%$), обусловленных сочетанием характеристик измененной полимером дисперсионной среды и структурно-механическими характеристиками α - и β - фракций в дегте.

4. Определены "критические" концентрации активных наполнителей (кубовые остатки дистилляции фталевого ангидрида, древесный гидролизный лигнин), упрочняющие маловязкие ДПВ. При этом в области эксплуатационных температур в ККВ возникает сопряженная пространственная структура, определяющая свойства комплексных каменноугольных вяжущих. ККВ по показателям качества приближаются к битумам БНД 200/300. Когезия ККВ на порядок выше, чем таковая традиционных органических вяжущих. Они эластичны ($\Delta\sigma = 33-43\%$) и менее температурочувствительны, чем битумы равной пенетрации и вязкие дегти.

5. Доказано, что эффективным способом повышения адгезии и когезии КД, обеспечивающих эластичность ДВ и прочную связь на поверхности раздела фаз ДПВ - минеральный материал является активация поверхности минерального порошка олигомерами (кубовые остатки ректификации стирола, карбамидо-формальдегидная смола, полимерсодержащие отходы производства эпоксидных смол). При концентрации олигомеров 0,5 - 2,0 % мас на поверхности МП формируется структурированный слой модификатора, прочно связанный межмолекулярными, водородными и донорно-акцепторными связями с поверхностью порошка. Это усиливает межмолекулярные взаимодействия на ПРФ (ДПВ - МП) вследствие увеличения количества контактов сегментов пластифицированных надмолекулярных образований полимера с активными центрами олеофильной поверхности.

6. Дегтеполимербетонные смеси с применением ДПВ, ККВ и комплексно модифицированным ДВ, отличаются повышенной уплотняемостью при температурах 30 - 100°C, а бетоны - повышенным сопротивлением сдвигу и динамическим модулем упругости в области положительных температур. Они характеризуются меньшим показателем температурной чувствительности (0,028 - 0,03) по сравнению с горячим дегтебетоном (0,07); более широкой зоной линейной вязкоупругости ($\sigma_{кр} = 0,12 - 0,38$ МПа против 0,45

МПа для дегтебетона и 0,025 МПа для асфальтобетона). Они более устойчивы к старению, водо- и морозостойкости, чем традиционные дегтебетоны.

7. Теоретически обоснована и разработана ресурсосберегающая технология производства влажных дегтешлаковых смесей, включающих отсеб дробления отвального мартеновского шлака, каменноугольные дегти, воду и химические добавки. После укладки в дорожное покрытие и уплотнения ВДШС формируется структура с оптимальным сочетанием коагуляционных и конденсационно-кристаллизационных контактов. Энергоемкость производства ВДШС по сравнению с дегтебетонными в 2-4 раза ниже. Их укладывают и уплотняют при 20-60°C. Они более сдвигоустойчивы, чем традиционные дегтебетоны (предел прочности при сжатии при 50°C 2,6-4,5 МПа, против 0,9-1,1 МПа) и более стабильны под действием атмосферных факторов.

8. Разработаны технологии, обеспечивающие охрану окружающей среды и низкую энергоемкость процесса производства, укладки и уплотнения модифицированных дегтебетонных смесей с использованием местных материалов и побочных продуктов промышленности. Результаты исследований вошли в нормативно-технические документы Минавтодора РСФСР (1980 г.) и Минтрансстроя СССР (1987 г.) и внедрены в дорожно-строительных организациях Донецкой, Харьковской, Ивано-Франковской и Запорожской областей. Применение отходов промышленности для модификации каменноугольных вяжущих увеличивает выход кондиционно вяжущего на 10-20%. Использование влажных дегтешлаковых смесей позволяет на 1 т смеси сэкономить 15 кг вяжущего, 4,5 кВт·ч электроэнергии, 8,5 кг условного топлива. Экономический эффект от внедрения результатов исследований составил 1,5 млн. руб. (в ценах 1985 г.).

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Братчун В.И., Золотарев В.А., Бачурин А.Н. Дорожный дегтеполимербетон. - К.: Вища шк., 1987. - 107 с.

2. Братчун В.И., Лисенко В.А. Вяжущие материалы в производстве строительных конструкций. Учеб. пособие. - К.: Вища шк.: 1989. - 112 с.

3. Вяжущее для дорожных покрытий : А.с. 833732; С08Л 95/00/Не-помнящая А.С., Братчун В.И., Канивец О.В. и др. - № 2812703/29 33; заявл. 16.07.79.; опубл. 30.05.81; бюл. № 20.

4. Вяжущее для дорожного бетона : А.с. 945124; С04В 13/30 / Братчун В.И., Почапский Н.Ф., Золотарев В.А., Грушко И.М. и др. -

№ 298214/29-33, заявл. 30.09.80; опубл. 23.07.82; бюл. № 27.

5. Дегтебетонная смесь: А.с. 975755; С03Л 95/00/ Братчун В.И., Пактер М.К., Почапский Н.Ф., Повзун А.И., Парамонов Ю.М. - № 3279377/29/33; заявл. 17.04.81; опубл. 23.11.82; бюл. № 43.

6. Дегтебетонная смесь: А.с. 960189; С0 4В 13/30/Братчун В.И., Почапский Н.Ф., Золотарев В.А. и др. - № 3224821; заявл. 22.10.80; опубл. 23.09.82; бюл. № 35.

7. Способ получения каменноугольного вяжущего для дорожного строительства: А.с. 1154307; С 10С 3/04/ Братчун В.И., Гагацев В.Х., Москаленко Г.А., Повзун А.И., Бачурин А.Н. - № 3665687/23-04; заявл. 26.09.83; опубл. 7.05.85; бюл. № 17.

8. Дегтебетонная смесь для дорожного покрытия: А.с. 1203062; С0 4В 26/26/ Братчун В.И., Гагацев В.Х., Почапский Н.Ф. и др. - № 356831; заявл. 05.03.83; опубл. 07.01.86; бюл. № 1.

9. Дегтеминеральная смесь: А.с. 1219553; С04В 26/26/Братчун В.И., Почапский Н.Ф., Руденский С.П., Бачурин А.Н., Повзун А.И. - № 3779323/29-33; заявл. 14.06.84; опубл. 23.03.86; бюл. № 11.

10. Способ получения вяжущего: А.с. 1286612; С 10с 3/04/Братчун В.И., Повзун А.И., Денисенко Л.П. и др. - № 3966552/31-04; заявл. 22.10.85; опубл. 30.01.87; бюл. № 1.

11. Вяжущее для дорожного строительства. А.с. 1520080; С0 8 95/00/Братчун В.И., Бачурин А.Н., Повзун А.И. и др. № 4199182/31-33; заявл. 24.02.87; опубл. 07.11.89; бюл. № 41.

12. Способ приготовления дегтеминеральной смеси: А.с. 1530606; С04В 26/26/ Братчун В.И., Бачурин А.Н., Якименко С.В. и др. - № 4236927/31-33; заявл. 04.03.87; опубл. 23.12.89; бюл. № 41.

13. Вяжущее для дорожного строительства: А.с. 1560513; С04В 26/26/ Братчун В.И., Бачурин А.Н., Гнищевич А.А. и др. - № 3368351/29-33; заявл. 23.03.85; опубл. 30.04.90; бюл. № 16.

14. Способ приготовления дегтебетонной смеси: А.с. 1562330; С04В 26 26/Братчун В.И., Якименко С.В., Пактер М.К. - № 4270609/23-33; заявл. 21.04.87; опубл. 07.05.90; бюл. № 17.

15. Минеральный порошок для дегтебетонных смесей: А.с. 1726426; С04В 26/26/Братчун В.И., Пактер М.К., Литвинов Г.Ф. и др. - № 4822908/33; заявл. 09.04.90; опубл. 15.04.92; бюл. № 14.

16. Золотарев В.А., Братчун В.И. Рекомендации по улучшению качества каменноугольных смол и дегтей отходами производства поливинилхлорида /Минавтодор РСФСР: Введ. 01.01.82. - М.: 1982. - 21с.

17. Гохман Л.М., Шемонаева Д.С., Гурарий Е.М., Братчун В.И. и др. Методические рекомендации по применению и приготовлению комп-

лексных органических вяжущих на основе тяжелых продуктов переработки нефти и угля, ПАВ, полимеров и других высокодисперсных наполнителей. - М.: Минтрансстрой СССР, СоюздорНИИ, 1986. - 50 с.

18. Братчун В.И., Золотарев В.А. О температурах растворения отходов производства поливинилхлорида в каменноугольных смолах и дегтях // Известия вузов. Строительство и архитектура. - 1979. - № 10. - С. 67-72.

19. Братчун В.И. и др. Дегтеполимерное вяжущее на основе поливинилхлорида // Автомобильные дороги. - 1980. - № 5. - С. 24-26.

20. Братчун В.И. Упрочнение коагуляционных структур в системе деготь - поливинилхлорид / Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов. - Киев: Наукова думка, 1980, С. 293-294.

21. Братчун В.И. Особенности дегтеполимерного вяжущего и бетона на их основе / Автомобильные дороги I дорожное строительство. - Киев: Будівельник, 1980, С. 33-41.

22. Братчун В.И., Золотарев В.А., Почапский Н.Ф. и др. Вяжущее для дорожных покрытий / Автомобильные дороги. - 1981. - № 5. - С. 15-16.

23. Братчун В.И., Золотарев В.А., Почапский Н.Ф. О процессе структурообразования в системе деготь - поливинилхлорид // Известия вузов. Строительство и архитектура. - 1981. - № 7. - С. 64-67.

24. Братчун В.И., Золотарев В.А., Почапский Н.Ф., Повзун А.И. Об упрочнении маловязких дегтеполимерных вяжущих кубовыми остатками очистки дистилляции фталевого ангидрида // Известия вузов. Строительство и архитектура. - 1981. - № 12. - С. 70-73.

25. Грушко И.М., Золотарев В.А., Лишанский Б.А., Братчун В.И. Определение составов и технологических режимов приготовления дегтеполимерных вяжущих // Известия вузов. Строительство и архитектура. - 1982. - № 6. - С. 67-70.

26. Братчун В.И. и др. Стабильность дегтеполимерных композиций на основе отходов производства ПВХ // Известия вузов. Строительство и архитектура. - 1982. - № 10. - С. 75-78.

27. Братчун В.И. Об особенностях структуры каменноугольных дорожных дегтей // Известия вузов. Строительство и архитектура. - 1983. - № 8. - С. 65-69.

28. Братчун В.И., Почапский Н.Ф., Золотарев В.А. и др. Об улучшении качества каменноугольных вяжущих и бетонов на их основе отходами промышленности // Автомобильные дороги. - 1983. - № 11. - С. 6-7.

29. Братчун В.И. Особенности приготовления, укладки и уплотнения бетонных смесей на дегтеполимерных вяжущих // Известия вузов. Строительство и архитектура. - 1984. - № 2. - С. 63-67.

30. Братчун В.И. Спрямоване регулювання структури кам'яно-вугільних вяжучих відходами полімерної промисловості // Автомобільні дороги і дорожнє будівництво. - Київ. - 1984. - вип. 34. - С. 38-42.

31. Братчун В.И., Бачурин А.Н. Особенности структуры и свойств каменноугольных дегтей // Автомобильные дороги. - 1984. - № II. - С. 13-14.

32. Братчун В.И., Повзун А.И., Золотарев В.А. Модификация каменноугольных дорожных дегтей комплексными добавками // Известия вузов. Строительство и архитектура. - 1985. - № 3. - С. 72-76.

33. Братчун В.И., Золотарев В.А., Повзун А.И. Модифікація кам'яновугільних дорожніх дегтів комплексними добавками / Автомобільні дороги і дорожнє будівництво, 1986, вип. 33. - С. 28-32.

34. Братчун В.И., Повзун А.И., Золотарев В.А., Якименко С.В. Упрочнение маловязких дегтеполимерных вяжущих древесным гидролиным лигнином // Известия вузов. Строительство и архитектура. - 1987. - № 3. - С. 60-63.

35. Братчун В.И., Повзун А.И., Золотарев В.А. и др. Комплексные каменноугольные вяжущие и бетоны на их основе // Автомобильные дороги. - 1988. - № I. - С. 6-8.

36. Братчун В.И., Якименко С.В., Повзун А.И. Повышение коррозионной устойчивости дегтебетонов введением в состав каменноугольных вяжущих модифицирующих добавок // Известия вузов. Строительство и архитектура. - 1988. - № 4. - С. 91-95.

37. Братчун В.И., Повзун А.И., Золотарев В.А. Направленное регулирование качества каменноугольных вяжущих введением полистирольной пыли // Известия вузов. Строительство и архитектура. - 1988. - № 7. - С. 133-137.

38. Братчун В.И., Мамрин В.А., Пактер М.К. и др. О некоторых особенностях группового состава и структуры каменноугольных дорожных дегтей // Известия вузов. Строительство и архитектура. - 1988. - № II. - С. 53-57.

39. Братчун В.И., Повзун А.И., Бачурин А.Н., Якименко С.В. Комплексные каменноугольные вяжущие из отходов химической промышленности / Утилизация отходов промышленности при строительстве и ремонте дорожных одежд на юге РСФСР. - Ростов-на-Дону, РИСИ, 1988. - С. 112-121.

40. Братчун В.И., Повзун А.И., Золотарев В.А. и др. Оптимизация системы деготь - полимер - кубовые остатки дистилляции фталевого ангидрида // Известия вузов. Строительство и архитектура. - 1989. - № 3. - С. 66 - 67.

41. Братчун В.И., Васковский Н.Н., Каменноугольные дегти, улучшенные отходами промышленности /Новые технологические решения для строительной промышленности Донбасса.- К.: УМК ВО, 1989.- С. 49-60.
42. Братчун В.И., Золотарев В.А., Бачурин А.Н. и др. Влажные дегтешлаковые смеси // Автомобильные дороги.- 1990.- № 6.- С. 15-17.
43. Братчун В.И., Литвинов Г.Ф. Об упрочнении межфазного контакта на границе раздела фаз органическое вяжущее - минеральный материал /Использование отходов промышленности для производства строительных материалов: Сб. науч. тр.- К.: УМК ВО, 1990.- С. 10-14.
44. Братчун В.И., Бачурин А.Н. О некоторых особенностях формирования структуры влажных дегтешлакобетонов //Использование отходов промышленности для производства строительных материалов: Сб. науч. тр.- К.: УМК ВО, 1990.- С. 14-22.
45. Братчун В.И., Золотарев В.А., Бачурин А.Н. Особенности структурообразования влажных дегтешлакобетонов // Известия вузов. Строительство и архитектура.- 1991.- № 2.- С. 50-54.
46. Братчун В.И., Золотарев В.А., Бачурин А.Н., Литвинов Г.Ф. О технологических режимах производства влажных дегтешлаковых смесей // Известия вузов. Строительство и архитектура.- 1991.- № 5.- С. 131-134.
47. Братчун В.И., Кучеренко А.А. Модифицированные каменноугольные вяжущие для дорожного строительства // Кокс и химия.- 1991.- № 10.- С. 22-25.
48. Братчун В.И., Литвинов Г.Ф., Доя А.П. Регулирование физико-механических свойств дегтебетона совершенствованием его микро-структуры / Прогрессивные конструкции и материалы для строительства в условиях Донбасса.- К.: Минвуз УССР.- Сб. науч. тр., 1991.- С. 159-166.
49. Братчун В.И., Бачурин А.Н. Коррозионная стойкость влажных дегтешлакобетонов /Прогрессивные конструкции и материалы для строительства в условиях Донбасса.- К.: Минвуз УССР.- Сб. науч. тр., 1991.- С. 152-159.
50. Братчун В.И., Золотарев В.А., Денисенко Г.Л., Бажин Л.И. О некоторых особенностях теплового старения дегтебетонных смесей // Известия вузов. Строительство.- 1992.- № 9-10.- С. 61-65.

Ответственный за выпуск к.т.н., доц. БАЧУРИН А.Н.

Ротапринт МАКДПИИ. Заказ №92.

Объем 1,5 печ. лист. Тираж 100 экз.

29.03.93 г.

AB 27.144