

УКРАЇНЬСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ

ДАЦЕНКО ВОЛОДИМИР МИХАЙЛОВИЧ

УДК 625.855.3

ДЬОГТЕПОЛІМЕРНІ БЕТОНИ ПІДВИЩЕНОЇ ДОВГОВІЧНОСТІ НА ОСНОВІ  
В'ЯЖУЧИХ, МОДИФІКОВАНИХ ВІДХОДАМИ ВИРОБНИЦТВА СТИРОЛУ ТА  
ПОЛІСТИРОЛУ

05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2006

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Харківському національному автомобільно-дорожньому університеті Міністерства освіти і науки України на кафедрі будівництва і експлуатації автомобільних доріг.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор

**Жданюк Валерій Кузьмович,**  
Харківський національний автомобільно-дорожній університет,  
завідувач кафедри будівництва і експлуатації автомобільних доріг.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
**Чернявський Вячеслав Леонідович,**  
Харківський державний технічний університет будівництва і архітектури,  
завідувач кафедри фізико-хімічної механіки і технології будівельних матеріалів та виробів;

кандидат технічних наук, доцент  
**Псюрник Володимир Олександрович,**  
Харківський національний автомобільно-дорожній університет,  
кафедра технології дорожньо-будівельних матеріалів.

Провідна установа: Донбаська державна академія будівництва і архітектури  
Міністерства освіти і науки України, кафедра технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг, м. Макіївка

Захист дисертації відбудеться "22" червня 2006 року о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.64.820.02 при Українській державній академії залізничного транспорту за адресою: 61050, м. Харків, майдан Фейєрбаха, 7.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Української державної академії залізничного транспорту за адресою: 61050, м. Харків, майдан Фейєрбаха, 7.

Автореферат розісланий “ 19 ” травня 2006 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
канд.тех.наук., доцент

Ватуля Г.Л.

## **ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ**

**Актуальність теми.** В останні десятиріччя на мережі доріг України спостерігається зростання інтенсивності руху транспортних засобів та їх вантажопідйомності, що призводить, спільно із впливом погодно-кліматичних факторів, до передчасного руйнування покриттів автомобільних доріг.

При цьому дьогтебетонні покриття, порівняно із асфальтобетонними, руйнуються більш інтенсивно, що пов'язано із специфічними властивостями кам'яновугільних дьогтів. Внаслідок цього строки служби дьогтебетонних покриттів дещо менші ніж асфальтобетонних.

Довговічність дьогтебетонних покриттів та тонких шорстких шарів зносу визначається властивостями використаних для їх приготування та влаштування кам'яновугільних в'язучих. За показниками фізико-механічних властивостей дьогті поступаються дорожнім нафтовим бітумам. Вони мають меншу температуру розм'якшення, вищу температуру крихкості, більш схильні до старіння у шарі покриття.

Таким чином актуальність роботи обумовлена необхідністю підвищення довговічності шарів покриттів автомобільних доріг шляхом регулювання структури та властивостей кам'яновугільних в'язучих.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана відповідно до плану науково-дослідних робіт ХНАДУ і ДерждорНДІ та планів науково-дослідних і проектно-конструкторських робіт Державної служби автомобільних доріг України, у рамках виконання науково-дослідних робіт за темами № 81-33-02 “Провести дослідження сучасних полімерних, поверхнево-активних, геосинтетичних, пластифікуючих, повітровтягуючих і інших добавок для виробництва дорожньо-будівельних матеріалів” (номер держреєстрації 01034002605), № 32 “Переробити ТУ “Дьогті кам'яновугільні, модифіковані полімерами” замість ТУ У В.7.03465774.206-94 “В'язучі дьогтеполімерні. Технічні умови”” (номер держреєстрації 00120032962) та № 42-04 “Переглядання Державних будівельних норм України ДБН В.2.3-4-2000 Споруди транспорту. “Автомобільні дороги” (номер держреєстрації 0105U001900).

**Мета дослідження.** Забезпечення підвищеної довговічності дьогтеполімербетонів шляхом цілеспрямованого регулювання властивостей кам'яновугільних дьогтів введенням до їх складу відходів виробництва стиролу та полістиролу.

**Задачі дослідження.** Для досягнення поставленої в роботі мети вирішувались наступні задачі:

1. Обґрунтувати та експериментально визначити параметри технологічних режимів модифікації дьогтів відходами виробництва стиролу і полістиролу.
2. Дослідити властивості дьогтів, модифікованих відходами виробництва стиролу і полістиролу та дьогтеполімербетонів на їх основі.
3. Встановити вплив температури та ущільнюючого навантаження на фізико-механічні властивості дьогтеполімербетонів.
4. Дослідити вплив погодно-кліматичних факторів на властивості дьогтеполімерних в'язучих та дьогтеполімербетонів.
5. Здійснити виробничу перевірку результатів дослідження при влаштуванні покриттів автомобільних доріг, розробити рекомендації з технології приготування і застосування кам'яновугільних дьогтів, модифікованих відходами виробництва стиролу і полістиролу, дати економічне обґрунтування доцільності застосування відходів виробництва стиролу та полістиролу у складі дьогтеполімерних в'язучих.

**Об'єкт дослідження.** Процеси модифікації кам'яновугільних дьогтів відходами виробництва стиролу та полістиролу.

**Предмет дослідження.** Дьогтеполімербетони підвищеної довговічності на основі в'язучих, модифікованих відходами виробництва стиролу та полістиролу.

**Методи дослідження.** Процеси взаємодії кам'яновугільних дьогтів з відходами виробництва стиролу і полістиролу вивчали із застосуванням фізико-хімічних методів дослідження – інфрачервоної спектроскопії та диференційно-термічного аналізу. У роботі також використовували метод натурних досліджень покриттів автомобільних доріг, стандартні методи експериментальних досліджень фізичних і механічних властивостей дьогтів, дьогтеполімерних в'язучих, дьогтебетонів і дьогтеполімербетонів, методи статистичної обробки експериментальних даних та оцінки економічної ефективності.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в наступному:

- теоретично і експериментально доведена можливість одержання високоеластичних дьогтеполімерних в'язучих з використанням кубових залишків ректифікації стиролу і пилу полістирольного та, на їх основі, дьогтеполімербетонів підвищеної довговічності;
- вперше встановлені залежності показника еластичності еквів'язких дьогтеполімерних в'язучих від вмісту кубових залишків ректифікації стиролу у складі кам'яновугільного пеку та пилу полістирольного у складі кам'яновугільних дьогтів різних марок;
- доведено, що еквів'язкі дьогтеполімерні в'язучі на основі кубових залишків ректифікації стиролу характеризуються та зберігають у процесі технологічного старіння

більш широкий інтервал пластичності, порівняно з дьогтеполімерними в'язкими на основі пилу полістирольного та в'язкими кам'яновугільними дьогтями;

- методами фізико-хімічних досліджень встановлено утворення хімічних зв'язків між компонентами бітумополімерного в'язучого на основі кубових залишків ректифікації стиrolу на що вказує зміщення на інфрачервоних спектрах характеристичної смуги поглинання при  $740\text{ см}^{-1}$  в область більш високих частот та низка ендотермічних ефектів в'язучого, які спостерігаються при вищих температурах, порівняно зі складовими;

- показано, що дьогтеполімербетони, порівняно з дьогтебетонами, характеризуються підвищеними показниками фізико-механічних властивостей, меншою температурною чутливістю міцнісних характеристик, підвищеними значеннями коефіцієнта внутрішнього тертя і показника зчеплення при зсуві та наближаються за показниками якості до асфальтобетонів.

**Практичне значення отриманих результатів** полягає у розробці технології виготовлення дьогтеполімерних в'язучих шляхом полімеризації кубових залишків ректифікації стиrolу у складі кам'яновугільного пеку з наступним розчиненням композиції кам'яновугільною смолою або малов'язким дьогтем та рекомендацій щодо її реалізації.

Результати роботи використані при розробці ДБН В. 2.3-4-2000 “Споруди транспорту. Автомобільні дороги”, технічних умов ТУ У В. 2. 7. 03450778. 206–2000 “В'язучі дьогтеполімерні” та інструкції ИН 218 УССР 002-89 “Технология приготовления и применения дегтеполимерных вяжущих при строительстве и ремонте дорожных оснований и покрытий”.

Впровадження результатів роботи здійснено при будівництві 366 тис. м<sup>2</sup> шарів дорожніх одягів та 345 тис. м<sup>2</sup> шорстких шарів зносу способом поверхневої обробки покриттів автомобільних доріг в Донецькій, Житомирській та Хмельницькій областях.

**Особистий внесок здобувача** полягав в обґрунтуванні способу приготування дьогтеполімерного в'язучого на основі кубових залишків ректифікації стиrolу, у визначенні впливу кількості пилу полістирольного та кубових залишків ректифікації стиrolу на властивості дьогтеполімерних в'язучих; дослідженні впливу складу еквів'язких дьогтеполімерних в'язучих на властивості дьогтеполімербетонів, встановленні впливу технологічних факторів на властивості дьогтеполімерних в'язучих, дослідженні погодостійкості дьогтеполімерних в'язучих та дьогтеполімербетонів на їх основі, загальному аналізі отриманих результатів дослідження, розробці рекомендацій з технології приготування і використання кам'яновугільних дьогтів, модифікованих відходами виробництва полістиролу і стиrolу у дорожньому будівництві.

**Апробація результатів роботи.** Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на міжнародній науково-технічній конференції, присвяченій 60-річчю національного транспортного університету “Сучасні проблеми та перспективи розвитку дорожньо-будівельного комплексу України”, (Київ, 2004 р.); науково-технічних конференціях: „Управление структурообразованием, структурой и свойствами дорожных бетонов”, (Харків, 1983 р.), “Совершенствование технологических процессов приготовления дорожной продукции”, (Ростов-на-Дону, 1985 р.); “Ресурсосберегающие технологии, структура и свойства дорожных бетонов”, (Харків, 1989 р.); науковому семінарі молодих вчених та аспірантів „Сучасні технології та матеріали для будівництва і експлуатації автомобільних доріг” (Харків, 2004 р.).

**Публікації.** Основні положення дисертаційної роботи і результати досліджень опубліковано у 10 друкованих роботах, у тому числі 3 статті у виданнях за переліком ВАК України і 7 доповідей в матеріалах наукових конференцій, одержано 1 деклараційний патент на винахід.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 186 сторінках і складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку літератури із 192 найменувань, 4 додатків і містить 31 рисунок та 36 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, сформульована мета та задачі дисертаційного дослідження, наведено наукову новизну, показано практичне значення результатів дослідження і напрямки їх впровадження.

У першому розділі викладено результати аналізу та узагальнення літературних джерел, які стосуються складу кам'яновугільних дьогтів, їх структури, властивостей та способів їх регулювання з метою підвищення довговічності шарів дорожніх одягів, побудованих з їх використанням.

Аналіз робіт О.І. Бачуріна, В.І. Братчуна, В.П. Володька, М.І. Волкова, В.А. Веренька, Г.В. Виноградова, С.І. Гельфанда, В.О. Гельмера, Л.М. Гохмана, А.М. Думанського, В.К. Жданюка, В.О. Золотарьова, З.Г. Зубко, А.Я. Калужського, О.І. Коваля, Г.Д. Крейцера, О.І. Леушина, І.Г. Лиженка, А.І. Лисіхіної, В.В. Мозгового, А.Ф. Моїсєєва, В.О. Псюрника, О.І. Повзуна, М.Ф. Почапського, С.С. Полівцева, А.В. Руденського, І.М. Руденської, М.А. Степаненка, Ю.Г. Яновського, Г. Абрагама, Г. Маллісона, А. Рене та інших вчених дозволив встановити, що властивості дьогтебетонів визначаються якістю використаних для їх приготування кам'яновугільних дьогтів. Залежно від вмісту у складі дьогтів речовин нерозчинних у толуолі спостерігається плавний перехід від дьогтів подібних дисперсним системам типу золь (Д-2, Д-3, Д-4) до типу гель (Д-6). Критеріями структурного стану приймаються: наявність або відсутність границі зсувної міцності, границі текучості, величина відношення границі зсувної міцності до напруження зсуву на ділянці сталої течії, рівень тиксотропії, критична амплітуда деформації, коефіцієнт аномалії в'язкості. Дьогті типу гель характеризуються високою аномалією в'язкості, незначною протяжністю лінійної області деформування, значним тиксотропним руйнуванням структури, величиною відношення границі зсувної міцності до напруження зсуву на ділянці сталої течії, яка перевищує одиницю, наявністю границі текучості. Дьогті типу золь течуть як ньютонівські рідини без прояву аномалії в'язкості, границі текучості, тиксотропного руйнування структури. Проміжне положення між цими крайніми типами займають дьогті із структурою золь-гель.

Залежно від температури та часу дії навантаження дьогті можуть знаходитися у трьох фізичних станах: склоподібному, в'язкопружному та в'язкопластичному. Границями вказаних зон є температура механічного склування, яка відповідає максимуму модуля втрат на температурній залежності, та температура переходу у в'язкопластичний стан, яка відповідає значенню модуля втрат у точці перетину дотичних, проведених до лінійних ділянок температурної залежності модуля втрат у області високих температур (20...50°C), температура механічного склування та температура переходу у в'язкопластичний стан зростають при переході від дьогтів типу золь до типу гель.

Концентрація речовин нерозчинних у толуолі і тип дисперсійного середовища суттєво впливають на властивості дьогтів. Чим більше у дьогті дисперсної фази, тим вища його температурна чутливість, енергія активації в'язкої течії, величина границі зсувної міцності. В'язкопружна поведінка дьогтів суттєво позначається на закономірностях деформування дьогтебетонів. Це підтверджено подібністю температурних залежностей динамічних модулів пружності дьогтів та дьогтебетонів, а також кореляційним зв'язком комплексної динамічної в'язкості та комплексного динамічного модуля пружності дьогтів і дьогтебетонів, що є наслідком спільного для цих матеріалів релаксаційного механізму їх деформування.

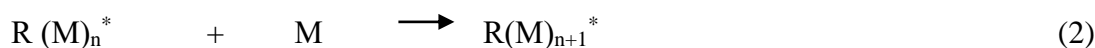
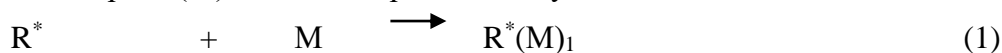
Аналіз та узагальнення результатів виконаних досліджень дозволив дійти висновку, що довговічність дьогтебетонів визначається перш за все якістю використаних для їх приготування кам'яновугільних дьогтів. Підвищення якості кам'яновугільних дьогтів традиційно досягається суміщенням їх з різними видами органічних та активних мінеральних добавок при різних технологічних режимах об'єднання складових. Найбільше розповсюдження отримав спосіб модифікації кам'яновугільних дьогтів полімерами та відходами їх виробництва. Проте, огляд літературних джерел з приготування та застосування дьогтеполімерних в'язучих дозволив встановити, що дослідження з використання кубових залишків ректифікації стиролу (КЗРС) для отримання в'язких високоеластичних

дьюгтеполімерних в'язучих та дьюгтеполімербетонів підвищеної довговічності на їх основі, залишаються недостатніми. Відсутні дослідження впливу технологічних режимів полімеризації КЗРС у середовищі кам'яновугільного пеку на властивості отриманої композиції та властивості дьюгтеполімерних в'язучих і дьюгтеполімербетонів на їх основі. Не вивчено вплив технологічних та погодно-кліматичних факторів на довговічність дьюгтеполімербетонів на основі дьюгтеполімерних в'язучих, вмішуючих КЗРС.

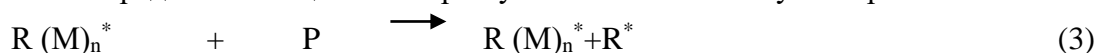
У другому розділі сформульовані теоретичні передумови досліджень, що полягають у наступному.

При модифікації кам'яновугільних дьюгтів кубовими залишками ректифікації стиролу необхідно встановити таке концентраційне співвідношення компонентів у системі КЗРС – кам'яновугільний пек та забезпечити такі технологічні режими реалізації процесу полімеризації стиролу у розчині пеку по радикальному механізму, з наступним розрідженням композиції малов'язким кам'яновугільним дьюгтем, при яких у дьюгтеполімерному в'язучому формується надмолекулярна структура, представлена термофлуктуаційною полімерною сіткою. Властивості такого дьюгтеполімерного в'язучого будуть визначатися термомеханічними властивостями коагуляційного каркасу та дисперсійного середовища.

Для реалізації процесу полімеризації стиролу по радикальному механізму необхідно створити умови для утворення вільних радикалів, які надалі можуть реагувати зі стиролом та викликати ріст полімерного ланцюга. Полімеризація стиролу у середовищі кам'яновугільного пеку може бути забезпечена термічним способом збудження, при якому вільні радикали утворюються безпосередньо у мономері. Процес росту полімерного ланцюга, коли радикал ( $R^*$ ) реагує з мономером (M), можливо представити у вигляді:



Зростаючий полімерний ланцюг може по різному реагувати з молекулою мономеру. Окрім реакції росту може відбуватись реакція передачі, яка обриває полімерний ланцюг і знову утворює новий радикал. Ланцюг може реагувати також з молекулами розчинника:



де  $R^*$  - неспецифічний активний радикал, здатний у кожному випадку викликати реакцію росту.

Доцільність використання кам'яновугільного пеку, як середовища ароматичних вуглеводнів, придатного для здійснення полімеризації стиролу, продиктована можливістю здійснення стадійного процесу полімеризації при більш високих температурах, порівняно з кам'яновугільними дьюгтями.

Технологічна послідовність приготування дьюгтеполімерного в'язучого на основі КЗРС має бути двостадійною. На першій стадії здійснюється процес полімеризації КЗРС у середовищі кам'яновугільного пеку, а на другій – розрідження заполімеризованої композиції малов'язким дьюгтем або кам'яновугільною смолою.

В результаті полімеризації стиролу у складі КЗРС у середовищі кам'яновугільного пеку утворюватиметься полімер з макромолекулами лінійного типу. Міцність міжмолекулярних зв'язків у полімерів такого типу значно менша ніж у полімерів сітчастої будови, а тому макромолекули таких полімерів матимуть велику гнучкість. Лінійна будова макромолекул надасть дьюгтеполімерному в'язучому підвищену еластичність та деформативність при низьких температурах.

Стосовно характеру впливу дьюгтів, модифікованих відходами виробництва стиролу та полістиролу, на властивості дьюгтеполімербетонів, можливо очікувати підвищення тривалої водостійкості, морозостійкості, зсувостійкості та погодостійкості, оскільки дьюгтеполімерні в'язучі містять менше легких низькомолекулярних фракцій, здатних негативно впливати на вказані властивості бетонів.

**У третьому розділі** наведена характеристика прийнятих методів дослідження та матеріалів.

Для приготування дьогтеполімерних в'язучих використовувались кам'яновугільні дьогті марок від Д-2 до Д-6 (ГОСТ 4641-80), відходи виробництва стиролу у вигляді кубових залишків ректифікації стиролу та відходи виробництва полістиролу у вигляді пилу полістирольного (ППС).

Як складові компоненти для приготування дьогтебетонних та дьогтеполімербетонних сумішей використовувались гранітний щебінь і висівки та вапняковий мінеральний порошок. Гранулометричний склад мінеральної частини дьогтебетонів та дьогтеполімербетонів, прийнятих для дослідження, відповідав вимогам ГОСТ 25877-83.

Для визначення показників фізичних і механічних властивостей кам'яновугільних дьогтів, дьогтеполімерних в'язучих, дьогтебетонів та дьогтеполімербетонів використовувались як стандартні методи так і спеціальні. Для дослідження структурних особливостей дьогтеполімерних в'язучих та їх складових використовувався метод диференційного термічного аналізу (прилад Derivatograph Q-1500) та інфрачервоної спектроскопії (прилад Specord M-80).

**У четвертому розділі** наведені результати експериментальних досліджень: впливу концентрації добавок КЗРС та пилу полістирольного у складі еквів'язких дьогтеполімерних в'язучих на показники в'язкості, еластичності та дуктильності; фізико-механічних та фізико-хімічних властивостей дьогтеполімерних в'язучих на основі КЗРС і пилу полістирольного; впливу технологічних режимів приготування та ущільнення дьогтеполімербетонних сумішей на фізичні та механічні властивості дьогтеполімербетонів; показників зсувостійкості дьогтеполімербетонів.

Результатами експериментальних досліджень підтверджено, що введення в дьоготь пилу полістирольного сприяє збільшенню його в'язкості, розтяжності і еластичності при температурі 0 °С, а також зниженню температури його крихкості. Встановлено, що концентрація ППС, яка необхідна для одержання заданої марки дьогтеполімерного в'язучого залежить від в'язкості вихідного дьогтю. Чим вища марка вихідного дьогтю, тим нижчою є концентрація ППС, необхідна для приготування еквів'язких дьогтеполімерних в'язучих. В той же час, чим нижча марка вихідного дьогтю, тим вища розтяжність і еластичність модифікованого дьогтю. При цьому, розтяжність і еластичність дьогтеполімерних в'язучих зменшується із зниженням температури.

При об'єднанні КЗРС з кам'яновугільними дьогтями спостерігається зниження в'язкості модифікованих в'язучих завдяки дії стиролу як розріджувача. Для використання КЗРС як ефективного модифікатора кам'яновугільних дьогтів розроблена двостадійна технологія приготування дьогтеполімерних в'язучих. На першому етапі здійснювалася полімеризація стиролу у середовищі ароматичних вуглеводнів. У якості середовища для полімеризації КЗРС був використаний кам'яновугільний пек. З врахуванням температури кипіння стиролу та інтенсивності процесу полімеризації експериментально визначено, що найбільшу розтяжність і еластичність при температурі 0 °С має заполімеризована при температурі 140 °С композиція КЗРС + кам'яновугільний пек. Для приготування дьогтеполімерних в'язучих необхідної в'язкості на другому етапі технології здійснюється розрідження пеко-КЗРС композиції малов'язким дьогтем або кам'яновугільною смолою. Експериментально встановлено, що за умов одержання дьогтеполімерних в'язучих з низькою температурою крихкості, високою еластичністю та деформативністю при низьких температурах вміст в них КЗРС повинен бути в межах 20-35 %, а пеку – 35-55 %. За величиною вказаних показників дьогтеполімерні в'язучі, приготовлені з використанням КЗРС, не поступаються дьогтеполімерним в'язучим на основі пилу полістирольного та суттєво перевищують в'язкі кам'яновугільні дьогті.

Дослідження фізико-хімічних властивостей за методом термічного аналізу показали, що характер термічних перетворень дьогтеполімерних в'язучих на основі пилу полістирольного та кубових залишків ректифікації стиролу залежить від їх складу. Встановлено, що основна область термічних реакцій дьогтеполімерного в'язучого, що складається з 19,5 % КЗРС, 45,5

% пеку і 35 % дьогтю марки Д-2, представлена першою складовою – областю розподілу ендотермічних перетворень від 380 °С до 640 °С і другою – від 640 °С до 780 °С, що представлені декількома достатньо добре розрізненими ефектами ендотермічного характеру при 565 °С, 670 °С та 725 °С (рис. 1). В цих областях відмічені типові для кам'яновугільного пеку ендоефекти при 440 °С та більш високотемпературний при 540 °С сумарний з КЗРС, а також індивідуальний для КЗРС ефект при 485 °С.

Рис. 1. Дериватограма дьогтеполімерного в'язучого, яке вміщує 19,5 % КЗРС + 45,5 % кам'яновугільного пеку + 35 % дьогтю марки Д-2

Друга область представлена ендоефектами, які властиві перетворенням у вигляді реакцій дегідрування і деметилювання новоутворень – продуктів взаємодії трьох компонентів дьогтеполімерного в'язучого. Крім того, екзоефект при 942 °С, який відповідає за кристалізаційні процеси, присутній тільки на термограмі дьогтеполімерного в'язучого і не характерний жодному його компоненту. При цьому самий інтенсивний ефект при 725 °С, як такий, що не має аналогів у досліджуваних сполуках, (можна віднести до плавлення новоутворень) підтверджує взаємодію компонентів у дьогтеполімерному в'язучому, що складається з 19,5 % КЗРС, 45,5 % пеку і 35 % дьогтю. Виходячи з характеру простої втрати маси при нагріванні до 940 °С, найменше значення втраченої маси (81,4 %), яке характерне для дьогтеполімерного в'язучого на основі КЗРС, свідчить про найбільш ускладнене термічне розкладання речовин у цьому температурному інтервалі, проти 97,4 % у дьогтю, 93,1 % у пеку та 100 % у КЗРС.

Дослідження взаємодії складових дьогтеполімерних в'язучих за методом інфрачервоної спектроскопії показали (рис.2 і 3), що інфрачервоні спектри досліджених матеріалів характеризуються наявністю великої кількості смуг поглинання. В основному це смуги, які є характерними як для стиrolу так і полістиrolу. На спектрах цих матеріалів спостерігається група смуг в області 2930 – 2860  $\text{cm}^{-1}$ , яка відповідає за валентні коливання зв'язків С-Н в метильних (-CH<sub>3</sub>) і метиленових (-CH<sub>2</sub>) групах.

Рис. 2. Інфрачервоні спектри:

- 1 – дьоготь марки Д-6;
- 2 – дьогтеполімерне в'язуче на основі дьогтю Д-2 з добавкою 9,5 % ППС;
- 3 – заполімеризований стиrol (36 %) у складі кам'яновугільного пеку.

Порівняльний аналіз спектрів показує, що спостерігається зміщення полоси при 740  $\text{cm}^{-1}$  в область більш високої частоти - 790  $\text{cm}^{-1}$ . Виявлене зміщення смуг поглинання на спектрі заполімеризованого стиrolу у складі кам'яновугільного пеку свідчить про можливе утворення хімічних зв'язків між компонентами пеку та стиrolом в процесі полімеризації. Отримані дані можуть служити поясненням більш високих значень термостійкості дьогтеполімерних в'язучих, порівняно з в'язкими кам'яновугільними дьогтями.

Дослідженнями встановлено, що у процесі технологічного старіння дьогтеполімерні в'язучі значно менше змінюють свої властивості, порівняно з в'язкими кам'яновугільними дьогтями. Вплив протягом 16 годин високої технологічної температури на дьогтеполімерне в'язуче, яке містить 19,5 % КЗРС, викликає зростання його температури розм'якшення на 8 °С, а дьогтю, модифікованого 9,5 % ППС, на 12 °С, тоді як у дьогтю марки Д-6 вона збільшується на 21 °С. Суттєво зростає при цьому і температура крихкості в'язучих (табл.1). Проте, процес старіння дьогтеполімерних в'язучих протікає значно повільніше, порівняно з дьогтем марки Д-6.

Рис. 3. Інфрачервоні спектри:

- 4 – кубові залишки ректифікації стиrolу;
- 5 – стиrol;
- 6 – полістиrol.



Вплив тривалості технологічного старіння дьогтеполімерних в'язучих на температуру крихкості

КЗРС	Склад в'язучого, %					Тривалість прогрівання при 120 °С, годин				
	ППС	Пек	Дьоготь марки			0	2	4	8	16
			Д-2	Д-5	Д-6					
19,5	-	45,5	35	-	-	-18	-15,5	-13	-10	-8
36,0	-	54,0	10	-	-	-13,5	-10,5	-8	-5	-3
-	9,5	-	90,5	-	-	-19,5	-17,5	-15	-11,5	-5
-	3,0	-	-	97,0	-	-13,5	-10,5	-7,5	-4	-2
-	-	-	-	-	100	-2,5	2	5,5	11	19

Для дьогтеполімербетонів на основі еквів'язких дьогтеполімерних в'язучих, модифікованих ППС, встановлені температурні залежності границі міцності при стиску, розтягуванні та зсуві (рис.4). Аналіз наведених залежностей вказує на вплив концентрації ППС та в'язкості вихідного дьогтю, прийнятого для приготування еквів'язкого дьогтеполімерного в'язучого, на інтенсивність зростання показників міцності.

Рис. 4. Температурна залежність границі міцності при зсуві дьогтеполімербетонів

Корозійну стійкість дьогтеполімербетонів оцінювали за показниками коефіцієнтів тривалої водостійкості та коефіцієнтів морозостійкості (рис. 5 і 6).

Рис. 5. Залежність коефіцієнта морозостійкості від кількості циклів замерзання-відтаювання дьогтеполімербетонів на основі дьогтеполімерних в'язучих модифікованих ППС: 1 – дьоготь Д-2 + 10 % ППС; 2 - дьоготь Д-3 + 8,5 % ППС; 3 - дьоготь Д-5 + 3,2 % ППС; 4 - дьоготь Д-4 + 5,5 % ППС; 5 - дьоготь Д-6 + 1,5 % ППС.

Рис. 6. Залежність коефіцієнта морозостійкості від кількості циклів замерзання-відтаювання дьогтеполімербетонів на основі дьогтеполімерних в'язучих модифікованих КЗРС: 1 - 19,5 % КЗРС + 45,5 % кам'яновугільний пек + 35 % КУС; 2 - 36 % КЗРС + 54 % кам'яновугільний пек + 10 % КУС; 3 - 50 % КЗРС + 50 % кам'яновугільний пек; 4 - дьоготь Д-6.

Аналіз експериментальних даних показує, що модифікація кам'яновугільних дьогтів ППС та КЗРС забезпечує зростання коефіцієнтів водостійкості та морозостійкості дьогтеполімербетонів на їх основі, порівняно з дьогтебетонами.

**У п'ятому розділі** наведено напрямки практичної реалізації результатів досліджень.

За результатами досліджень розроблені рекомендації з технології приготування і використання кам'яновугільних дьогтів, модифікованих відходами виробництва полістиролу і стирулу. Результати досліджень були використані при розробці таких нормативних документів як ТУ У В. 2.7.03450778.206-2000 "В'язучі дьогтеполімерні" та Державних будівельних норм України ДБН В.2.3-4-2000 "Споруди транспорту. Автомобільні дороги".

Результати досліджень впроваджені в дорожніх організаціях Донецької, Житомирської та Хмельницької областей при приготуванні та застосуванні дьогтеполімербетонних сумішей для улаштування шарів дорожніх одягів, улаштуванні шарів дорожнього одягу способом просочування та шорстких захисних шарів способом поверхневої обробки загальною площею більше 700 тис. м<sup>2</sup>.

За результатами промислового впровадження дьогтеполімерних в'язучих та дьогтеполімербетонних сумішей на їх основі визначена, з урахуванням екологічних вимог, область їх застосування – влаштування нижніх шарів дорожніх одягів та шарів зносу на автомобільних дорогах III – V категорії.

## ВИСНОВКИ

1. Теоретично обґрунтовано і експериментально доведено, що ефективним способом забезпечення підвищеної еластичності і розтяжності дьогтеполімерних в'язучих при низьких температурах та їх теплостійкості при плюсових температурах і, як наслідок, довговічності дьогтеполімербетонів на їх основі, є застосування кубових залишків ректифікації стиролу для їх модифікації та створення умов для полімеризації стиролу і формування надмолекулярної структури, яка представлена просторовою сіткою полімеру, міцність якої залежить від міцності зв'язків у вузлах сітки та їх кількості, а еластичність - від гнучкості ланцюгів між вузлами при низьких температурах.

2. Експериментально визначені параметри технологічних режимів модифікації кам'яновугільних дьогтів кубовими залишками ректифікації стиролу, які вводяться та полімеризуються у складі кам'яновугільного пеку за двостадійним температурним режимом з наступним розчиненням отриманої композиції кам'яновугільною смолою або малов'язкими дьогтями. Встановлено, що інтенсивність зростання в'язкості, еластичності та розтяжності композиції у процесі полімеризації кубових залишків ректифікації стиролу у середовищі кам'яновугільного пеку спостерігається при збільшенні концентрації КЗРС до 50 % та підвищенні до 140 °С температури першої стадії полімеризації.

3. Еквів'язкі дьогтеполімерні в'язучі (марка ВДП-6), що містять від 20 до 36 % КЗРС, 46-54 % кам'яновугільного пеку та 10-34 % кам'яновугільної смоли, як розріджувача, характеризуються величинами показника розтяжності та еластичності при 0 °С, відповідно, більшими 100 см та 60 %. Встановлено, що дьогтеполімерним в'язучим на основі кубових залишків ректифікації стиролу характерні менша інтенсивність втрати маси та зростання величини показника температури розм'якшення і температури крихкості у процесі технологічного старіння, більш широкий інтервал пластичності та менша температурна чутливість показника penetрації, порівняно з дьогтеполімерними в'язучими на основі ППС та кам'яновугільним дьогтем марки Д-6.

4. Методом інфрачервоної спектроскопії встановлено, що на спектрах дьогтеполімерних в'язучих на основі КЗРС спостерігається зміщення полоси при  $740\text{ см}^{-1}$  в область більш високих частот, що свідчить про процеси хімічної взаємодії між компонентами дьогтеполімерного в'язучого у процесі полімеризації. Диференційно-термічний аналіз дьогтеполімерних в'язучих на основі КЗРС вказує на затримку загального ендотермічного ефекту, порівняно з їх складовими, що свідчить про взаємодію компонентів в'язучого. Підтвердженням взаємодії компонентів дьогтеполімерного в'язучого є ціла низка ендоефектів, які спостерігаються при значно вищих температурах завдяки наявності більш міцних хімічних зв'язків порівняно з традиційними кам'яновугільними дьогтями.

5. Дьогтеполімербетони за показниками фізико-механічних властивостей перевищують вимоги стандарту до дьогтебетонів I марки (ГОСТ 25877-83) і характеризуються підвищеними значеннями кута внутрішнього тертя та коефіцієнта зчеплення і меншим показником температурної чутливості механічних властивостей, що вказує на підсилюючу дію дьогтеполімерного в'язучого на зсувостійкість бетону у покритті дорожнього одягу. Порівняно з традиційними дьогтебетонами дьогтеполімербетони більш стійкі до впливу технологічного старіння та експлуатаційних умов, їм властиві більші показники водостійкості та морозостійкості.

6. Розроблені рекомендації з технології виготовлення та застосування дьогтеполімерних в'язучих на основі КЗРС і ППС для приготування дьогтеполімербетонних сумішей і

улаштування шарів дорожнього одягу способом просочування та шорстких шарів способом поверхневої обробки. Результати дослідження впроваджені в дорожніх організаціях Донецької, Житомирської та Хмельницької областей при будівництві шарів дорожніх одягів. Впровадження дьогтеполімерних в'язучих на основі КЗРС підтвердило економічну ефективність їх застосування, яка складає, в залежності від виду робіт, від 1040 грн. до 7065 грн. на 1 км автомобільної дороги.

### **Основні положення дисертаційної роботи опубліковані у таких роботах:**

1. *Думанский А.М., Даценко В.М., Володько В.П.* Использование отходов производства полистирола для повышения качества дегтей и дегтебетонов // Сб. “Управление структурообразованием, структурой и свойствами дорожных бетонов”.- Харьков: ХАДИ.- 1983.- С. 91-92.

Особистий внесок автора – вивчено вплив витрат добавки відходів виробництва полістиролу на властивості отриманих в'язучих, проведено випробування бетонів на модифікованих дьогтях. Встановлено, що фізико-механічні характеристики таких бетонів істотно переважають властивості звичайних дьогтебетонів.

2. *Володько В.П., Даценко В.М.* Дегтеполимерные вяжущие для строительства верхних слоев дорожных покрытий // Проспект ВДНХ УССР. – Киев, УкрНИИИТИ.- 1985.- 4 с.

Особистий внесок автора – вивчені технологічні режими застосування відходів виробництва полістиролу та вплив марки вихідного дьогтю на властивості дьогтеполімерних в'язучих та покриттів на їх основі, розраховано економічний ефект від застосування таких в'язучих.

3. *Володько В.П., Думанский А.М., Даценко В.М.* Повышение качества дегтей добавками отходов производства полимеров // Сб. “Совершенствование технологических процессов приготовления дорожной продукции”.- Ростов-на-Дону.- 1985.- С.16-17.

Особистий внесок автора – вивчено технологічні режими приготування модифікованих в'язучих на основі кубових залишків ректифікації стирулу за багатоступеневим способом.

4. *Володько В.П., Думанский А.М., Даценко В.М.* Эластичные дорожные вяжущие композиты // Проспект ВДНХ УССР.- Киев, УкрНИИИТИ.- 1987.- 4 с.

Особистий внесок автора – запропоновано та вивчено спосіб термокatalітичної полімеризації кубових залишків ректифікації стирулу безпосередньо в кам'яновугільному дьогті.

5. *Володько В.П., Даценко В.М.* Вяжущие материалы из смолы обжиговых печей // Тезисы докладов республиканской конференции “Ресурсосберегающие технологии, структура и свойства дорожных бетонов”.- Харьков.- 1989.- С.83-84.

Особистий внесок автора – досліджені технологічні властивості приготування дьогтеполімерних в'язучих та їх фізико-механічні властивості.

6. *Орел В.Д., Даценко В.М., Думанський А.М., Даценко О.В.* Кам'яновугільні в'язучі, модифіковані відходами виробництва полімерів фенілетилену // Автошляховик України. – 1994.- № 3. – С. 29-31.

Особистий внесок автора – вивчено вплив витрат полімерної добавки та технологічних режимів приготування на властивості дьогтеполімерних в'язучих, досліджено вплив температури на властивості бетонів на основі таких в'язучих.

7. *Жданюк В.К., Даценко В.М., Думанський А.М., Даценко О.В.* Вплив погодно-кліматичних факторів на властивості дьогтеполімербетонів // Автомобільні дороги і дорожнє будівництво. – 2003. – Вип. 66. – С. 85-89.

Особистий внесок автора – вивчено вплив температури, тривалого водонасичення, циклічного заморожування-відтавання на властивості дьогтеполімербетонів.

8. *Даценко В.М., Жданюк В.К., Володько В.П., Думанський А.М., Даценко О.В.* Властивості дьогтю, модифікованого відходами виробництва фенілетилену та його полімерів // Тези міжнародної науково-технічної конференції, присвяченої 60-річчю Національного

транспортного університету “Сучасні проблеми та перспективи розвитку дорожньо-будівельного комплексу України.” – Київ. – НТУ.- 2004.– С. 42.

Особистий внесок автора – експериментально досліджено вплив добавки відходів виробництва фенілетилену та його полімерів на властивості кам'яновугільних дьогтів, встановлені залежності показника еластичності від концентрації полімерів у складі дьогтеполімерних в'язучих.

9. *Жданюк В.К. Володько В.П, Даценко В.М., Думанський А.М., Даценко О.В.* Властивості дьогтю, модифікованого відходами виробництва полістиролу і стирола // Дороги і мости. –Вип. 2.– 2004.– С.53-56.

Особистий внесок автора – досліджено вплив температури та тривалості суміщення полімерних домішок з дьогтями на властивості одержаних в'язучих, запропоновано спосіб двостадійної термopolімеризації кубових залишків ректифікації стирола у середовищі кам'яновугільного пеку.

10. *Володько В.П, Даценко В.М., Думанський А.М., Даценко О.В.* Властивості дьогтеполімерних в'язучих, модифікованих відходами виробництва полістиролу // Матеріали наукового семінару молодих вчених та аспірантів “Сучасні технології та матеріали для будівництва й експлуатації автомобільних доріг”, Харків: ХНАДУ. – 2004. – С.13-14.

Особистий внесок автора – виконані дослідження фізико-механічних властивостей дьогтеполімерних в'язучих приготуваних на основі відходів виробництва полістиролу та дьогтів різної в'язкості.

## АНОТАЦІЯ

**Даценко В. М. Дьогтеполімерні бетони підвищеної довговічності на основі в'язучих, модифікованих відходами виробництва стирола та полістиролу. - Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби. – Українська державна академія залізничного транспорту, Харків, 2006.

Дисертація присвячена дослідженню шляхів підвищення довговічності дьогтеполімербетонів за рахунок цілеспрямованого регулювання структури та властивостей кам'яновугільних дьогтів введенням до їх складу відходів виробництва стирола та полістиролу.

У роботі розроблена технологія приготування кам'яновугільних дьогтів, модифікованих кубовими залишками ректифікації стирола, які забезпечують підвищення довговічності дорожніх покриттів, побудованих з використанням дьогтеполімерних в'язучих. З'ясовано характер впливу технологічних та погодно-кліматичних факторів на властивості кам'яновугільних дьогтів, модифікованих відходами виробництва стирола та полістиролу, а також дьогтеполімербетонів, приготуваних з використанням дьогтеполімерних в'язучих. Показано, що дьогтеполімербетони за показниками фізичних і механічних властивостей перевищують вимоги стандарту до дьогтебетонів І марки, характеризуються підвищеними значеннями кута внутрішнього тертя та коефіцієнта зчеплення, меншим показником температурної чутливості механічних властивостей, що вказує на підсилюючу дію дьогтеполімерного в'язучого на зсувостійкість бетону у покритті дорожнього одягу.

**Ключові слова:** дьогтеполімерні в'язучі, дьогтеполімербетони, довговічність, кам'яновугільний дьоготь, кубові залишки ректифікації стирола, пил полістирольний.

## АННОТАЦИЯ

**Даценко В. М. Дегтеполимерные бетоны повышенной долговечности на основе вяжущих, модифицированных отходами производства стирола и полистирола. - Рукопись.**

Диссертация на соискание степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия.- Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, Харьков, 2006.

Диссертационная работа посвящена теоретическому и экспериментальному обоснованию возможности повышения эластичности и деформативности каменноугольных дорожных дегтей при низких температурах, а также теплоустойчивости при положительных температурах и, как следствие, долговечности дегтеполимербетонов на их основе, применением кубовых остатков ректификации стирола для их модификации. Главным принципом получения качественных дегтеполимерных вяжущих на основе КОРС является создание условий для полимеризации стирола и формирования пространственной надмолекулярной структуры, представленной полимерной сеткой. Деформативность и эластичность такого вяжущего определяются термомеханическими свойствами коагуляционного пространственного каркаса и дисперсионной среды.

Экспериментально исследованы параметры технологических режимов приготовления дегтеполимерных вяжущих, модифицированных КОРС, которые вводятся и полимеризуются в составе каменноугольного пека с последующим разжижением полученной композиции каменноугольной смолой или маловязким дегтем. Установлено, что дегтеполимерным вяжущим на основе КОРС характерны больший интервал пластичности и меньшая температурная чувствительность показателя пенетрации, а также меньшая интенсивность потери массы и возрастания показателей температуры размягчения и хрупкости, по сравнению с эквивязкими дегтеполимерными вяжущими на основе полистирольной пыли.

Исследованы зависимости физических и механических свойств дегтеполимербетонов от температуры дегтеполимербетонной смеси в процессе уплотнения, а также величины уплотняющей нагрузки. Дегтеполимербетоны превышают традиционные дегтебетоны по показателям физико-механических свойств и характеризуются повышенными значениями угла внутреннего трения и коэффициента сцепления, что свидетельствует об усиливающем действии дегтеполимерного вяжущего на сдвигоустойчивость дегтеполимербетона. Им свойственна меньшая температурная чувствительность прочностных характеристик, большие показатели длительной водоустойчивости и морозоустойчивости, они более устойчивы к старению по сравнению с дегтебетонами.

**Ключевые слова:** дегтеполимерные вяжущие, дегтеполимербетоны, долговечность, каменноугольный деготь, кубовые остатки ректификации стирола, пыль полистирольная.

## ABSTRACT

**Dzenko V. M. High-durability tar polymer concretes on the basis of binders modified with styrene and polystyrene waste products. – Manuscript.**

Thesis for scientific degree of candidate of technical sciences on the specialty 05.23.05 – Building materials and products. – Ukrainian State Academy of Railway Transport, Kharkiv, 2006.

The thesis covers the ways of tar polymer concretes durability increase by means of purposeful adjustment of coal tar structure and properties by adding of styrene and polystyrene waste products.

The production technology of coal tars modified with distillation residual of styrene rectification, providing increase in durability of road pavements, constructed on tar polymer binders, has been developed. The character of influence of technological, weather and climatic factors on the properties of both coal tars modified with distillation residual of styrene and polystyrene rectification, and tar polymer concretes prepared using tar polymer binders, has been determined. Tar polymer concretes exceed standard requirements to tar concretes of I grade by the parameters of physical and mechanical properties. It has been revealed that they are characterized by increased values of the angle of internal friction and friction coefficient, and lower parameter of temperature sensitivity of mechanical properties. This fact demonstrates reinforcing action of tar polymer binder on concrete shear resistance in the pavement.

**Key words:** tar polymer binders, tar polymer concretes, durability, coal tar, distillation residual of styrene rectification, polystyrene dust.

Підписано до друку 12.05.2006.  
Формат 60x90/16. Папір офсетний №1.  
Гарнітура Times. Наклад 100. Зам. 1284.  
01103, м. Київ, вул. Кіквідзе, 39  
Редакційно-видавничий відділ НТУ, тел. 284-26-26.