

ОПЫТ РАЗРАБОТКИ ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫХ БИТУМНО-ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ СМЕСЕЙ

В. П. Дубодел¹, И. И. Злотников², В. М. Шаповалов³

¹ Магистр педагогических наук, старший преподаватель кафедры инженерно-педагогического образования Мозырского государственного педагогического университета им. И. П. Шамякина, Мозырь, Беларусь, e-mail: dubodelvp@tut.by

² К. т. н., доцент, доцент кафедры физики Гомельского государственного технического университета им. П. О. Сухого, Гомель, Беларусь, e-mail: zlotnikov@gstu.by

³ Д. т. н., профессор, зав. отделом ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАНБ», Гомель, Беларусь, e-mail: v.shapovalov@tut.by

Реферат

Модифицирование битумов полимерами является одним из наиболее распространённых способов повышения их свойств, но и самым дорогостоящим.

В статье изучено влияние вторичных полимеров и их смесей на свойства нефтяных битумов. Разработаны битумно-полимерные композиционные материалы с улучшенными физико-механическими свойствами и технико-экономическими показателями.

Исследованы температура размягчения разработанных битумно-полимерных композиций и их адгезия к бетону в зависимости от типа полимерной добавки.

Проведенные исследования показали, что введение в нефтяные битумы вторичных полимеров позволяет улучшить их механические свойства и теплостойкость, а также значительно снизить стоимость получаемых битумно-полимерных композиций. Повышение некоторых свойств от введения вторичных полимеров в ряде случаев может быть даже выше, чем при использовании первичных.

Ключевые слова: нефтяной битум, полимеры, вторичные полимеры, битумно-полимерные композиции, теплостойкость, адгезия.

DEVELOPMENT EXPERIENCE FOR PRODUCTION OF WATER PROOF BITUMEN- POLYMER MATERIALS WHERE THE MIXTURES OF RECYCLED POLYMER WERE USED

V. P. Dubodel, I. I. Zlotnikov, V. M. Shapovalov

Abstract

Modification of bitumen with polymers is one of the most common ways to improve their properties and costliness.

The article is devoted to the investigation of the effect which is achieved by the secondary polymers and their mixtures on the properties of petroleum bitumen. Bitumen-polymer composite materials with improved physical and mechanical properties and technical and economic indicators have been developed.

The softening temperature of the developed bitumen-polymer compositions and their adhesion to concrete were investigated taking into account the type of polymer additive.

The research has shown that if petroleum bitumen of recycled polymers has been used, mechanical characteristics and thermal integrity get better. It influences directly on the price of bitumen-polymer materials, because it reduces. Several characteristics of the material get higher when the recycled polymers are used.

Keywords: petroleum bitumen, polymers, recycled polymers, bitum-polymer compound, heat resistance, adhesion.

Введение

Современная строительная индустрия требует разработки новых строительных материалов с высокими эксплуатационными и технико-экономическими показателями, обеспечивающими долговечность зданий и сооружений при различных неблагоприятных воздействиях. Битумные материалы – самые распространённые для обустройства кровельных и гидроизоляционных работ, где они подвержены воздействию осадков, солнечного излучения, перепадов температур и других атмосферных факторов. Для улучшения свойств битумов и повышения их долговечности, проводят их модифицирование различными добавками и реагентами, обеспечивающими требуемую долговечность получаемых композиционных материалов.

В настоящее время модифицирование битумов полимерами является одним из наиболее распространённых способов повышения их свойств, однако, и самым дорогостоящим. Введение в битум небольшого количества модификатора (2–10 %) приближает его свойства к свойствам полимера, но повышает стоимость примерно в 2 раза. Наиболее распространёнными полимерными добавками в настоящее время являются атактический полипропилен, полиэтилен, этиленпропиленбутен, поливинилхлорид и некоторые другие [1, 2]. Так, например, известно битумное вяжущее, включающее, мас. %: битум 90,0–99,0; низкоокисленный атактический полипропилен 0,5–5,0 и этерифицированный кремнезем 0,5–5,0, обладающее повышенными прочностными характеристиками, водостойкостью, стойкостью к сезонным температурным перепадам [3]. А битумно-

полимерная мастика, содержащая, мас. %: битум 86–40; атактический полипропилен 2–10; этилсиликат 2–10 и золу-унос обладает повышенной теплостойкостью и морозостойкостью и успешно используется в строительстве для гидроизоляции и герметизации элементов конструкций и сооружений [4].

Как уже отмечалось выше, недостатком таких битумно-полимерных композиций является их высокая стоимость по сравнению с обычными битумами. Поэтому интенсивно изучается возможность использования в битумно-полимерных композициях отходов различных полимеров. Например, согласно изобретению [5] известно битумно-полимерное вяжущее, включающее, мас. %: смесь битума с отходами полиэтилена при содержании последних в смеси 2–5 мас. % – 90,0–99,7 и окисленный атактический полипропилен 0,3–10,0. Такое битумно-полимерное вяжущее обладает высокими адгезионными свойствами к бетону, стали и минеральным наполнителям, повышенными теплостойкостью и стойкостью к термоокислительному старению, но содержит малое количество отходов полиэтилена, что приводит к его высокой стоимости и не позволяет утилизировать отходы различных полимеров в заметных объемах.

Таким образом, модифицирование битумов полимерами способствует улучшению таких свойств битумов, как пластичность, морозостойкость, температура размягчения (стеклования) и адгезионные свойства. Однако введение сравнительно больших количеств полимеров приводит как к удорожанию композиций, так и к технологическим трудностям их переработки, что связано в первую очередь

с тем, что полимеры в битуме образуют сравнительно грубодисперсную структуру, склонную к расслаиванию. Это объясняется тем, что молекулярная масса полимеров в десятки и сотни раз превышает молекулярную массу нефтяных битумов. В то же время вторичные полимеры имеют меньшую молекулярную массу по сравнению с исходными полимерами, что связано с протеканием деструкционных процессов при переработке, что предполагает получение более однородных битумно-полимерных композиций. Кроме того, вторичные полимеры имеют значительно меньшую стоимость.

В связи с этим, целью данного исследования является изучение влияния вторичных полимеров и их смесей на свойства битума и разработка битумно-полимерных композиционных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами и технико-экономическими показателями.

Материалы и методы исследования

В качестве основы использовали битум нефтяной строительный марки БН 70/30 по ГОСТ 6617-76. С целью улучшения физико-механических свойств разрабатываемых защитных и гидроизоляционных композиционных материалов в битум вводили добавки вторичных полимеров: полиэтилен высокого давления (ПЭВД) – измельченная пленка по ГОСТ 10354-85 и полиэтилен низкого давления (ПЭНД) по ТУ РБ 800017526.003-2004. Для повышения механических свойств и теплостойкости в состав битумно-полимерных композиций вводили ультрадисперсный диоксид кремния марки «Ковелос».

Модельные композиции готовили следующим образом. В металлическую емкость, снабженную обогревом и мешалкой, загружали вторичный полимер и разогревали до температуры 160–180 °С. Затем в полученный расплав вводили битум и перемешивали смесь в течение 10–15 минут до полной гомогенизации. После этого в смесь вводили диоксид кремния и перемешивали еще около 5 мин. Готовую композицию использовали для приготовления образцов, которые получали методом свободной заливки горячего расплава в кюветы, изготовленные из алюминиевой фольги.

Для полученных образцов проводили определение следующих параметров: глубину проникновения иглы при 25 °С, температуру размягчения по ГОСТ 11506-73, растяжимость при 25 °С и прочность сцепления композиции с бетонным и металлическим основанием. Прочность сцепления определяли на разрывной машине методом нормального отрыва металлических и бетонных прямоугольных образцов, склеенных расплавами композиций, после 3 суток выдержки при температуре 20±5 °С.

Результаты исследований и их обсуждение

На рисунке 1 приведена зависимость температуры размягчения битумно-полимерной композиции от содержания некоторых вторичных полимеров.

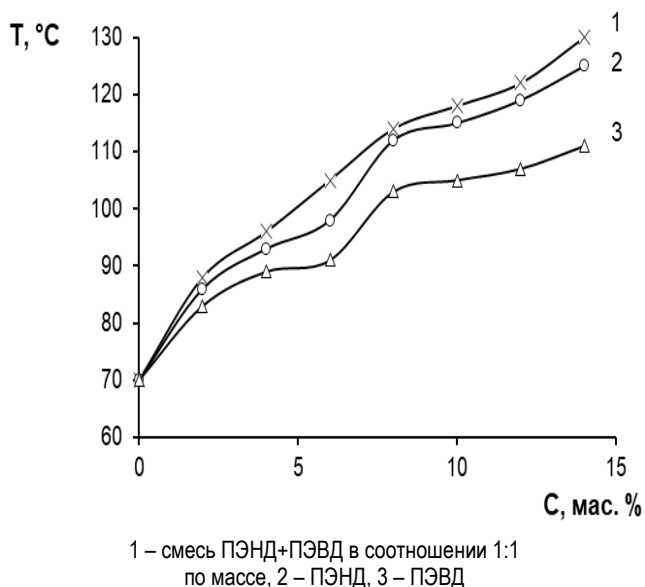


Рисунок 1 – Зависимость температуры размягчения битумно-полимерной композиции от содержания вторичных полимеров

Как следует из представленных данных, введение вторичных ПЭНД и ПЭВД значительно повышает температуру размягчения битума, причем использование их смесей позволяет получать дополнительный эффект повышения теплостойкости.

На рисунке 2 приведена зависимость адгезии к бетону тех же битумно-полимерных композиций от содержания вторичных ПЭНД и ПЭВД.

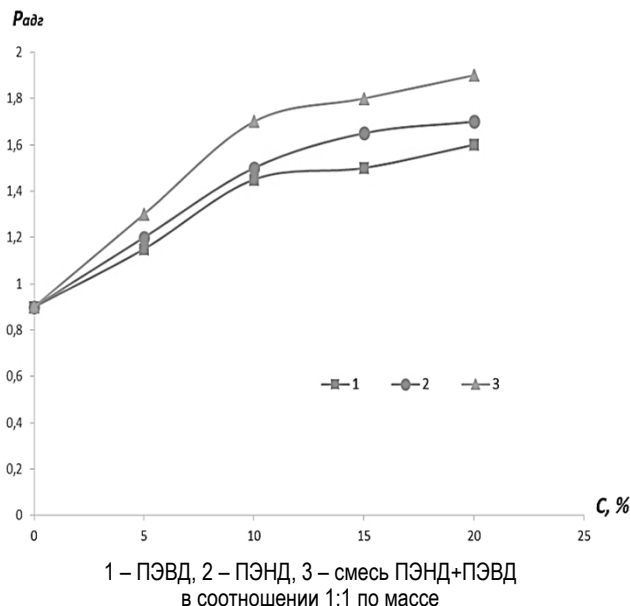


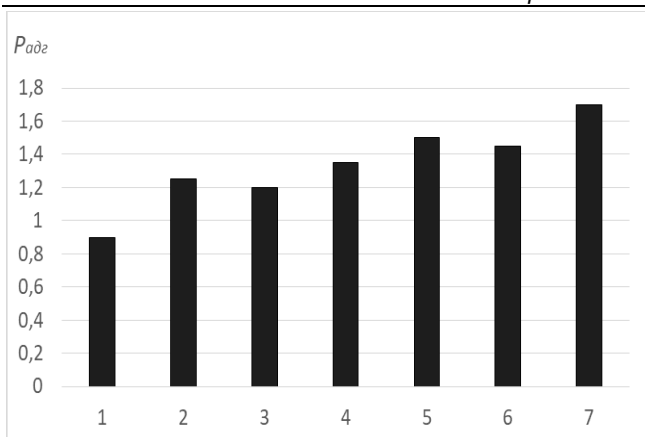
Рисунок 2 – Зависимость адгезии к бетону битумно-полимерной композиции от содержания вторичных полимеров

Из рисунка 2 следует, что добавки вторичных ПЭНД и ПЭВД повышают адгезию битума к бетону, причем при использовании смесей этих полиолефинов эффект увеличения адгезии более выражен. Проведенные исследования показали, что оптимальным содержанием вторичных полимеров в битуме является 15–20 мас.%. Введение большего количества полимеров хотя и увеличивает показатели температуры размягчения и адгезии, но приводит к технологическим трудностям. Во-первых, для получения однородной битумно-полимерной смеси требуется значительно большее время перемешивания и более высокие температуры, что приводит к увеличению энергозатрат, а во-вторых, полученные расплавы характеризуются значительно большей вязкостью, чем исходный битум, что затрудняет их использование.

Для сравнения были проведены аналогичные исследования с первичными полимерами. Рисунок 3 иллюстрирует сравнительное влияние добавок первичных и вторичных полимеров, введенных в количестве 10 мас.%, на адгезию битума к бетону.

Тот факт, что использование вторичных полимеров приводит к большему увеличению адгезии, можно объяснить исходя из следующих соображений.

Используемые полиолефины начинают плавиться в интервале температур 105–140 °С и при этих температурах достаточно хорошо растворяются в нефтяных битумах. Если их добавлять в разогретые до температуры 160–180 °С битумы, то при перемешивании компонентов будет происходить термоокислительная деструкция высокомолекулярных соединений, что уменьшит их молекулярную массу и приблизит ее к молекулярной массе компонентов битума. Изменение химической структуры начинается уже в процессе первичной переработки полимеров, в особенности при экструзии, когда полимер подвергается значительным термоокислительным и механохимическим воздействиям. Для вторичных полимеров этот процесс выражен значительно сильнее, так как термоокислительные процессы в них начали протекать еще на стадии первичной переработки. Это может способствовать улучшению адгезии, когезии и снижению хрупкости битумно-полимерных композиций, увеличивая однородность их структуры в сравнении с битумами, к которым добавлены исходные (первичные) полимеры.



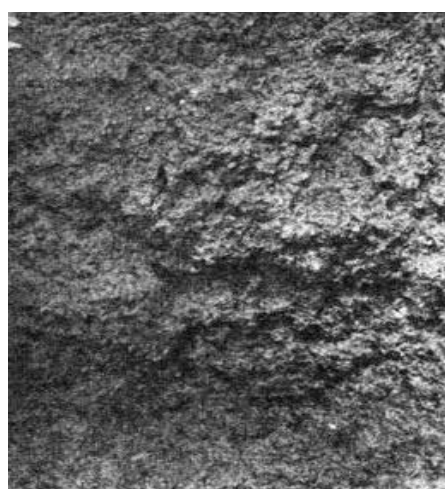
1 – битум без добавки, 2 – ПЭНД первичный, 3 – ПЭВД первичный, 4 – ПЭНД+ПЭВД первичные (1:1), 5 – ПЭНД вторичный, 6 – ПЭВД вторичный, 7 – ПЭНД+ПЭВД вторичные (1:1)

Рисунок 3 – Величина адгезии к бетону битумно-полимерной композиции в зависимости от типа полимерной добавки (10 мас.%)

Косвенным подтверждением такого механизма являются фотографии поверхности разрушения образцов, представленные на рисунке 4. Хорошо видно, что если для чистого битума характерно хрупкое разрушение, то при модифицировании битума 10 мас.% ПЭНД наблюдаются явные признаки пластичного разрушения.



а



б

Рисунок 4 – Вид поверхности разрушения битумных (а) и битумнополимерных (10 мас.% вторичного ПЭНД) (б) образцов

Кроме того, многие исследования структурных изменений полиолефинов при термодеструкции на воздухе или атмосфере кислорода при 150-210 °С показывают, что при этом образуются гидроксильные, перекисные, карбонильные и эфирные группы [6,7]. Появление таких групп и приводит к увеличению адгезии вторичных полимеров к различным поверхностям, в частности к бетону.

Для повышения механических свойств и стойкости к воздействию атмосферных факторов в состав битумных и битумно-полимерных композиций целесообразно вводить дисперсные минеральные наполнители: мел, известняк, каолин, асбест, тальк, технический углерод, сажу и др. [1, 2]. В связи с этим в состав битумно-полимерных композиций вводили ультрадисперсный диоксид кремния. Предполагалось, что частицы диоксида кремния повысят прочность и теплостойкость композиции, а кроме того, как показали ранее проведенные исследования [8], улучшат совместимость макромолекул вторичных полимеров.

Проведенные исследования послужили основой для разработки гидроизоляционной битумно-полимерной композиции, которая может быть использована в строительной индустрии для защиты бетонных, металлических и других конструкций, а также для проведения кровельных работ. Были испытаны следующие составы битумно-полимерной композиции, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы битумно-полимерной композиции, мас.%

| Компонент | Номер образца | | | |
|---|---------------|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| ПЭВД – измельченная пленка по ГОСТ 10354-85 | 5 | 8 | 10 | 15 |
| ПЭНД вторичный, ТУ РБ 800017526.003-2004 | 5 | 8 | 10 | 15 |
| Диоксид кремния марки «Ковелос» | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Битум марки БН 70/30 | 89 | 82 | 77 | 66 |

Диоксид кремния вводили в битумно-полимерную смесь в последнюю очередь. Свойства разработанной битумно-полимерной композиции приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства битумно-полимерной композиции

| Свойства | Номер образца | | | |
|------------------------------------|---------------|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Температура размягчения, °С | 119 | 124 | 126 | 130 |
| Прочность сцепления с бетоном, МПа | 1,5 | 1,7 | 1,7 | 1,6 |

Как следует из таблицы 2, разработанные битумно-полимерные композиции имеют высокую температуру размягчения и адгезию к бетонным основаниям, что делает их перспективными строительными материалами. Кроме того, они содержат в своем составе вторичные полимеры, количество которых в сумме составляет от 10 % до 30 %. Это значительно снижает стоимость композиции и способствует частичному решению проблемы утилизации вторичных полимеров.

Заключение

На основании изложенного можно сделать следующее заключение: введение в нефтяные битумы вторичных полимеров позволяет улучшить их механические свойства и теплостойкость, а также значительно снизить стоимость получаемых битумно-полимерных композиций. Повышение свойств от введения вторичных полимеров может быть даже выше, чем при использовании первичных. Это объясняется тем, что вторичные полимеры имеют среднюю молекулярную массу меньшую, чем у первичных полимеров, а поэтому более близкую к молекулярной массе компонентов битума, что увеличивает их совместимость. Кроме того, у макромолекул вторичных полимеров вследствие протекания термодеструкционных и механохимических процессов появляется большое количество гидроксильных, перекисных, карбонильных и эфирных групп, что повышает адгезию вторичных полимеров к различным поверхностям, в частности к бетону.

Список цитированных источников

1. Кисина, А. М. Полимербитумные кровельные и гидроизоляционные материалы / А. М. Кисина, В. И. Куценко. – М. : Стройиздат, 1996. – 134 с.
2. Ярцев, В. П. Битумные композиты : учеб. пособие для студентов / В. П. Ярцев, А. В. Ерофеев. – Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2014. – 80 с.
3. Битумное вяжущее: пат. 2448994 Рос. Федерация : МПК C08L 95/00, C08L 23/20. / И. А. Абдуллин, А. И. Абдуллин, Н. Е. Тимофеев, Е. А. Емельянычева; заявитель и патентообладатель Казанский государственный технологический университет. – № 2010115525/05; заявл. 19.04.2010; опубл. 27.04.2012, Бюл. № 12. – 8 с.
4. Битумополимерная мастика: пат. 2489463 Рос. Федерация : МПК C08L 95/00, C09D 195/00, C08L 23/12. / Г. В. Васильевская, В. А. Шевченко; заявитель и патентообладатель Сибирский федеральный университет. – № 2012104959/05; заявл. 13.02.2012; опубл. 10.08.2013, Бюл. № 22. – 7 с.
5. Битумно-полимерное вяжущее: пат. 2181733 Рос. Федерация : МПК C08L 95/00, C08L 23/20. / В. П. Нехорошев, Е. А. Попов, А. В. Нехорошева; заявитель и патентообладатель Томский государственный университет. – № 2000108065/04; заявл. 03.04.2000; опубл. 27.04.2002, Бюл. № 12. – 8 с.
6. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов : учеб. пособие / А. С. Клинов [и др.]. – Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2010. – 100 с.
7. Термическая деструкция вторичного полиэтилена и получение анионного поверхностно-активного вещества / А. В. Нехорошева [и др.] // Пластические массы. – 2017. – № 9–10. – С. 50–53.
8. Тимошенко, В. В. Влияние степени диспергирования аморфного диоксида кремния на физико-механические свойства композитов на основе отходов полиолефинов / В. В. Тимошенко, В. М. Шаповалов, И. И. Злотников // Материалы, технологии, инструменты. – 2009. – Т. 14, № 3. – С. 48–52.

References

1. Kisina, A. M. Polimerbitumnye krovельnye i gidroizolyacionnye materialy / A. M. Kisina, V. I. Kucenko. – M. : Strojizdat, 1996. – 134 s.
2. Yarcev, V. P. Bitumnye kompozity : ucheb. posobie dlya studentov / V. P. Yarcev, A. V. Erofeev. – Tambov : Izd-vo TGTU, 2014. – 80 s.
3. Bitumnoe vyazhushchee: pat. 2448994 Ros. Federaciya : MPK C08L 95/00, C08L 23/20. / I. A. Abdullin, A. I. Abdullin, N. E. Timofeev, E. A. Emel'yanycheva; zayavitel' i patentoobladatel' Kazanskij gosudarstvennyj tekhnologicheskij universitet. – № 2010115525/05; zayavl. 19.04.2010; opubl. 27.04.2012, Byul. № 12. – 8 s.
4. Bitumopolimernaya mastika: pat. 2489463 Ros. Federaciya : MPK C08L 95/00, C09D 195/00, C08L 23/12. / G. V. Vasilovskaya, V. A. Shevchenko; zayavitel' i patentoobladatel' Sibirskij federal'nyj universitet. – № 2012104959/05; zayavl. 13.02.2012; opubl. 10.08.2013, Byul. № 22. – 7 s.
5. Bitumno-polimernoe vyazhushchee: pat. 2181733 Ros. Federaciya : MPK C08L 95/00, C08L 23/20. / V. P. Nekhoroshev, E. A. Popov, A. V. Nekhorosheva; zayavitel' i patentoobladatel' Tomskij gosudarstvennyj universitet. – № 2000108065/04; zayavl. 03.04.2000; opubl. 27.04.2002, Byul. № 12. – 8 s.
6. Utilizaciya i vtorichnaya pererabotka tary i upakovki iz polimernyh materialov : ucheb. posobie / A. S. Klinkov [i dr.]. – Tambov : Izd-vo TGTU, 2010. – 100 s.
7. Termicheskaya destrukciya vtorichnogo polietilena i poluchenie anionnogo poverhnostno-aktivnogo veshchestva / A. V. Nekhorosheva [i dr.] // Plasticheskie massy. – 2017. – № 9/10. – S. 50–53.
8. Timoshenko, V. V. Vliyanie stepeni dispergirovaniya amorfnogo dioksida kremniya na fiziko-mekhanicheskie svojstva kompozitov na osnove othodov poliolefinov / V. V. Timoshenko, V. M. SHapovalov, I. I. Zlotnikov // Materialy, tekhnologii, instrumenty. – 2009. – T. 14, № 3. – S. 48–52.

Материал поступил в редакцию 20.12.2021