

Строительные материалы и изделия

УДК 691.1

© Л. Ю. Матвеева, д-р техн наук, профессор

© Л. Г. Колесникова, ст. преподаватель

© И. С. Паражинская, студент

(Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, Санкт-Петербург, Россия)

E-mail: lar.ma2011@yandex.ru, tsmm@spbgasu.ru, anna.parazhinskayte@mail.ru

DOI 10.23968/1999-5571-2023-20-5-64-70

© L. Yu. Matveeva, Dr. Sci. Tech., Professor

© L. G. Kolesnikova, senior lecturer

© I. S. Parazhinskayte, student

(Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, St. Petersburg, Russia)

E-mail: lar.ma2011@yandex.ru, tsmm@spbgasu.ru, anna.parazhinskayte@mail.ru

ПОВЫШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК БИТУМНЫХ ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОУГЛЕРОДНОГО ЛИГНИНА

IMPROVING THE PERFORMANCE OF BITUMINOUS WATERPROOFING MATERIALS THROUGH THE USE OF NANOCARBON LIGNIN

Введение наноструктурирующих и полимерных добавок с целью модификации битумов способствует повышению основных технических характеристик битумных мастик. В качестве модифицирующих добавок были использованы технический аморфный углерод, эпоксидная смола и канифоль. В результате исследования было установлено, что модифицирующие добавки способствуют повышению температуры размягчения, снижению температуры хрупкости, повышению адгезионных свойств битумов к металлам. Добавки придают битумным мастикам дополнительную эластичность и способность к обратимым деформациям в расширенном диапазоне температур.

Ключевые слова: битумная мастика, модифицирующие добавки, технический углерод, эпоксидная смола, канифоль, свойства.

Application of nanostructuring and polymer additives for the purpose of modifying bitumen contributes to improving the basic technical characteristics of bitumen mastics. Technical amorphous carbon, epoxy resin and rosin were used as modifying additives. As a result of the study, it was found that modifying additives contribute to increasing the softening temperature, reduce the brittleness temperature, and increase the adhesive properties of bitumen to metals. Additives give bitumen mastics additional elasticity and the ability to undergo reversible deformations in an extended temperature range.

Keywords: bituminous mastic, modifying additives, carbon black, epoxy resin, rosin, properties.

Введение

Значительная роль в строительстве принадлежит битумным материалам и композициям на их основе. Как показывают исследования [1–4], требуемые физико-механические свойства кровельных битумных материалов и долговечность покрытия на основе обычных битумов не обеспечиваются в климатических условиях средней полосы. Модификации битумов

направлены на улучшение эксплуатационных свойств и, соответственно, влияют на качество эксплуатационного поведения. Эффективными для этих целей являются полимерные добавки.

Ввиду большого разнообразия синтетических и искусственных материалов, предлагаемых в настоящее время нефтехимическими производствами, имеется большой выбор полимерных искусственных и синтетиче-

ских материалов в качестве компонентов для модификации битумов: термопласты, эластомеры, термоэластичные искусственные материалы и др.

Кровельные марки битумов применяют для изготовления покрытий кровли и производства рулонных материалов и мастик. Кровельные битумы разделяют на пропиточные и покровные [5–8].

Широко применяются герметики и мастики на основе битумов в области обеспечения непроницаемости и коррозионной защиты строительных конструкций, трубопроводов для транспортировки жидкостей, для заполнения и герметизации различных пустот, зазоров в процессе монтажа элементов конструкций в машино-, судо- и авиастроении, в строительстве жилья и производственных сооружений и во многих других областях техники [9, 10].

Авторами [11–14] проводились работы и применялись различные методы для повышения долговечности, теплофизических, механических и других свойств битумов: совершенствование технологий их производства, модификация, пластификация, а также их комбинации.

Цель настоящей работы заключается в разработке эффективных улучшенных составов битумов с использованием модифицирующих добавок, в том числе и нанокремниевых. Добавки, как правило, применяются для улучшения комплекса технологических и эксплуатационных характеристик битумов, а также битумных мастик (продуктов на их основе). Действие модифицирующих добавок основано на способности изменять характер связи битума с поверхностью разных по природе материалов. В качестве добавок к битумам часто используют ПАВ асимметричного строения, в которых длинноцепочечный радикал связан с какой-либо полярной группой [15]. Для улучшения сцепления битума с материалами применяют различные ионогенные вещества, включающие как

анионо-активные, так и катионо-активные соединения [16–18].

Улучшенные модифицированные битумы могут быть использованы в составах кровельных и других гидроизолирующих пленочных покрытий, при этом повышается эффективность и долговечность покрытий [19, 20].

Материалы и методы исследований

В работе использованы следующие материалы: однокомпонентный битум марки БН 90/30 для наружных работ горячего применения производства нефтяной компании «Лукойл» и битумная кровельная гидроизоляционная мастика «холодного» применения марки МГТН (№ 24) компании «Технониколь».

Модификация битумных материалов проводилась с целью повышения эксплуатационных характеристик указанных продуктов, что должно привести в результате к увеличению сроков службы гидроизолирующих клеевых покрытий. В качестве модифицирующих добавок использовали канифоль марки А, эпоксидиановую смолу ЭД-20, технический углерод 354 и наномодифицирующую микродобавку на основе карбонизированного лигнина.

В составе канифоли содержится до 95 % смоляных кислот и их изомеров, она легко растворяет оксидные пленки на металле, что может послужить увеличению адгезии к металлу.

Лигнин представляет собой природный-растительный отход, обработанный высокотемпературным способом он превращается в нанокремниевый продукт — карбонизированный лигнин (рис. 1). Нанокремниевый продукт на основе лигнина как микронаполнитель органического происхождения использован с целью формирования структуры, необходимой для обеспечения улучшенных технологических и физико-механических свойств битумных материалов.

Насыпная плотность карбонизированного лигнина — около 0,01 г/см³. Стенки отдельных наноструктурных ячеек имеют

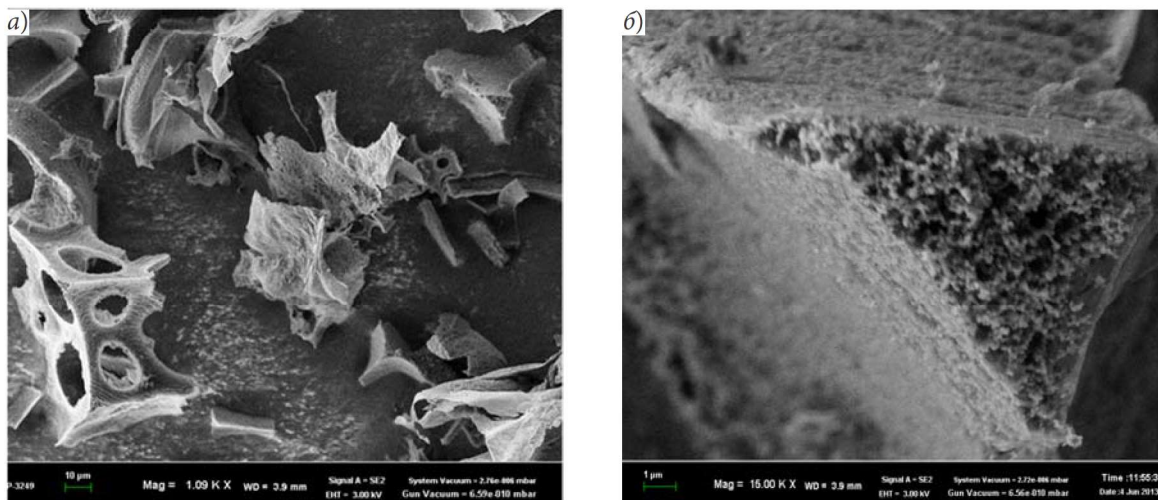


Рис. 1. Электронные микрофотографии частиц наноглерода, полученного термической обработкой лигнина: а — увеличение $\times 500$; б — увеличение $\times 5000$

размеры около 70 нм. Структура карбонизированного лигнина аморфна, как показал рентгеновский анализ данного наноглеродного продукта. Термообработанный лигнин имеет высокоразвитую удельную поверхность. В составе битумных композиций, как мы предполагали, наноструктурный карбонизированный лигнин должен обладать структурирующей способностью, придавая в итоге битумным композициям высокую когезионную прочность, т. е. высокую прочность сцепления между собой отдельных частиц битумного композита.

Вязкость битумных материалов оценивали методом пенетрации, который основан на показателе глубины проникания иглы в образец.

Предельную растяжимость образцов битума оценивали с помощью дуктилометра.

Для оценки температурной характеристики (температуры размягчения) использовали значение в процессе нагрева при переходе битумного вяжущего в жидкое агрегатное состояние. Для определения температуры размягчения применяли метод «кольцо и шар». Установка собрана в соответствии с ГОСТ 33142–2014 «Битумы нефтяные дорожные вязкие». Температурой размягчения считается температура, при которой битум

в результате нагревания в воде переходит в жидкое состояние и течет под нагрузкой стального шарика.

Для определения физико-механических характеристик склеенных битумом образцов кровельного железа и оцинкованной стали и величины адгезии битума к металлам использовали испытательную машину *Instron 5966* с автоматической записью диаграмм растяжения.

Результаты и их обсуждение

Оптимальное количество наноглеродного модификатора (карбонизированного лигнина для битума марки БН 90/30) установили опытным путем. Равномерно распределить наномодификатор в высоковязкой массе битума весьма сложная задача, поэтому было необходимо тщательно перемешать композицию в расплаве. Концентрированный состав карбонизированного лигнина предварительно готовили в битуме, тщательно перемешивали при нагревании битума на водяной бане до текучего состояния и только потом совмещали с остальной массой расплавленного битума. При введении наноглеродного компонента с увеличением его содержания в композиции повышается температура размягчения битума, уменьшается глубина проникновения иглы и рас-

Характеристики образцов модифицированного битума

№ п/п	Кол-во модификатора, % масс.	Пенетрация при 25 °С, (P ₂₅) 0,1 мм	Температура размягчения, (T _{разм}), °С	Растяжимость при 25 °С, (P ₂₅), см
Контрольный состав	0	32	87	4,5
1	0,5	25	92	4,0
2	1,0	20	95	3,7
3	1,5	15	98	2,5

тяжимость, адгезия к металлу возрастает (табл. 1).

На основании данных табл. 1 выбрали оптимальное содержание нанокремнекислотной добавки — 1 % масс., так как при этом количестве адгезия к металлу наибольшая, температура размягчения вполне достаточная, а глубина проникновения иглы и растяжимость снизились несущественно, т. е. не до критических значений. Нанокремнекислотный модификатор, по-видимому, уплотняет структуру битума, делая ее более жесткой и менее эластичной, при этом растет прочность материала. Более высокое содержание нанокремнекислотной добавки нецелесообразно.

Было исследовано влияние полимерных модификаторов на одну из физико-механических характеристик — прочность склейки металла битумной мастикой «холодного» применения компании «Техноник», которая зависит от прочности самого битумного композиционного материала и адгезии к поверхности металла. Эксплуатационные характеристики данного продукта нередко вызывают нарекание потребителей.

В работе использовали два вида полимерных модификаторов: канифоль и эпоксидную диановую смолу общего назначения ЭД-20. Полимеры вводили в количестве 10 % масс. по отношению к битумной мастике.

В табл. 2 представлены результаты испытаний образцов битумной мастики без добавки (№ 1) и с добавками 10 % канифоли и эпоксидной смолы (№ 2 и № 3). Можно заметить, что введение полимерных модификаторов

привело к значительному росту механических показателей и адгезионной прочности модифицированных образцов материалов.

Об увеличении адгезии свидетельствует предельная разрывная нагрузка, а достигнутые значения удлинения образцов при растяжении и разрыве свидетельствуют о возрастании когезионной прочности модифицированного материала (рис. 2).

Характер кривых диаграмм растяжения (см. рис. 2) указывает на одновременно структурирующую и упрочняющую роль полимерных модификаторов.

Предельная разрывная нагрузка достигается с меньшим удлинением при растяжении, что может свидетельствовать об изменении характера и уплотнении структуры материала.

Выводы

Модификация образцов битума БН 90/30 нанокремнекислотным продуктом на основе карбонизированного лигнина в количестве 1 % масс. приводит к снижению растяжимости и пенетрации, а также к росту температуры размягчения битума. Это может быть весьма полезно в условиях эксплуатации кровельных материалов при повышенном нагреве.

Таблица 2

Физико-механические и адгезионные характеристики образцов модифицированной битумной мастики

№ п/п	Длина, мм	Ширина, мм	R растяжения, кПА	Максимальная нагрузка, N
1	50,00	13,00	27,77	18,05
2	50,00	12,00	63,31	37,99
3	50,00	13,00	44,23	28,75

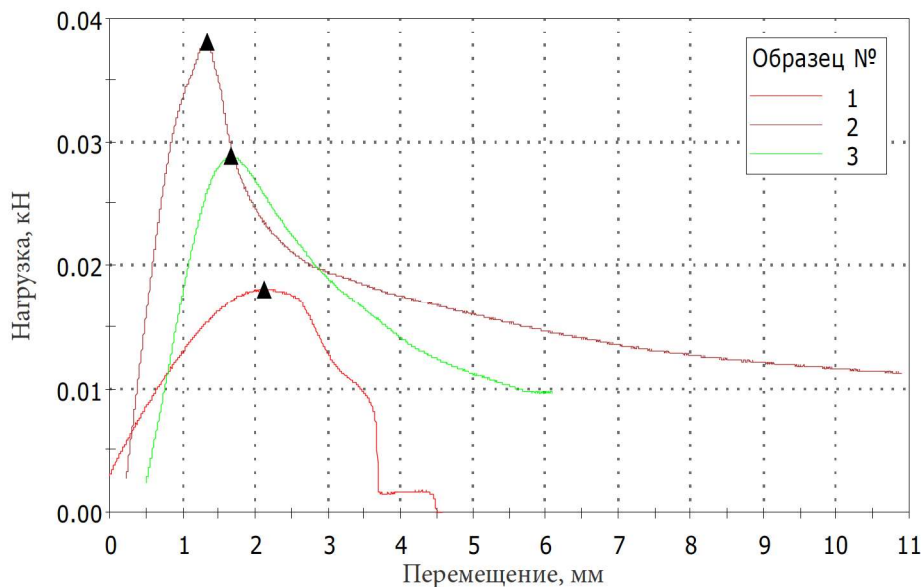


Рис. 2. Диаграммы растяжения образцов кровельного железа, склеенных модифицированной битумной мастикой: № 1 — исходный образец; № 2 — с добавкой канифоли; № 3 — с добавкой смолы ЭД-20

Модификация кровельной мастики «холодного» нанесения полимерами компании «Технониколь» канифолью и эпоксидной смолой в количестве 10 % масс. приводит к увеличению механических показателей и адгезионной прочности модифицированных образцов к металлу, что может положительным образом сказаться на долговечности и качестве гидроизолирующих и антикоррозионных покрытий.

Предложенные методы модификации указанных битумных материалов, несомненно, могут быть полезными с учетом условий эксплуатации и оценки экономических показателей.

Работа будет продолжена в части выявления характера изменений структуры данных материалов и уточнения технологических параметров введения модифицирующих добавок с ориентацией на их промышленное производство.

Библиографический список

1. Ярцев В. П., Ерофеев А. В. Эксплуатационные свойства и долговечность битумно-полимерных композиций. Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2014. 80 с.

2. Мурузина Е. В. Битум-кровельные композиции кровельного назначения: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05. Казань, 2000. 19 с.

3. Розенталь Д. А., Таболина Л. С., Федосеева В. А. Модификация свойств битумов полимерными добавками. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988.

4. Тарасов Р. В., Макарова Л. В., Кадомцева А. А. Модификация битумов полимерами // Современные научные исследования и инновации. 2014. Ч. 1. URL: <https://web.snauka.ru/issues/2014/05/34687> (дата обращения: 27.08.2023).

5. Гуреев А. А., Чернышева Е. А., Коновалов А. А., Кожевникова Ю. В. Производство нефтяных битумов М.: Нефть и газ, 2007. 102 с.

6. Грудников И. Б. Производство нефтяных битумов. М.: Химия, 1983. 192 с.

7. Корчагина О. А., Киселева О. А. Органические вяжущие и материалы на их основе. Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2004.

8. Поконова Ю. В. Нефтяные битумы. СПб.: Синтез, 2005. 154 с.

9. Слободкина К. Н., Рудаков А. А., Макаров Т. В., Вольфсон С. И. Маслобензостойкие герметизирующие композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 5. С. 12–14.

10. Ахмедгораева А. Р., Музафаров А. Р., Султанов А. А. и др. Влияние адгезионных добавок на свойства термопластичных герметиков на основе бутадиен-

нитрильного каучука // Вестник технологического университета. 2021. Т. 24, № 10. С. 36–38.

11. Мурафа А. В., Макаров Д. Б., Аюпов Д. А. Технология гидроизоляционных материалов. Казань: Изд-во Казанского гос. архит.-строит. ун-та (КазГАСУ). 2015. 48 с.

12. Тарасов Р. В., Макарова Л. В., Кадомцева А. А. Модификация битумов полимерами // Современные научные исследования и инновации. 2014. № 5. Ч. 1. URL: <https://web.snauka.ru/issues/2014/05/34687> (дата обращения: 31.07.2023).

13. Биглова Р. З., Насретдинова Р. Н. Оценка адгезионных и когезионных свойств дорожных битумов, модифицированных бутадиенстирольным каучуком // Вестник Башкирского университета, 2018. Т. 23, № 3. С. 734–738.

14. Ляпин А. Ю. Битумно-полимерные материалы для дорожного и гражданского строительства: дис. ... канд. техн. наук : 02.00.13. Казань, 2006. 176 с.

15. Аюпов Д. А. Стабилизация битумполимерных дисперсий поверхностно-активными веществами // Известия КГАСУ. 2023. № 2 (64). С. 17–26.

16. Ядыкина В. В. О влиянии свойств поверхности дисперсных минеральных материалов и состава битума на их взаимодействие // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. Спец. выпуск: материалы Междунар. конгр. «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии». 2003. № 5. 440 с.

17. Опанасенко О. Н., Крутько Н. П., Лукша О. В., Жигалова О. Л. Регулирование межфазных процессов поверхностно-активными веществами и их композициями при разработке технологий нефтеотдачи // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2019. Т. 55, № 3. С. 352–358. DOI: 10.29235/1561-8331-2019-55-3-352-358

18. Бармаков Р. Д., Вольфсон С. И., Новокшионов В. В. Влияние компонентов, входящих в состав термоэластопласта, на адгезионные свойства // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23, № 3. С. 33–35.

19. Ярцев В. П., Мамонтов С. А., Сучков К. О., Сучкова И. Г. Опыт модификации битумного вяжущего кожевенными отходами // Строительные материалы и изделия. Эксперт: теория и практика. 2023. № 1 (20). С. 163–166.

20. Иванов С. А. Асфальтобетон на битумах, модифицированный резиновой крошкой при двухстадийном технологическом процессе: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Улан-Удэ, 2019. 119 с.

polymer composites]. Tambov, FGBOU VPO TGTU Publ., 2014, 80 p.

2. Muruzina E. V. *Bitum-krovel'nye kompozitsii krovel'nogo naznacheniya. Avtoreferat dis. iss. kand. tekhn. nauk* [Bitumen-roofing composites of roofing purpose. Author's thesis of PhD in Sci. Tech. diss.]. Kazan, 2000, 19 p.

3. Rozental' D. A., Tabolina L. S., Fedoseeva V. A. *Modifikatsiya svoystv bitumov polimernymi dobavkami* [Modification of bitumen properties with polymeric additives]. Moscow, TsNIIT Eneftekhim Publ., 1988.

4. Tarasov R. V., Makarova L. V., Kadomtseva A. A. *Modifikatsiya bitumov polimerami* [Modification of bitumens with polymers]. *Sovremennye nauchnye issledovaniya i innovatsii – Modern scientific studies and innovations*, 2014, Pt. 1. Available at: <https://web.snauka.ru/issues/2014/05/34687> (accessed: 27.08.2023).

5. Gureev A. A., Chernysheva E. A., Konovalov A. A., Kozhevnikova Yu. V. *Proizvodstvo neftyanykh bitumov* [Production of oil bitumen]. Moscow, Neft' i gaz Publ., 2007, 102 p.

6. Grudnikov I. B. *Proizvodstvo neftyanykh bitumov* [Production of oil bitumen]. Moscow, Khimiya Publ., 1983, 192 p.

7. Korchagina O. A., Kiseleva O. A. *Organicheskie vyazhushchie i materialy na ikh osnove* [Organic binders and materials on their basis]. Tambov, FGBOU VPO TGTU Publ., 2004.

8. Pokonova Yu. V. *Neftyanye bitумы* [Petroleum bitumens]. St. Petersburg, Sintez Publ., 2005, 154 p.

9. Slobodkina K. N., Rudakov A. A., Makarov T. V., Vol'fson S. I. *Maslobenzostoykie germetiziruyushchie kompozitsii na osnove butadien-nitril'nogo kauchuka i tiokola* [Oil and gasoline resistant sealing compositions on the basis of butadiene-nitrile rubber and thiokol]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii – Adhesives. Sealants. Technologies*, 2015, no. 5, pp. 12–14.

10. Akhmedgoraeva A. R., et al. *Vliyanie adgezionnykh dobavok na svoystva termoplavkikhgermetikov na osnove butadien-nitril'nogo kauchuka* [Influence of adhesion additives on the properties of thermofusion sealants based on butadiene-nitrile rubber]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta – Bulletin of Technological University*, 2021, vol. 24, no. 10, pp. 36–38.

11. Murafa A. V., Makarov D. B., Ayupov D. A. *Tekhnologiya gidroizolyatsionnykh materialov.Kazan'* [Technology of waterproofing materials]. Kazanskiy gosudarstvenniy arkhitekturno-stroitel'niy universitet (KazGASU) Publ., 2015, 48 p.

12. Tarasov R. V., Makarova L. V., Kadomtseva A. A. *Modifikatsiya bitumov polimerami* [Modification of bitumen with polymers]. *Sovremennye nauchnye issledovaniya i innovatsii – Modern scientific research and*

References

1. Yartsev V. P., Erofeev A. V. *Fkspluatatsionnye svoystva i dolgovechnost' bitumno-polimernykh kompozitov* [Operational properties and durability of bitumen-

innovations, 2014, no. 5, Pt. 1. Available at: <https://web.snauka.ru/issues/2014/05/34687> (accessed: 31.07.2023).

13. Biglova R. Z., Nasretdinova R. N. *Otsenka adgezionnykh i kogezionnykh svoystv dorozhnykh bitumov, modifitsirovannykh butadienstirol'nyim kauchukom* [Estimation of adhesion and cohesion properties of road bitumen modified with butadiene styrene rubber]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta – Bulletin of Bashkirsk University*, 2018, vol. 23, no. 3, pp. 734–738.

14. Lyapin A. Yu. *Bitumno-polimernye materialy dlya dorozhnogo i grazhdanskogo stroitel'stva*. Diss. kand. tekhn. nauk [Bituminous-polymer materials for road and civil construction. PhD in Sci. Tech. diss.]. Kazan, 2006, 176 p.

15. Ayupov D. A. *Stabilizatsiya bitumpolimernykh dispersiy poverkhnostno-aktivnymi veshchestvami* [Stabilization of bitumen-polymer dispersions by surface-active substances]. *Izvestiya KGASU – Bulletin of KGASU*, 2023, no. 2 (64), pp. 17–26.

16. Yadykina V. V. *O vliyaniy svoystv poverkhnosti dispersnykh mineral'nykh materialov i sostava bituma na ikh vzaimodeystvie* [Regarding the influence of surface properties of dispersed mineral materials and bitumen composition on their interaction]. *Vestnik BGTU im. V. G. Shukhova. Spets. vypusk: materialy Mezhdunar. kongr. «Sovremennye tekhnologii v promyshlennosti stroymaterialov i stroyindustrii» – Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov. Special issue: Proceedings of the International Congress “Modern technologies in the industry of building materials and building industry”*, 2003, no. 5, 440 p.

17. Opanasenko O. N., Krut'ko N. P., Luksha O. V., Zhigalova O. L. *Regulirovanie mezhfaznykh protsessov poverkhnostno-aktivnymi veshchestvami i ikh kompozitsiyami pri razrabotke tekhnologiy nefteotdachi* [Regulation of inter-phase processes by surfactants and their compositions in the development of oil recovery technologies]. *Izvestiya Natsional'noy akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk – Bulletin of National Academy of Sciences of Belarus. Series of chemical sciences*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 352–358. DOI 10.29235/1561-8331-2019-55-3-352-358.

18. Barmakov R. D., Vol'fon S. I., Novokshonov V. V. *Vliyanie komponentov, vkhodyashchikh v sostav termoelastoplasta, na adgezionnye svoystva* [Influence of components included in thermoplastic elastoplast on adhesion properties]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta – Bulletin of Technological University*, 2020, vol. 23, no. 3, pp. 33–35.

19. Yartsev V. P., Mamontov S. A., Suchkov K. O., Suchkova I. G. *Opyt modifikatsii bitumnogo vyazhushchego kozhevennymi otkhodami* [Experience of modification of bituminous binder by tannery wastes]. *Stroitel'nye materialy i izdeliya. Ekspert: teoriya i praktika – Building materials and products. Expert: Theory and Practice*, 2023, no. 1 (20), pp. 163–166.

20. Ivanov S. A. *Asfal'tobeton na bitumakh, modifitsirovanniy rezinovoy kroshkoy pri dvukhstadiynom tekhnologicheskoy protsesse*. Diss. kand. tekhn. nauk [Asphalt concrete on bitumen modified by rubber crumb at two-stage technological process. PhD in Sci. Tech. diss.]. Ulan-Ude, 2019, 119 p.