

0718856-1

На правах рукописи

МУРУЗИНА ЕЛЕНА ВАСИЛЬЕВНА

**БИТУМ-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ  
КРОВЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань 2000

Диссертация выполнена на кафедре технологии строительных материалов, изделий и конструкций Казанской государственной архитектурно-строительной академии

Научные руководители: - доктор технических наук, профессор,  
Заслуженный деятель науки РФ и РТ  
В.Г. Хозин

- кандидат технических наук, доцент  
А.В. Мурафа

Научный консультант - кандидат технических наук  
Ю.Н.Хакимуллин

Официальные оппоненты: - член-корр. РААСН,  
доктор технических наук, профессор,  
Р.З. Рахимов

- кандидат химических наук, доцент  
Л.Ю.Губайдуллин

Ведущая организация: - ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»  
Завод «Изофлекс»

Защита состоится 25 декабря 2000г. в 14ч. на заседании диссертационного совета К 064.77.01. в ауд. Б-122 Казанской государственной архитектурно-строительной академии по адресу:  
420043, г.Казань, ул. Зеленая, д.1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанской государственной архитектурно-строительной академии.

Автореферат разослан 24 ноября 2000г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА

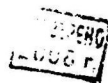
КФУ



0000947824

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук, доцент

 А.М.Сулейманов



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Нефтяные битумы – самый крупнотоннажный продукт нефтехимии – широко используются в строительстве, оставаясь главным компонентом гидроизоляционных и кровельных материалов.

Однако растущие требования к эксплуатационным свойствам и долговечности материалов на основе битумов, вызывают необходимость в их модифицировании. Основные недостатки битумов – интенсивное атмосферное старение и узкий температурный интервал деформативности обусловлены его химической природой и особенностями дисперсной структуры.

Как показано в работах Колбановской, Руденской, Гохмана, Розенталя, Печеного и др. наиболее перспективным направлением в модификации битумов является использование полимеров. Наибольшее распространение для этих целей получили термоэластопласты, в частности, стирол-бутадиен-стирольные (СБС). Эти блоксополимеры обладают свойствами вулканизованных каучуков при эксплуатации и высокой технологичностью при переработке, как все термопласты. Термоэластопласты придают битуму не только повышенную эластичность, но и расширяют температурный интервал работоспособности, что чрезвычайно важно для эксплуатации битуминозных кровельных покрытий. Однако промышленное производство синтетических ТЭПов, довольно ограничено, и как модификаторы битумов они не лишены недостатков – битум-полимерные кровельные материалы на их основе не обладают высокой долговечностью. Гораздо более привлекательны по широте варьирования химическим составом и свойствами - смесевые ТЭПы, представляющие собой высокодисперсные механические смеси одного из промышленных термопластов с одним или двумя типами эластомеров. Этот относительно новый класс полимеров для модификации битумов пока не использовался и сведений об этом в литературе не встречается.

**Целью настоящей работы** явилась модификация нефтяных битумов смесевыми термоэластопластами, исследование структуры и свойств, модифицированных составов и разработка кровельных материалов на их основе с улучшенным комплексом эксплуатационно-технических свойств, в т.ч. с повышенной долговечностью.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

- исследование совместимости битумов со смесевыми ТЭПами разного состава;
- структурно-реологические и релаксационные исследования модифицированных систем для выявления механизма действия добавок ТЭП;
- изучение основных технических свойств битум-полимерных композиций и оптимизация их рецептур;
- изучение стойкости разработанных кровельных материалов к действию различных климатических факторов и сравнение с известными;

- разработка технологии получения кровельных рулонных материалов на основе новых битум-полимерных композиций.

#### **Научная новизна работы**

- установлены температурно-временные зависимости растворимости смесевых ТЭПов и обнаружено, что она выше, чем растворимость его двух компонентов (СКИ и ПЭВД), что связано с ускоряющим влиянием термопласта (ПЭВД) в интервале температур его плавления;

- впервые исследованы релаксационные и реологические свойства битумов, модифицированных смесевым ТЭПом и отдельными его компонентами (СКЭПТ, СКИ, ПЭВД). Установлено, что все модификаторы до определенных (разных) концентраций затормаживают релаксационные процессы и увеличивают вязкость, что связано, в основном, с адсорбцией мальтеновой фракции макромолекулами полимеров;

- методами оптической микроскопии, ЯМР, термомеханики выявлен характер распределения полимера в битуме при 20 °С. Установлено, что с ростом концентрации ТЭПа от 5 до 20% дискретные сферические включения превращаются в растворенную, а затем (при 15% и больше) в непрерывную сетчатую структуру, пронизывающую битумную матрицу;

- установлено, что добавки смесевых ТЭПов увеличивают стойкость нефтяных битумов к атмосферному, термо- и радиационному старению в большей степени, чем дивинилстирольный ТЭП.

#### **Практическая значимость работы**

- разработаны смесевые ТЭПы, предназначенные для модификации низковязких битумов и рекомендации по их применению;

- разработаны битум-полимерные вяжущие и технология их получения, реализованная при производстве нового битум-полимерного кровельного рулонного материала «Бистерол» (ТУ 5774-007-02069622-99).

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации были доложены на IX Международной конференции молодых ученых “Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений” (Казань, 1998), на Международной конференции “Долговечность строительных материалов и конструкций” (Волгоград, 1998), на Международной конференции “Химия и экология композиционных материалов на основе битумных эмульсий и модифицированных битумов” (Минск, 1999), на V Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов “Нефтехимия - 99” (Нижнекамск, 1999), на VII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2000» (Пермь, 2000), на ежегодных республиканских научных конференциях КазГАСА (Казань, 1998-2000 гг.).

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 11 работах, в том числе в 4 статьях. На битум-полимерные композиции, модифицированные термоэластопластиками, подана заявка на получение патента.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА  
им. И. И. Лебедецкого  
Казанского гос. университета

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 224 наименований, а также приложений, изложена на 199 страницах машинописного текста, включая 31 таблиц, 69 рисунков.

Автор выражает глубокую благодарность д.т.н., проф. С.И. Вольфсону и к.т.н. В.И.Кимельблату за помощь при проведении экспериментальных исследований и участие в обсуждении их результатов.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**В первой главе** дается аналитический обзор литературы, посвященный современным битум-полимерным кровельным материалам, нашедшим наибольшее развитие, известным способам модификации битумов, структурным предпосылкам наиболее эффективного из этих способов – совмещению с полимерами и оценке долговечности таких кровельных материалов. Показано, что основная цель модификации битумов – расширение температурного деформационного интервала, придание битуму эластических свойств и стабильности во времени, создающих условия для повышения долговечности битумных материалов – может быть достигнута при условии хорошей совместимости полимеров с битумами, т.е. растворимости. Безусловную роль в этом играет, с учетом термодинамического сродства, групповой состав битума, соотношение смол и масел в его дисперсионной среде. Наиболее эффективными модификаторами битумов среди всех полимеров общепризнаны синтетические термоэластопласты, а именно дивинил-стирольные. Рассмотрен вопрос влияния полимеров на стойкость битумных композиций под воздействием радиационно-озонного, термического и атмосферного старения.

**Рабочая гипотеза.** Эффективным типом полимерных модификаторов битума могут служить смесевые термоэластопласты (ТЭП), получаемые путем интенсивного совместного диспергирования полиэтилена (или другого термопласта) с малоненасыщенными полярными эластомерами. С одной стороны, это должно обеспечить хорошую совместимость с битумом при переработке (150-180 °С) и теплостойкость полученной битум-полимерной композиции (БПК), а с другой стороны – эластичность, низкую температуру хрупкости и повышенную стойкость к атмосферному старению. В целом, композиции битума со смесевым ТЭПми должны обладать повышенной эксплуатационной долговечностью.

**Во второй главе** описываются характеристики исследуемых битумов (БН-70/30, БНК-40/180), смесевых термоэластопластов (ТЭП-1 и ТЭП-2) и их компонентов (СКЭПТ-40, СКИ-3, ПЭВД-10803-020).

Для исследования структуры и свойств битум-полимерных композиций использовались методы оптической микроскопии, релаксации напряжения

сдвига, реологический, ЯМР, термомеханический, стандартные методы испытаний битумов.

Для оценки влияния различных факторов на старение кровельных материалов их образцы испытывались в естественных климатических условиях (2 года), радиационно-озонного и термического (в термощкафу) старения. Оценку старения проводили визуально и по стандартным показателям, потере массы рулонных кровельных материалов после определенных периодов экспозиции. При этом для сравнения испытывались известные промышленные рулонные материалы: битум-полимерные и полимерные.

**Экспериментальная часть** включает обсуждение полученных результатов исследований, содержащихся в гл.3, 4, 5.

### **Влияние добавок термоэластопластов на структуру и свойства битумов. Разработка оптимальных составов битум-полимерных композиций** (глава 3)

Максимальный модифицирующий эффект от использования полимеров в битуме, в первую очередь, достигается при условии их совместимости и растворимости.

В этой связи, необходимо было, прежде всего, изучить совместимость ТЭПа и его компонентов с битумом и влияние их на его структуру и свойства.

Основными предпосылками получения для выбора полимерных компонентов смесевых эффективных модификаторов битума, явились следующие: СКЭПТ обладает хорошей эластичностью, морозостойкостью, стойкостью к УФ-облучению и озону, ПЭВД – стойкостью к УФ-облучению и озону, теплостойкостью, хотя он недостаточно морозостоек. К тому же компоненты ТЭПов относятся к малополярным полимерам, что предполагает их хорошую совместимость с маловязкими битумами (БНК-40/180).

Предварительная оценка ТЭПов разного состава, привела к использованию комбинации ПЭВД со СКЭПТ в соотношении 1:2 (ТЭП-1), а частичная замена СКЭПТ на изопреновый каучук СКИ-3 (ТЭП-2) как было установлено, позволила повысить адгезионную прочность к армирующей основе и минеральным наполнителям.

О потенциальной совместимости можно судить по параметру растворимости. При близких значениях этого параметра, зависящего от химического строения компонентов, можно ожидать взаимной растворимости (если не учитывать энтропийного фактора, зависящего от молекулярной массы и степени разветвленности макромолекул полимера).

Вначале определялось время образования однородного раствора ТЭПа в органических углеводородных растворителях с разными значениями  $\delta$ . Из

рис. 1 видно, что полученные зависимости имеют выраженный минимум при  $\delta=16,5$  (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup> как для ТЭП-1, так и ТЭП-2.

Расчет параметров растворимости модификаторов показал близкие к экспериментально полученным, значения: для ТЭП-1  $\delta=16,52$  (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>, для ТЭП-2  $\delta=16,66$  (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>. Полученные данные позволяют прогнозировать хорошую растворимость ТЭП-1 и ТЭП-2 в насыщенных и ароматических мальтенах битума.

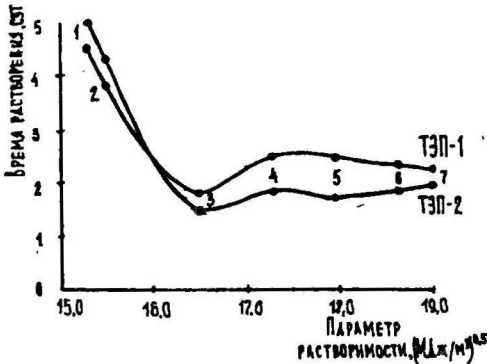


Рис. 1 Зависимость времени растворения термоэластопластов от вида растворителя

- 1-гептан; 2-этиловый эфир;
- 3-скипидар;
- 4-четырёххлористый углерод;
- 5-метаксилол; 6-бензол;
- 7-хлороформ.

Определялась растворимость ТЭПа и его отдельных компонентов, взятых из расчета 10%, в растворителе близком по параметру растворимости к мальтеновой фракции. На рис. 2, показана температурная зависимость времени растворения этой концентрации полимеров в толуоле. Наилучшей растворимостью обладает СКЭПТ, затем ТЭП-2 и СКИ. ПЭВД способен растворяться только при температуре 95 °С и выше, причем скорость его растворения ниже, чем у остальных модификаторов. Однако его присутствие в ТЭП-2, облегчает растворение последнего.

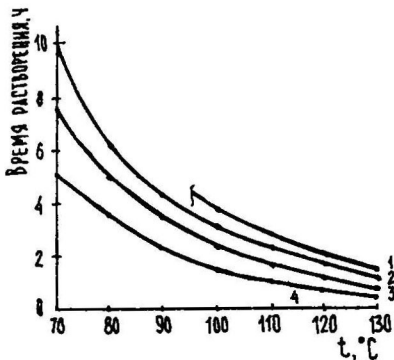


Рис. 2 Зависимость времени растворения 10% добавок полимеров в толуоле от температуры

- 1-ПЭВД; 2-СКИ; 3-ТЭП-2;
- 4-СКЭПТ.

Предполагается, что ТЭП является механической смесью, однако при его растворении не происходит расслаивания, что указывает на синергический эффект, по-видимому связанный с взаимным влиянием компонентов на границе их раздела в высокодисперсной композиции.

Совместимость ТЭПов с битумом изучалась как на модельных системах, так и в битуме методом оптической микроскопии, в результате чего было установлено, что полная растворимость ТЭПа и отдельных компонентов в толуоле при 20 °С происходит при их содержании около 2,5%.

Оценка растворимости ТЭПа и его компонентов в битуме показала, что основное влияние на скорость растворения ТЭПа при температуре получения БПК (160-180 °С) оказывает ПЭВД. Учитывая, что ПЭВД повышает и температуру размягчения, присутствие его в составе ТЭПа, необходимо.

Следует отметить, что битум, модифицированный полимерами, начинает приобретать их свойства и, как было отмечено рядом исследователей, стандартные методы испытаний битума не позволяют в полной мере оценить это.

С целью оценки структуры модифицированного битума и его стабильности в реальных условиях изучалась релаксация напряжения сдвига. Температура приведения (70 °С) соответствует средней июльской условной температуре на поверхности кровельного материала.

Релаксационные исследования проводились на вискозиметре типа «Reotest» в интервале температур 30-120 °С по методике, разработанной Кимельблатом (КазГТУ). По полученным данным рассчитывались значения напряжения сдвига ( $\delta$ ), характерные времена релаксации, дающие количественную оценку наиболее быстрых ( $T_N$ ) и медленных ( $T_w$ ) релаксационных процессов, а также энергии активации ( $U_a$ ) и объемов кинетических единиц ( $W$ ) (табл.1). Строились спектры времен релаксации (рис.3).

Скорость релаксации напряжения в расплаве битума БНК-40/180 достаточно велика, что обусловлено сравнительно большой долей мальтенов в нем. Более вязкий битум БН-70/30 релаксирует значительно медленнее.

Влияние полимерных добавок в битуме БНК-40/180 имеет и общий характер и индивидуальные особенности. Первый проявляется в росте напряжения сдвига  $\delta$  (значит и вязкости), энергии активации  $U_a$ , характерных времен релаксации  $T_N$  и  $T_w$ . Однако, если введение ТЭП-2 и СКЭПТ монотонно увеличивает эти параметры, то в случае с СКИ и ПЭВД они достигают экстремумов при 5% и 10%, а далее “возвращаются” к исходным значениям.

Судя по величине  $\delta$  (табл. 1), добавки ТЭПа значительно увеличивают вязкость композиций, что свидетельствует о структурировании всей системы. Введение каждой последующих 5% ТЭП приводит к смещению спектров времен релаксации напряжения, при этом примерно на порядок замедляет релаксацию напряжения в композициях (рис. 3).



Таблица 1

Характеристики релаксационных процессов в исследованных композициях

Композиция	Начальное напряжение сдвига, $\delta$ кПа	$T_N$ , мин.	$T_w$ , мин.	$U_a$ , кДж/моль	$W$ , мкм <sup>3</sup>
БНК-40/180	0.29	0.0645	0.2864	54	$4 \times 10^{-4}$
БН-70/30	13.00	2.564	21.55	80	$1.2 \times 10^{-8}$
БНК-40/180+5%ТЭП-2	2.05	0.2197	0.6198	54	$3 \times 10^{-4}$
БНК-40/180+10%ТЭП-2	5.20	0.4562	1.1905	65	$3,1 \times 10^{-6}$
БНК-40/180+15%ТЭП-2	10.60	1.058	3.7442	83	$2.2 \times 10^{-9}$
БНК-40Л80+ 5%ПЭВД	1.99	0.1936	0.6431	74	$5.1 \times 10^{-7}$
БНК-40/180+10%ПЭВД	4.02	0.3071	1.2076	107	$1.2 \times 10^{-11}$
БНК-40/180+15%ПЭВД	1.70	0.3902	11.340	17	$1.3 \times 10^{+3}$
БНК-40/180+ 5%СКЭПТ	2.23	0.21065	0.9262	57	$9.7 \times 10^{-4}$
БНК-40/180+10%СКЭПТ	4.28	0.2802	1.0634	59	$4.3 \times 10^{-5}$
БНК-40/180+15%СКЭПТ	7.10	0.8160	3.0070	71	$3.8 \times 10^{-7}$
БНК-40/180+ 5%СКИ	6.10	0.1242	0.5416	77	$1.5 \times 10^{-8}$
БНК-40/180+10%СКИ	2.50	0.1668	1.222	42	$3.4 \times 10^{-2}$
БНК-40/180+15%СКИ	0.147	0.1317	0.3967	35	1.2

Исходя из данных табл.1 на релаксационные свойства битума при модифицировании полимерами наиболее сильное влияние оказывает ПЭВД и СКИ.

Весьма существенные различия релаксационных процессов, протекающих в битуме, модифицированных отдельными компонентами ТЭП, логично объяснить селективностью адсорбции масел и смол мальтеновой фракции с изменением стабильности коагуляционной структуры с дисперсной фазой из асфальтенов. Второй важнейший фактор – кристалличность ПЭВД, не препятствует переработке модифицированных вяжущих, которая происходит выше температуры плавления ПЭВД, а при расчетной температуре эксплуатации он кристаллизуется (частично) и вызывает армирующий эффект.

О структурных изменениях при модификации битума можно судить по результатам реологических исследований (рис.4).

Они проводились на ротационном визкозиметре «Reotest» в диапазоне температур 60-100 °С.

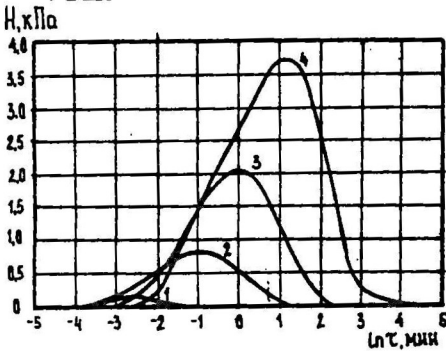


Рис.3 Спектры времен релаксации напряжения сдвига битума БНК-40/180, модифицированного ТЭП-2

1 - БНК-40/180; 2 - БНК-40/180 + 5%ТЭП-2; 3 - БНК-40/180 + 10%ТЭП-2; 4 - БНК-40/180 + 15%ТЭП-2.

При модификации битума БНК-40/180 ТЭП-2 характер кривых течения значительно меняется: область наименьшей ньютоновской вязкости не проявляется и значительно расширяется область неньютоновского течения, что говорит о процессах структурирования. С увеличением количества добавки ТЭП до 10-15% вязкость битумных систем растет (рис.4), за счет чего течение модифицированных битумов реализуется при более высоких температурах, причем при температурах переработки (160-190 °С) значения условной вязкости незначительны и, практически, не зависят от содержания полимера в битуме.

Критическая скорость сдвига  $\dot{\gamma}_{\text{крит}}$  с повышением температуры сдвигается в область меньших значений. Это связано с облегчением процесса разрушения коагуляционной структуры битума.

Модификация битума ТЭП приводит к расширению области течения, причем в тем большей степени, чем выше содержание ТЭП-2 в битуме. Это свидетельствует об образовании коагуляционной структуры в системе «битум-полимер» с более широким набором релаксирующих элементов, и подтверждается данными по спектрам времен релаксации напряжения сдвига. Как видно, наблюдается расширение спектров и сдвиг положения максимума спектра в область больших времен (рис.3).

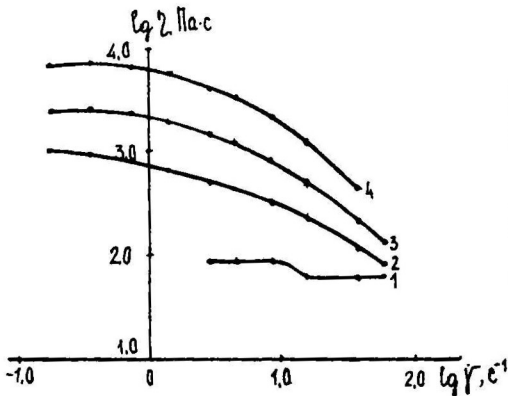


Рис.4 Кривые течения битума БНК-40/180, модифицированного ТЭП-2 при  $t=90^\circ\text{C}$

1-БНК-40/180; 2-БНК-40/180+5% ТЭП-2; 3- БНК-40/180+10%ТЭП-2; 4- БНК-40/180+15%ТЭП-2.

Таким образом, несмотря на повышение вязкости модифицированных битумов, переработку подобных систем можно вести в более широком диапазоне скоростей.

Измерения на ЯМР-спектрометре времен спин-спиновой релаксации  $T_2$  дает возможность экспериментально изучить интенсивность и характер молекулярного движения в исследуемых составах. Было изучено влияние ТЭП (от 5 до 20%) в битуме и температуры (20, 80-140 °С) на времена спин-спиновой релаксации  $T_2$  и населенность  $P_a$ .

Установлено, что добавка ТЭП-2 приводит к увеличению как наиболее подвижной  $T_{2a}$ , так и жесткой фаз  $T_{2b}$ . В интервале температур от 80 до 100 °С наблюдается интенсивный рост  $T_{2a}$ , что связано, по-видимому, с переходом ПЭВД из кристаллического состояния в вязкотекучее. Населенность  $P_a$  подвижных элементов модифицированной системы увеличивается. При температурах 120-140 °С населенность подвижной фазы стабилизируется, что, по-видимому, связано с максимальным растворением полимера в битуме.

Оценка влияния разных концентраций ТЭП-2 в битуме представляет особый интерес (рис.5). Как видно, зависимость  $T_{2a}$  от содержания ТЭП-2 в битуме при  $t=100$  °С носит экстремальный характер, достигая максимума при 10% ТЭП-2. Увеличение  $T_{2a}$ , по-видимому, связано с адсорбцией молекул вязких смол на макромолекулах полимера и увеличением доли (и роли) легкоподвижных масел мальтеновой фракции. При введении ТЭП-2 более 10%  $T_{2a}$  снижается, что объясняется структурированием мальтеновой дисперсионной среды макромолекулами полимера и образованием непрерывной сетки.

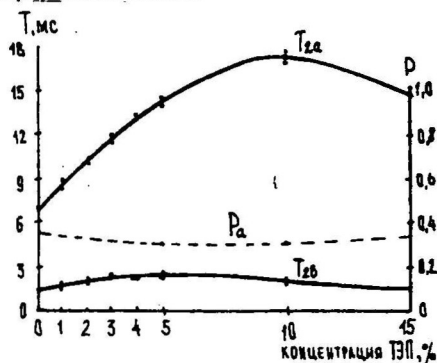


Рис. 5 Зависимости времен спин-спиновой релаксации  $T_2$  и населенности  $P_a$  от концентрации ТЭП-2 в битуме при  $t=100$  °С

Этим предположениям соответствуют данные оптической микроскопии (в проходящем свете на тонких пленках между покровным и предметным стеклами). Предварительные исследования показали, что истинные растворы полимера образуются при его концентрации около 2,5%, увеличение их содержания в битуме (до 5%) приводит к появлению отдельных глобулярных

содержания в битуме (до 5%) приводит к появлению отдельных глобулярных частиц, представляющих, очевидно, набухшие в маслах глобулы полимера. Эти глобулы сливаются, превращаясь в начале в разветвленную, а затем в трехмерную непрерывную структуру – сетку, пронизывающую битумную матрицу.

Модифицирующий эффект проявляется и при оценке свойств стандартными методами испытаний битума. Для сравнения, наряду с новыми термоэластопластиками (ТЭП-1 и ТЭП-2), использовался широко применяемый термоэластопласт ДСТ-30 АР.

Введение в битум термоэластопластов приводит к существенному повышению температуры размягчения обоих типов битумов БНК-40/180 и БН-70/30 (рис.6). Наиболее сильно с 41 °С до 97 °С  $T_p$  кровельного битума повышается при модификации его ТЭП-2. Скачок  $T_p$  для всех модифицированных составов в интервале от 10 до 15% независимо от типа битума и природы ТЭПов можно связать с началом формирования сквозной полимерной структуры. Разница в поведении композиций, модифицированных ТЭПами и ДСТ, объясняется тем, что ДСТ в силу своей полярности, лучше растворяется в битуме БН-70/30. ТЭПы проявляют свои модифицирующие свойства при концентрациях до 20%, что можно объяснить их лучшей растворимостью в низковязких битумах, чем ДСТ. Эффект модификации битума ТЭП подтверждается данными других физико-механических показателей ( $T_{xp}$ , пенетрации, дуктильности, эластичности и др.) (табл.2).

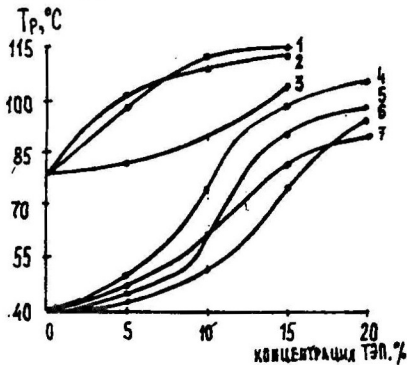


Рис. 6 Зависимости температуры размягчения БПК, модифицированных термоэластопластиками 1 – БН-70/30+ТЭП-2; 2 - БН-70/30+ДСТ; 3 - БН-70/30+ТЭП-1; 4 - БНК-40/180+отд.сост. ТЭП-2; 5 - БНК-40/180+ТЭП-2; 6 - БНК-40/180+ТЭП-1; 7 - БНК-40/180+ДСТ.

Битумные системы, модифицированные ТЭПами, несколько уступают по дуктильности, эластичности, композициям модифицированным ДСТ, ввиду большей исходной эластичности ДСТ, по сравнению с ТЭП (табл.2), но превосходят их по водостойкости.

Таким образом, можно заключить, что модифицирующий эффект от использования ТЭПа проявляется сильнее, чем с ДСТ, особенно при более высоких концентрациях.

Таблица 2

**Состав и основные свойства битум-полимерных композиций,  
модифицированных термоэластопластами**

Состав	Интервал пластичности, °С	Дуктиль- ность, см	Эластич- ность, %	Водопог- лощение, %	Пенетрация х 0,1 мм	
					25 °С	0 °С
БН-70/30	95,9	5,0	40,0	0,55	28	16,2
БН-70/30+10%ТЭП-2	129,5	0,8	96,0	0,45	14	6
БН-70/30+15%ТЭП-2	136,4	0,5	98,0	0,28	12	5
БН-70/30+10%ДСТ	132,2	2,1	92,0	0,36	14	6
БН-70/30+15%ДСТ	139,0	1,8	100,0	0,29	16	7
БНК-40/180	58,7	110,0	0	0,58	138	64
БНК-40/180+10%ТЭП-2	88,5	13,5	30,0	0,37	60	30
БНК-40/180+15%ТЭП-2	123,5	7,0	38,5	0,26	32	22
БНК-40/180+10%ДСТ	88,3	43,0	43,0	0,34	70	28
БНК-40/180+15%ДСТ	115,2	24,5	58,0	0,30	72	31

Для установления взаимосвязи состава ТЭПа со свойствами и выбора оптимального состава, была проведена оптимизация соотношения эластомеров и термопласта в ТЭПе. Для этих целей использовались симплекс-решетчатые планы Шеффе. В качестве параметров оптимизации приняты:  $Y_1$  - температура размягчения битум-полимерных систем, °С;  $Y_2$  - пенетрация при 25 °С х 0,1 мм;  $Y_3$  - пенетрация при 0 °С х 0,1 мм;  $Y_4$  - гибкость вокруг бруса  $r=25$  мм (морозостойкость), °С.

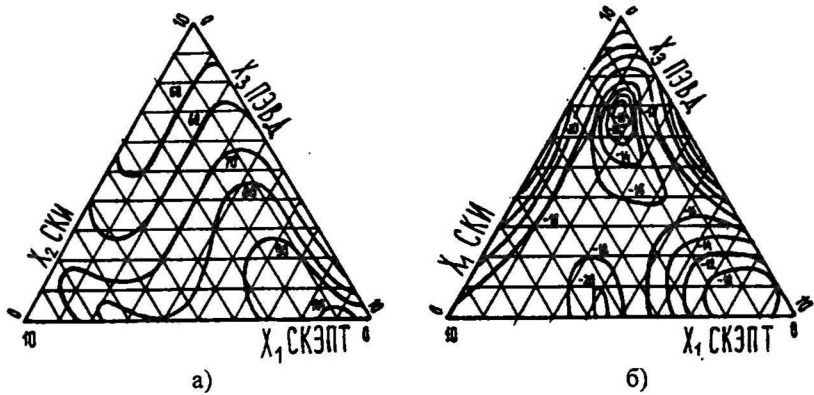
По результатам реализации планов были рассчитаны уравнения регрессии и построены линии равных значений функции отклика, свидетельствующие о значительных изменениях структуры БПК при изменении состава ТЭПа.

На рис.7а-б показаны изменения температуры размягчения и морозостойкости битум-полимерных систем в зависимости от содержания отдельных компонентов ТЭПа и области их максимальной эффективности, а также их уравнения регрессии.

Из рис.7а, видно, что на температуру размягчения ( $T_p$ ) композиций, значительное влияние оказывает ПЭВД.

Введение же в композицию СКЭПТ при одновременном содержании ПЭВД приводит, наоборот, к некоторому снижению  $T_p$ .

На рис.7б показана зависимость морозостойкости БПВ, модифицированных отдельными компонентами ТЭПа и области их максимальной эффективности. Наибольшее влияние на низкотемпературные свойства модифицированных систем оказывают эластомеры, и при их суммарном содержании  $T_{xp}$  может достигать  $-24$  °С. При увеличении содержания ПЭВД в битуме от 0 до 10%, морозостойкость БПК снижается с ( $-27$  °С) до ( $-13$  °С).



$$Y_1 = 62X_1 + 51X_2 + 97X_3 + 6X_1X_2 + 2X_1X_3 - 44X_2X_3 + 13,33X_1X_2(X_1 - X_2) + 34,66X_1X_3(X_1 - X_3) + 69,33X_2X_3(X_2 - X_3) + 29,33X_1X_2(X_1 - X_2)^2 + 205,33X_1X_3(X_1 - X_3)^2 - 101,33X_2X_3(X_2 - X_3)^2 - 1104X_1^2X_2X_3 - 125,33X_1X_2^2X_3 + 1858,66X_1X_2X_3^2;$$

$$Y_4 = 22X_1 + 27X_2 + 13X_3 - 2X_1X_2 + 2X_1X_3 + 20X_2X_3 + 24X_1X_2(X_1 - X_2) + 13,33X_1X_3(X_1 - X_3) + 5,33X_2X_3(X_2 - X_3) + 72X_1X_2(X_1 - X_2)^2 + 93,33X_1X_3(X_1 - X_3)^2 - 101,33X_2X_3(X_2 - X_3)^2 + 90,66X_1^2X_2X_3 - 637,33X_1X_2^2X_3 + 40X_1X_2X_3^2.$$

Рис. 7 Линии равных значений и уравнения регрессии температуры размягчения и морозостойкости БПК

Полученные результаты показывают, что наибольший эффект при модификации битума вносит ПЭВД, особенно при концентрации более 5%. Однако, ввиду низкой морозостойкости содержание ПЭВД в БПК должно составлять 3...6%. Для придания кровельному материалу стойкости к климатическим воздействиям, а также хорошей морозо- и теплостойкости, количество СКЭПТ должно составлять 1,5...7%. СКИ повышает адгезию БПК к стеклоткани. Содержание СКИ в композиции возможно до 3%. В результате проведенных исследований был выбран оптимальный состав ТЭПа: СКЭПТ-25%, СКИ-25% и ПЭВД-50%.

#### Изучение эксплуатационной долговечности кровельных материалов (глава 4)

Условия эксплуатации кровельных материалов диктуют необходимость их испытаний под действием атмосферных факторов. Исследовали стойкость различных рулонных кровельных материалов в условиях естественного, термического и радиационно-озонного старения.

Было установлено, что битумные материалы достаточно стойки к радиационно-озонному старению, но менее стойки в условиях термического

и атмосферного старения, что, вероятно, связано с процессами дистилляции легкой мальтеновой фракции.

Поведение битум-полимерных материалов в процессе старения обусловлено, во многом природой и количеством полимерного модификатора в среде битума. По результатам радиационно-озонного и естественного старения материалов, модифицированных АПП и СБС, можно заключить, что наиболее долговечными являются материалы на битуме, модифицированном предельным атактическим полипропиленом.

Полимерные материалы в отличие от битуминозных, обладают повышенной стойкостью к климатическим воздействиям. Причем было установлено, что наиболее долговечными являются материалы на основе СКЭПТ, в силу высокой предельности полимерной цепи и эластичности при низких температурах. Как показано проведенными исследованиями, долговечность таких материалов в условиях Республики Татарстан составляет не менее 23 лет.

Оценка долговечности битумов, модифицированных смесевыми ТЭПами показала их более высокую устойчивость к различным видам старения, особенно к радиационно-озонному и атмосферному старению по сравнению с композициями, модифицированными ДСТ, и по долговечности они соответствуют составам с использованием АПП («Изопласт», завод-изготовитель «Изофлекс» г.Кириши).

### **Практическое применение разработанных составов** (глава 5)

Существующие способы получения битум-полимерных вяжущих на большинстве заводов-изготовителей кровельных материалов не приспособлены к быстрому и эффективному растворению полимеров в битуме. Для ускорения процесса растворения и гомогенизации полимера в битуме в традиционную схему получения кровельного материала включался качестве диспергатора – роторно-пульсационный аппарат (РПА). Это позволяет, благодаря кавитации и скоростному перемешиванию полимера в среде битума интенсифицировать процесс смешивания и улучшить качество получаемого вяжущего.

Технология получения модифицированного термоэластопластами битума (температура, время набухания и диспергирования, режимы приготовления) отработывалась на лабораторной установке с использованием диспергатора - РПА. В результате была определена принципиальная схема получения модифицированного битума.

В табл.3 приведены состав и свойства предлагаемых битум-полимерных вяжущих:

Таблица 3

Состав и основные свойства битум-полимерных вяжущих

Состав	Показатели					
	Т <sub>р</sub> , °С	Мороз- сть, °С R=25 мм	Пенетрация х 0,1 мм		Водопог- лощение, %	
			25 °С	0 °С	1 сут.	28 сут.
БНК-40/180	41	-3	138	64	0,12	0,69
80%БНК-40/180+5%ТЭП-2+ +15%наполнитель	69	-15	58	34	0,16	0,57
75%БНК-40/180+10%ТЭП-2+ +15%наполнитель	92	-18	32	21	0,18	0,43
70%БНК-40/180+15%ТЭП-2+ +15%наполнитель	103	-24	18	15	0,11	0,36

Полученная битум-полимерная композиция позволяет получать кровельный материал с требуемым по ГОСТ 30547-97 уровнем свойств.

Комплекс основных свойств полученного материала соответствует свойствам битум-полимерных кровельных материалов «Бикроэласт», «Изоэласт» и других передовых производителей АО «Завод «Изофлекс» (г.Кириши), «ТехноНиколь» и др. Вместе с тем, следует отметить, что полученное с использованием разработанного модификатора битум-полимерное вяжущее для кровельных материалов превосходит по долговечности аналогичные материалы, модифицированные ДСТ(СБС).

Итогом проведенных исследований явилась организация производства на ООО «Альтея» битум-полимерного рулонного кровельного материала «Бистерол» и разработка на него технических условий (ТУ 5774-007-02069622-99).

В 2000 г. было выпущено более 10000 м<sup>2</sup> рулонного материала «Бистерол» с использованием в качестве модификатора смесового ТЭП. В настоящее время этот материал применяется на строительных объектах г.Казани.

### **Выводы:**

1. Из анализа литературы сформулированы требования к составу и свойствам термоэластопластов, предназначенных для модификации нефтяных битумов низковязких марок. Впервые осуществлена модификация битумов БНК-40/180 и БН-70/30 смесевыми термоэластопластами, содержащими полиэтилен и СКЭПТ (ТЭП-1), полиэтилен ПЭВД+СКИ+СКЭПТ (ТЭП-2). Исследованы совместимость ТЭП с битумом, структура, релаксационные и реологические свойства композиций.



2. Выявлены температурно-временные и концентрационные зависимости растворимости ТЭПа и его компонентов (СКЭПТ, СКИ и ПЭВД) в битуме. Обнаружено их взаимное влияние на растворимость. Установлено, что модификация битума ТЭПом резко изменяет их реологическое поведение, увеличивая вязкость и расширяя интервал неньютоновского течения, что связано с изменением коагуляционной структуры битумно-полимерной композиции (БПК).
3. Впервые изучены релаксационные свойства битума, модифицированного ТЭП, по оригинальной методике релаксации напряжения сдвига в ротационном вискозиметре. Выявлены общие закономерности и индивидуальные особенности влияния ТЭП и его отдельных составляющих на релаксационные параметры систем, свидетельствующие о торможении релаксационных процессов при модификации.
4. Методами ЯМР и оптической микроскопии исследована молекулярная подвижность и структура БПК, содержащих разное количество модификатора ТЭП-2. Предположена схема превращения структуры БПК от дискретно-матричной (глобулярные частицы набухшего полимера в битумной среде) к непрерывной структурной сетке полимера, пронизывающей битумную матрицу. Показана корреляция реологических и релаксационных свойств БПК с моделью структуры.
5. Отработаны оптимальные режимы совмещения ТЭП с битумом (температура, время набухания и диспергирования) на лабораторной установке роторно-пульсационного типа. Предложена технологическая схема приготовления битум-полимерной композиции и разработан ее состав для применения в кровельных рулонных материалах.
6. Разработаны технические условия на новый рулонный кровельный материал «Бистерол» на стекловолокнутой основе с покрытием из разработанной битум-полимерной мастики - ТУ 5774-007-02069622-99, промышленное производство которого освоено в ООО «Альтея».
7. Исследована стойкость нового рулонного материала «Бистерол» к старению в условиях естественной атмосферы, радиационно-озонного воздействия и термического. Сравнение с результатами аналогичных испытаний известных кровельных материалов показало, что «Бистерол» отличается высокой стойкостью к старению, не уступая лучшим битум-полимерным материалам «Бикроэласт» и «Изопласт», содержащих в качестве модификаторов ДСТ и атактический полипропилен.

Результаты всех исследований свидетельствуют о высокой эффективности модификации нефтяных битумов смесевыми ТЭПами оптимального состава.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Хозин В.Г., Мурузина Е.В. Гидроизоляционные, кровельные материалы с использованием полимеров // Тез. докл. IX Межд. конф. молодых ученых "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений". Казань: КГТУ, 1998. С.182.

2. Хозин В.Г., Мурузина Е.В. К вопросу по прогнозированию долговечности мягких кровельных материалов // Матер. Межд. НТК "Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций". Волгоград: ВолГАСА, 1998. С. 80.

3. Сунгатова З.О., Мурузина Е.В., Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Хозин В.Г. Модификация нефтяных битумов полимерами // Тез. докл. II Межд. симп. "Нефтехимия-99". Нижнекамск, 1999. С.114-115.

4. Сунгатова З.О., Мурузина Е.В., Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Вольфсон С.И., Хозин В.Г. Термоэластопласты для модификации битумов // Матер. Межд. конф. "Химия и экология композиционных материалов на основе битумных эмульсий и модифицированных битумов". Минск, 1999. С.59.

5. Хакимуллин Ю.Н., Вольфсон С.И., Кимельблат В.И., Куркин А.И., Мурузина Е.В., Мурафа А.В., Хозин В.Г. Резиновые покрытия кровельного назначения на основе этилен-пропиленовых каучуков // Тез. докл. VI Рос. НПК резинщиков "Сырье и материалы для резиновой промыш-ти. От материалов - к изделиям". М., 1999. С.239.

6. Хакимуллин Ю.Н., Яруллин Р.С., Мурузина Е.В., Мурафа А.В., Сабуров В.Ю., Вольфсон С.И., Хозин В.Г. Старение кровельных материалов на основе малоненасыщенных эластомеров // Матер. Межд. конф. "Долговечность и защита конструкций от коррозии". М.: НИИЖБ, 1999. С.634-639.

7. Сунгатова З.О., Мурузина Е.В., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г. Исследование модификации битумов строительного назначения полимерами // Тез. докл. II Всерос. конф. молод. ученых. - Саратов: СарГУ, 1999. С. 202.

8. Y.Khakimullin, R. Yarullin, V.Saburov, S.Wolfson, E.Muruzina, A.Murafa, V.Khozin. Thermal and radioactive aging of application rubber and rubber-bitumen compositions // International Conference SDSMS - 99. Panevėžys, Lithuania. 1999. P.345-350.

9. Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Нагуманова Э.И., Мурузина Е.В., Хозин В.Г. Особенности реологии битум-полимерных систем // Сб. тез. докл. Второго Всерос. Кургинского симп. "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Черноголовка, 29-31 мая 2000 года. С.3-40.

10. Мурузина Е.В., Кимельблат В.И., Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Вольфсон С.И., Хозин В.Г. Исследование релаксационных и физико-

технических свойств битум-полимерных композиций // Сб. статей Межд. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Яльчик, 2000. С.72.

11.В.И.Кимельблат, А.В.Мурафа, Е.В.Мурузина, Ю.Н.Хакимуллин, С.И.Вольфсон, В.Г.Хозин. Исследование кинетики релаксации напряжений полимерных композиций // Тез. докл. VII Межд. конф. по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2000». Москва-Пермь-Черноголовка, 2000. С.138.

Соискатель  Е.В.Мурузина

Подписано в печать 22.11.00г.

Заказ № 526

Тираж 100 экз.

Печать RISO

Бумага тип № 1

Формат 60 84/16

Усл.-печ.л. 1,0

Учетн.-изд.л. 1,0

---

Печатно-множительный отдел КазГАСА

Лицензия № 03/380 от 16.10.95 г.

2-00