

Производство модификатора «ПФМ» для кровельных гидроизоляционных материалов различного назначения

Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф.,
Муллахметов Н.Р., Фаттахов Д.Ф., Галиев А.А., Идрисов М.Р.
Бадретдинов Р.Ш., Файзрахманов А.Т.

*Казанский государственный технологический университет, г. Казань
Научно-технологический центр «Природные битумы»*

В XXI веке на современном этапе развития стало общеизвестным, что любое взаимодействие между двумя телами происходит через некоторую пленку, изменяющую как силу, так и результат взаимодействия. Следовательно, решение многих задач, возникающих практически во всех отраслях промышленности, может быть сведено к применению пленкообразователя, обладающего заданными характеристиками. Одним из таких пленкообразователей является нефтяной битум.

Нефтяные битумы благодаря ряду ценных свойств нашли широкое применение в различных областях народного хозяйства, большие масштабы производства и низкая стоимость делают их незаменимыми при производстве мягкой кровли, в строительстве в целях гидроизоляции, сооружении автомобильных дорог, изготовлении мастик и др.

Традиционные материалы – нефтебитумы, вырабатываемые по действующим стандартам, уже не могут в полной мере удовлетворять повышенным требованиям строителей, специалистов в области создания долговечных кровель и других гидро- и изоляционных материалов. Тем не менее, битумы и сейчас являются наиболее доступным и сравнительно недорогим материалом, а области его применения достаточно широки и многообразны [1 Баннов, П.Г. Процессы переработки нефти-М.: Химия. – Т.2, 2001. –417с.]

В связи с этим создание современных вяжущих и гидроизоляционных материалов на битумной основе считается сейчас весьма актуальной задачей.

Вследствие атмосферных воздействия в процессе эксплуатации кровли, неизбежно происходит старение, то есть происходит процесс окисления битума в результате понижается пластичность, увеличивается хрупкость материала и приводит к необходимости замене старой кровли на новый.

Не менее актуальным является вопрос о применении *вторично используемого битума (ВИБ)* в создании на его основе технологий производства битумных материалов, который решает проблему не только в экологическом, но и в экономическом аспектах. Например, только в Москве за год образуется 25000-40000 тонн в год отходов кровельных материалов и переработка данных отходов с увеличением выпуска готового битума на 100 кг (в смену) позволяет значительно снизить материальные затраты и соответственно увеличить прибыль от продажи готового битума.

При решении данной задачи достигается технический результат,

закключающийся в возможности оптимизации безотходной, экологически чистой переработки битумосодержащих кровельных отходов с наименьшими энерго- и материальными затратами при увеличении производительности выпуска готового битума, сажи и лака. [З Кисина, А.М. Разработка и применение гидроизоляционных материалов на основе битумов, модифицированных полимерами и отходами их производства.- Минск, 1999.-С.96.]

В настоящее время предъявляются повышенные требования к адгезионно-прочностной и упруго-деформативной устойчивости битумных изоляционных материалов, в связи с тем, что область их применения в настоящее время существенно возрастает.

Решить озвученную проблему можно за счет применения разработанного модификатора «ПФМ». Поэтому в практике все в большем объеме применяются модифицированные битумные материалы с заданными характеристиками. Среди наиболее распространенных модификаторов, следует отметить стирол-бутадиен-стирол (СБС), дивинил-стирольный термоэластопласт (ДСТ-30). Однако существенным недостатком данных модификаторов является их товарная форма (твердая фаза), при смешении которой с битумом необходимо либо чрезвычайно энергозатратная коллоидная мельница, либо перемешивание не приводит к образованию гомогенной смеси, и материал получается неоднородным по свойствам, а значит некачественным.

К преимуществам разработанного модификатора «ПФМ» следует отнести жидкообразную форму и меньшую температуру смешения $100 - 110^{\circ}\text{C}$ при $175-200^{\circ}\text{C}$ в случае СБС и ДСТ-30, а также использование обычного смесителя вместо коллоидной мельницы.

Одним из направлений использования разработанного ПФМ является создание технологий для получения кровельных грунтовок (праймеров). Праймер представляет собой концентрированный раствор нефтяных битумов (в том числе и модифицированных полимерными добавками) с температурой размягчения не ниже 80°C в специально подобранных органических растворителях.

Материалы, из которых выполняют основания кровель, могут иметь на поверхности многочисленные поры или не обеспечивают достаточно прочной адгезии с материалом кровельного ковра. Если оставить эти поры незаполненными, они впитают воду, которая при многократном замерзании и оттаивании приводит к образованию трещин на поверхности основания, отслоению и разрушению кровельного ковра. Для устранения влияния пористости и повышения прочности сцепления поверхности основания кровли с кровельным ковром производится обработка этих поверхностей жидкими грунтовками, обеспечивая их пропитку, пленкообразование и огрунтовку в холодном состоянии. Кровельные и гидроизоляционные битумные праймеры применяют не только для грунтовки оснований при гидроизоляции, но и для приклейки штучных и рулонных материалов, а также для покрытия поверхностей с целью их гидрофобизации и холодной обработки бетонных армированных покрытий.

Использование битума в качестве пленкообразователя без учета области лакокрасочных материалов было бы явно неполным, поскольку водопроницаемость битума значительно ниже, чем каучука и многих пластмасс.

Битумы обладают хорошими противокоррозионными свойствами, имеют высокие диэлектрические показатели. А, учитывая практически неисчерпаемую сырьевую базу РТ по битумам (прогнозные оценки природных битумов составляют около 7 млрд. т), возможность за счет пигментирования придавать битумному лакокрасочному материалу любой цвет и низкую стоимость битумов, необходимо рассматривать возможность перехода в производстве некоторых лаков и красок в РТ на битумную основу. При этом нужно заметить, что немодифицированный битум по уже рассмотренным выше причинам не сможет в составе покрытия соответствовать предъявляемым стандартам, тогда как введение разработанного модификатора не только выводит битумные лакокрасочные материалы на должный уровень, но и позволяет наносить их непосредственно на металл, покрытый ржавчиной, исключая дорогостоящую процедуру пескоструйной очистки поверхности металла. За счет разработанного модификатора ржавчина в данном случае выступает в качестве со-модификатора, даже усиливая эксплуатационные характеристики битумного покрытия.

Дополнительно необходимо отметить, что состав модификатора, разработан таким образом, что каждый из компонентов его влияет непосредственно на данную часть битума: масла, смолы или асфальтены, увеличивая рабочий интервал определённо-заданных свойств покрытия. Полимерный модификатор, диспергируясь в битуме, образуют собственные коагуляционные структуры, уплотняющие битум и придающие ему ряд ценных реологических характеристик и высокую устойчивость к старению.

А один из компонентов дополнительно обладает резко выраженным антиоксидантным действием, что способствует заметному увеличению срока службы любых битумсодержащих покрытий (дороги, кровля, лаки и краски) за счет образования пленки и препятствия на пути окисляющего и охрупчивающего кислорода к битуму.

Таким образом, разработанный модификатор представляет собой универсальный агент для производства битумно-полимерных вяжущих, используемых при устройстве кровельного ковра различных сооружений и ремонте дорожного полотна, в том числе мостовых и в лакокрасочной промышленности, обладающих улучшенными показателями теплостойкости, упруго-деформационными свойствами и увеличенным сроком службы кровельного, гидроизоляционного покрытия и мастики для ремонта дорожного полотна на базе более доступных компонентов и их меньшего количества при более высокой технологичности получения модификатора и повышении экологичности производства модификатора и БПВ с его содержанием. И как следствие разработанный ПФМ закладывает основу для промышленного производства нефтяных битумов улучшенных, соответствующих самым жестким современным требованиям.

Общая характеристика и особенности продукции:

Оригинальная методика подхода к разработке наукоемкой продукции позволила получить принципиально новый универсальный модификатор битумов «ПФМ», воздействующий на все составляющие битума и выводящий

модифицированные им битумы на уровень лучших зарубежных товарных битумов.

Среди основных преимуществ следует отметить универсальность модификатора, высокую технологичность его применения, меньшие энергозатраты при приготовлении модифицированного битума, жидкофазная консистенция, и самое основное перевод изначально некондиционного вторично используемого рубероида и окисленного битума в товарную форму, соответствующую иностранным стандартам по сравнению с аналогами (СБС и ДСТ-30).

На состав модификатора, способ его приготовления и способ получения битума, модифицированного с помощью «ПФМ» поданы заявки на получение патента или уже имеется патент РФ.

В настоящий момент получены акты об испытаниях в независимой лаборатории на соответствие качества битумов заявленным требованиям, результаты положительные. После запуска планируется сертифицировать производство модификатора «ПФМ» по ISO 9001:2002.

Масштабы и направления использования.

Основными направлениями применения модификатора являются производство строительных и кровельных битумов, производство битумных рулонных (черепичных) и горячее-наливных кровельных и гидроизоляционных материалов, производство кровельных грунтовок (праймеров), производство битумных лакокрасочных материалов.

Применение модификатора позволит увеличить межремонтный период в эксплуатации всех типов покрытий, а значит уменьшится количество отходов (старых покрытий), уменьшится количество выбросов при производстве битума и асфальтобетона.

Проект прошел стадию расширенных лабораторных испытаний и находится на заключительной стадии испытаний в независимых лабораториях качества. На объект разработки получен патент РФ, разработаны технические условия и лабораторный регламент.

На данный момент разработаны научно-прикладные основы и технологии получения композиционных битумных материалов для гражданского и промышленного строительства с применением ПФМ, а именно: изучено влияния полимерного модификатора на свойства БПВ (проведена оценка влияния наполнителя на физико-механические свойства кровельных материалов (безполимерных), изучено влияния полимерного модификатора на свойства битумно - полимерных кровельно-гидроизоляционных материалов, оценено влияния наполнителя на физико-механические свойства БПВ и кровельных материалов, оценено структурные изменения БПВ оптическим методом, проведена статистическая обработка экспериментальных данных); определено влияние природы растворителей при получении кровельных грунтовок, определены реологические характеристики полимерного модификатора и БПВ на его основе, исследованы структуры полимерного модификатора и БПВ на его основе методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) (определен групповой состав битума БН 90/10 и БПВ на его основе методом импульсного ЯМР),

разработаны принципиальные технологические схемы производства выше перечисленного полного ассортимента композиционных битумных материалов и проведён технико-экономический расчёт затрат и прибыли предлагаемого производства.

Проведены и получены акты о лабораторных исследованиях модифицированных битумных мастик и кровельных материалов в независимой сертифицированном центре «ТатСтройТест» (КИСИ), ЦСЛ «Качество», успешно проведены опытно-промышленные испытания в г. Набережные Челны.

По данной технологии получен диплом победителя конкурса «50 лучших инновационных идей РТ» за 2007г.

По разработанным составам и технологиям получения композиционных битумных материалов получены 3 патента РФ.

Разработка кровельных гидроизоляционных материалов (рулонного и горячее наливного назначения) на основе сырья ОАО «Татнефтепром-Зюзеевнефть»:

В качестве сырья для получения модифицированных кровельных гидроизоляционных материалов был выбран битум строительный БН 90/10 ОАО «Татнефтепром-Зюзеевнефть» по ГОСТ 6617-76:

Таблица 1 – Физико-химические показатели БН 90/10 ОАО «Татнефтепром-Зюзеевнефть»

№ п/п	Наименование показателя	Норма по ГОСТ 6617-76	БН 90/10
1	2	3	4
1	Глубина проникания иглы 0,1 мм, не менее: - при 25°С - при 0°С	5-20 -	24 -
2	Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	90-105	89
3	Растяжимость, см, не менее: - при 25°С - при 0°С	1 -	2,4 -
4	Температура хрупкости, °С, не выше	-	-10
5	Температура вспышки, °С, не ниже	240	240
6	Изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более	-	-
7	Индекс пенетрации	-	-
8	Растворимость, %, не менее	99,5	99,5
9	Изменение массы после прогрева, %, не более	0,5	0,4

Таблица 2-Физико-механические показатели битумно-полимерных композиций

Наименование показателей	Составы мастик кровельного и гидроизоляционного назначения			
	I БН 90/10	II	III	ГОСТ 30693-2000
1. Внешний вид	Однородный без посторонних включений	Однородный, без посторонних включений	Однородный, без посторонних включений	Однородный, без посторонних включений
2. Условная прочность, кгс/см ² , не менее	-	2,2	2,5	2,0
3. Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	-	111	117	100
4. Температура размягчения по КиШ, °С, не ниже	88	115	110	-
5. Гибкость на брус \varnothing 5мм, °С	-	-25	-23	-15
6. Пенетрация (глубина проникания иглы) - при температуре 25°С, 0,1 х мм - при температуре 0°С, 0,1 х мм	60 15	120 49	130 50	- -
7. Водонепроницаемость под давлением 0,001 МПа в течение 72 часов	Следы влаги отсутствуют	Следы влаги отсутствуют	Следы влаги отсутствуют	Водонепроницаем

8. Водопоглощение в течение 24 часов, %, не более	0,5	1,5	1,2	2,0
9. Прочность сцепления, МПа, не менее, при температуре 20°С, с цементным основанием	0,2	0,45	0,56	0,1
	Когезионное разр.			
Наименование показателей	Составы рулонных кровельных и гидроизоляционных материалов			
	I БН 90/10	II	III	ГОСТ 30547-97
1. Внешний вид	-	Трещины, дыры, проколы, надрывы отсутствуют	Трещины, дыры, проколы, надрывы отсутствуют	Трещины, дыры, проколы, надрывы отсутствуют
2. Гибкость на брусе Ø 5мм, °С	-	-25	-23	-15
3. Теплостойкость в течение 2 часов	-	Вздутия и наплывы отсутствуют при 95°С	Вздутия и наплывы отсутствуют при 90°С	Вздутия и наплывы отсутствуют при 85°С
4. Разрывная сила при растяжении, кгс	-	70	70	30
5. Водонепроницаемость под давлением 0,001 МПа в течение 72	Следы влаги отсутствуют	Следы влаги отсутствуют	Следы влаги отсутствуют	Водонепроницаем
6. Водопоглощение в течение 24 часов, %, не более	0,5	1,5	1,2	2,0

Испытания образцов проводились в соответствии с ГОСТ 30693-2000 «Мастики кровельные и гидроизоляционные», ГОСТ 30547 – 97 «Материалы рулонные кровельные и гидроизоляционные». В результате проведенных испытаний установлено, что по теплостойкости, гибкости при пониженных температурах, условной прочности и относительном удлинении, водопроницаемости исследуемые образцы в полной мере соответствуют указанным стандартам, а по таким параметрам, как разрывная сила при растяжении и прочность сцепления с цементным основанием данные образцы превосходят требования вышеуказанных нормативов.

Рекомендуется выпуск опытно-промышленной партии мастик на основе представленных рецептур и проведения авторского надзора по качеству покрытия непосредственно при его эксплуатации.

Разработка праймеров на основе сырья ОАО «Татнефтепром Зюзеевнефть»

Праймер представляет собой концентрированный раствор нефтяных битумов с температурой размягчения не ниже 80°C в специально подобранных органических растворителях.

Для устранения влияния пористости и повышения прочности сцепления поверхности бетонного основания с гидроизоляционным материалом производится обработка этих поверхностей жидкими грунтовками, обеспечивая их пропитку, пленкообразование и огрунтовку в холодном состоянии.

Таблица 3 - Составы кровельных грунтовок на основе выше разработанного БПВ

Наименование растворителя	Растворитель % масс	БПВ, % масс	Температура растворения, °С	Вязкость ВЖ-4 при 20°C, сек
Праймер Е	80	20	70	15
Праймер L	70	30	70	25
Праймер S	75	25	80	30

Полученные праймеры наносились на поверхность бетонного основания, и исследовались на физико-механические свойства (время высыхания, массовое доля летучих компонентов, адгезия к основанию бетона, водопроницаемость). Физико-механические свойства праймеров составов Е, L, S приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Физико-механические свойства праймеров E, L,S

Праймер	Время высыхания, час	Массовая доля летучих компонентов,%	Водопроницаемость, %мас	Адгезия, кгс/см ²
E	1	60	2,68	1
L	24	49,0	0,14	1
S	24	30,9	0,20	1

Также разработаны составы грунтовок с другими различными концентрациями полимерного модификатора в БПВ.

Приготовление приведенных праймеров имеет схожие этапы приготовления заключающиеся в следующем:

1. приготовления полимерного раствора в смесителях.

2. ведение битума - БН 90/10,БПВ, после тщательного размешивания в полимерный раствор.

Таблица 5 - Технические характеристики разработанных битум-полимерных грунтовок по ТУ 5775-011-17925162-2003 ООО “техноНИКОЛЬ-КРОВЛЯ”

№	Наименование показателя	Фактическое значение	Нормативное значение
1	Массовая доля летучих веществ, % в пределах 1. праймер В5 2. праймер С4 3. праймер D1	40 41,9 30,2	35-40
2	Время высыхания, час, не более 1. праймер В5 2. праймер С4 3. праймер D1	0,75 35 100	12-24
3	Температура размягчения применяемого битума, °С не менее	80°	80°
4	Водопроницание, %мас 1. праймер В5 2. праймер С4 3. праймер D1	1,6 0,03 0,13	-
5	Адгезия по ISO 4624, кгс/см ² 1. праймер В5 2. праймер С4 3. праймер D1	1 2 5	-

Необходимо отметить, что состав модификатора разработан таким образом, что каждый из компонентов его влияет непосредственно на данную часть битума: масла, смолы или асфальтены, увеличивая рабочий интервал определенно-заданных свойств покрытия. Полимерный модификатор, диспергируясь в битуме,

образуют собственные коагуляционные структуры, уплотняющие битум и придающие ему ряд ценных реологических характеристик и высокую устойчивость к старению. А один из компонентов дополнительно обладает резко выраженным антиоксидантным действием, что способствует заметному увеличению срока службы битумсодержащих покрытий (дороги, кровля, лаки и краски) за счет образования пленки и препятствия на пути окисляющего и охрупчивающего кислорода к битуму. Таким образом, ПФМ представляет собой универсальный агент для производства битумно-полимерных вяжущих, используемых при устройстве кровельного ковра различных сооружений, в том числе мостовых, в лакокрасочной промышленности, обладающих улучшенными показателями теплостойкости, упруго-деформационными свойствами и увеличенным сроком службы кровельного и гидроизоляционного покрытия на базе более доступных компонентов и их меньшего количества при более высокой технологичности получения модификатора и повышении экологичности производства модификатора и БПВ с его содержанием. Дополнительно данный модификатор позволяет перевести отходы обдира старых кровель в разряд основного сырья для производства современных кровельных материалов. И, как следствие, разработанный ПФМ закладывает основу для промышленного производства нефтяных битумов улучшенных, соответствующих самым жестким современным требованиям.