

Применение этилсиликатов для улучшения свойств гидроизоляционных конструкций грунтовых и бетонных сооружений

Г.В. Василовская, С.В. Дружинкин, Е.В. Пересыпкин, М.Л. Берсенева

Сибирский федеральный университет, Красноярск

Аннотация: Приведены результаты исследований этилсиликатов, используемых для улучшения свойств битумов. Была проведена проверка совместимости этилсиликатов с битумами. Установлено, что с высокомарочными битумами совмещается меньшее количество этилсиликатов, чем с низкомарочными, с повышением марки этилсиликатов совмещается с битумом их меньшее количество. На основании ИК-спектров было показано, что химического взаимодействия между битумом и этилсиликатом не происходит, но проходит реакция гидролиза с образованием водородных связей. Установлено, что этилсиликаты одновременно выполняют в битуме пластифицирующий и структурирующий эффекты, за счет которых происходит увеличение морозостойкости полимербитумных композиций. Представлены разработанные требования к материалам гидроизоляционных конструкций грунтовых и бетонных сооружений. Даны рекомендации по применению этилсиликатов в гидроизоляционных мастиках и асфальтополимербетоне.

Ключевые слова: битум, этилсиликаты, совместимость, свойства, пластифицирующие и структурирующие добавки, гидроизоляционные мастики, асфальтополимербетон, ИК-спектры, грунтовые и бетонные сооружения.

В связи с расширением строительства, в районах Сибири и Дальнего Востока остро встала проблема защиты бетонных и грунтовых элементов и конструкций от разрушающего воздействия воды при низких отрицательных температурах. Применяемые в этих условиях для гидроизоляции битумные вяжущие и материалы на их основе при отрицательных температурах оказываются неработоспособными (нетрещиностойкими) и быстро выходят из строя, так как температурный интервал работоспособности битумов находится, в основном, в области положительных температур [1, 2]. Поэтому для гидроизоляции сооружений, расположенных в этих районах, необходимо создание новых высокоэффективных и технологичных материалов [3, 4].

В настоящее время для улучшения свойств битумов применяют различные пластифицирующие и структурирующие добавки. Однако те и другие добавки имеют недостатки. Пластифицирующие добавки в виде различных морозостойких масел и смол существенно не изменяют температуру хрупкости битумов и снижают их теплостойкость [5].

Структурирующие добавки в виде различных каучуков одновременно повышают теплостойкость и морозостойкость битумов [6], но при совмещении с битумом требуют применения или высоких температур, или растворителей, или интенсивного механического перемешивания.

Поэтому возникла необходимость в поиске таких материалов, которые не имеют вышеуказанных недостатков, т.е. хорошо совмещаются с битумами, не снижают их теплостойкость и увеличивают деформативную способность битумов при отрицательных температурах.

В настоящее время в промышленности находят широкое применение этилсиликаты. Ценными свойствами этилсиликатов являются низкая температура застывания, повышенная термостойкость, малая термочувствительность. Кроме того, этилсиликаты являются недорогими, доступными и малотоксичными веществами в момент употребления. Этилсиликаты содержат полимеры линейного строения.

При воздействии воды этилсиликаты способны к реакции гидролиза и гидролитической поликонденсации продуктов гидролиза с образованием разветвленного и сшитого полимера в виде геля кремниевой кислоты. Образующаяся при гидролизе кремниевая кислота обладает сильными структурирующими свойствами [7, 8]. В начальный же момент, когда еще не прошла реакция поликонденсации, этилсиликаты проявляют обычные для кремнийорганических жидкостей пластифицирующие свойства.

По литературным данным о свойствах этилсиликатов [9, 10] было сделано предположение о том, что этилсиликаты будут проявлять пластифицирующие свойства при их введении в битум и поэтому не потребуются высоких технологических температур приготовления полимербитумных композиций. Так как в битуме всегда присутствуют следы воды, которой вполне достаточно для начала реакции гидролиза и конденсации, то образующаяся кремниевая кислота со временем будет

структурировать битум и увеличивать его теплостойкость. Деформативная способность битумов должна повышаться за счет линейных полимеров жидких этилсиликатов и разветвленных и сшитых полимеров, образующихся в результате реакций гидролиза и конденсации.

Исследования были начаты с проверки совместимости этилсиликатов с битумами. Для оценки совместимости использовались визуальный, оптический методы, в частности, электрофотокалометрический, метод ИК-спектроскопии и люминесцентной микроскопии.

На основании исследований было установлено, что с высокомарочными битумами (БН 90/10) совмещается до 40% этилсиликатов, с низкомарочными битумами (БНД 60/90) совмещается больше этилсиликатов (до 60%). Это происходит, очевидно, потому, что этилсиликат способен растворяться в маслах битума ограниченно. При больших дозировках этилсиликата образуется пересыщенный раствор и происходит разделение фаз. С более высокомарочными битумами совмещается меньшее количество этилсиликата, так как эти битумы содержат меньше масел.

Также было установлено, что с повышением марки этилсиликатов совмещается с битумом их меньшее количество. На основании ИК-спектров было показано, что химического взаимодействия между битумом и этилсиликатом не происходит, но проходит реакция гидролиза с образованием водородных связей. Очевидно, электродонорными являются атомы кислорода в этоксигруппах этилсиликата, а протонодонорными-оксигруппы воды.

Исследования были начаты с разработки требований к гидроизоляционным конструкциям в зависимости от условий их эксплуатации. При разработке этих требований руководствовались накопленным опытом по исследованию и внедрению полимербитумных композиций, исходя из условий работы материалов в конструкции и

климатических условий.

Разработанные требования представлены в таб.1. Проводимые исследования составов битумов с этилсиликатами были направлены на исследование их физико-механических и реологических свойств в зависимости от количества вводимого этилсиликата и марки этилсиликата.

Проверялось влияние этилсиликатов марок 28, 32 и 40 (ЭТС-28, ЭТС-32, ЭТС-40) на свойства строительных битумов БН 90/10 и БН 70/30 и дорожного битума БНД 60/90.

Как показали исследования, введение этилсиликатов приводит к увеличению растяжимости битумов при $+25^{\circ}\text{C}$ в 2-3 раза, а при 0°C в 20-30 раз. Температура хрупкости композиций снижается с увеличением дозировок этилсиликатов до -37°C .

Водопоглощение всех полимербитумных композиций составляет не более 1%. Прочность сцепления с бетоном и температура размягчения повышается с увеличением содержания в смеси ЭТС-40 до 2%, а ЭТС-32 до 5%. При большем содержании этилсиликатов эти характеристики плавно снижаются.

Это происходит, очевидно, вследствие взаимодействия этилсиликата с влагой битума с образованием геля кремниевой кислоты, который структурирует битум и повышает его липкость.

Однако имеющейся влаги в битуме недостаточно для перевода большого количества этилсиликата в гель. Этилсиликат, не подвергшийся гидролизу, играет роль пластификатора.

На основании проведенных исследований были выбраны марки битума и этилсиликата, композиции на основе которых обладают наилучшими показателями. Это ЭТС-32 и битум БНД 60/90.

Таблица 1

Требования к материалу гидроизоляционных конструкций грунтовых
и бетонных сооружений

Наименование показателя	Надземные (надводные)	Подземные (подводные)	В зоне переменного уровня воды
Коэффициент водоустойчивости, не менее	1	1	1
Водопоглощение под вакуумом, % объема, не более	5	1	1,5
Набухание под вакуумом, %, не более	1,5	0,5	0,5
Коэффициент эластичности, не более	2,5	3,0	2,8
Коэффициент теплостойкости, не более	3,0	2,5	2,8
Деформативная способность, не менее при 0°C при -40°C	10 ⁻² 10 ⁻³	-	10 ⁻²
Коррозионная стойкость, г/см ² . ч	-	1,5·10 ⁻⁶	1,5·10 ⁻⁵
Теплостойкость, не менее, °C	+60	+40	+50
Температура хрупкости, °C	-40	-5	-20
Долговечность	В соответствии со сроком службы основных сооружений		

Таким образом, введение этилсиликатов, являющихся одновременно структурирующими и пластифицирующими добавками в зависимости от их количества в битуме, приводит к увеличению холодостойкости полимербитумного вяжущего при незначительном снижении температуры размягчения исходного битума. Это дает возможность создавать полимербитумные композиции с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками.

С целью увеличения низкотемпературного предела применимости полимербитумных композиций без ухудшения их технологических характеристик исследовались совместно с этилсиликатами добавки жидких олигомерных каучуков Ярославского завода СК: бутадиенового СКД-1А, бутадиеннитрильного СКН-10-1А и дивинилпипериленового СКДП-Н, а также латексов Красноярского и Омского заводов СК.

Основной критерий при выборе этих каучуков - широкий предел их работоспособности, особенно при отрицательных температурах (низкая температура стеклования). Разработка составов полимербитумных композиций проводилась при помощи методов математического планирования эксперимента. Было применено полное факторное планирование с использованием центральных композиционных ортогональных планов.

На основании исследований было выбрано полимербитумное вяжущее (ПБВ), которое обладает максимальным интервалом работоспособности и минимальной температурой хрупкости (-65°C). Это вяжущее на основе этилсиликата-32 и каучука СКДП-Н.

ИК-спектрами была установлена причина повышенной трещиностойкости составов этилсиликата именно с каучуком СКДП-Н. Этот каучук имеет функциональные гидроксильные группы, которые способны

химически взаимодействовать с этилсиликатом с образованием сшитых молекул полимера. То есть в данном случае этилсиликат выступает в роли инициатора реакции полимеризации каучука СКДП-Н.

На основании выбранного ПБВ и местных минеральных наполнителей были исследованы полимербитумные мастики и составы асфальтополимербетона (АПБ).

Для повышения надежности и долговечности асфальтовых покрытий большое значение придается обеспечению прочного сцепления битума с минеральным материалом.

Исследования показали, что введение ЭТС-32 приводит к увеличению показателя сцепления в 1,3 раза к сухим и в 2,4 раза к мокрым минеральным материалам и величина сцепления, равная 82%, вполне достаточная для обеспечения гарантируемой водостойкости асфальтополимербетона.

Исследования физико-механических свойств подобранных составов АПБ показали, что по всем показателям АПБ отвечает разработанным требованиям и превосходит такие же показатели для асфальтобетона.

Так, водопоглощение этих материалов в среднем в 3 раза меньше, чем у асфальтобетона, коэффициент эластичности в 1,5 раза больше, прочность при сжатии при +50°C в 2 раза выше.

Исследования реологических свойств показало, что мелкозернистый уплотняемый АПБ в 2-3 раза более гибок, чем обычный асфальтобетон при исследованных отрицательных температурах (-40°C).

Выводы

Таким образом, введение этилсиликатов в битумы решает ряд вопросов:

1. Олигомерные линейные и разветвленные полимеры, содержащиеся в этилсиликатах, и разветвленные полимеры продуктов гидролиза этилсиликатов
-

позволяют повысить деформативную способность битумных композиций при отрицательных температурах.

2. Уменьшается водопоглощение битумов за счет гидрофобных свойств самих этилсиликатов и способности этилсиликатов к гидролизу с образованием геля кремниевой кислоты, который снижает пористость материалов.

3. Повышается прочность сцепления ПБВ с бетоном и с минеральными наполнителями.

4. Повышается атмосферостойкость и химическая стойкость полимербитумных материалов.

5. Снижается температура приготовления и нанесения полимербитумных композиций за счет способности этилсиликатов пластифицировать битум в момент приготовления композиций.

Разработанные материалы были внедрены в качестве кровельных и гидроизоляционных на различных гидротехнических и промышленных объектах в районах с суровыми климатическими условиями.

Литература

1. Николенко М.А., Бессчетнов Б.В. Повышение длительной трещиностойкости асфальтобетона дорожных покрытий // Инженерный вестник Дона, 2012, №2. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2012/856/.

2. Тюкилина П.М., Гурьев А.А., Тыщенко В.А. Производство нефтяных дорожных битумов. Москва: ООО «Издательский дом Недра», 2021. 303 с.

3. Avdeychev R., Pimenova O., Tyukilina P., Pimenov A. Regulation of the Rheological of Polymer-Bitumen Binders by Ultrasonic Intensification of Mixing Process. International Journal of Applied Engineering Research. 2017. Vol.12. № 22. pp. 11926 -11932.

4. Василевская Г.В., Дружинкин С.В., Пересыпкин Е.В., Берсенева М.Л. Разработка составов полимербитумного вяжущего для приготовления асфальтополимербетона // Инженерный вестник Дона, 2023, №3. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n3y2023/8270/.

5. Safiuddin Md., Iumaat M.Z., Salam M.A., Islam M.S., Hasim R. Utilization of solid wastes in construction materials. International Journal Physikal Sciences. 2010. Vol. 5. №3. pp. 1952- 1963.

6. Руденский И.М., Руденская А.В. Физические свойства битумов и способы повышения долговечности дорожных покрытий // Автомобильные дороги. 2012. №1. С. 82 - 87.

7. Антипин Л. М., Борисенко А.И. Пленкообразующие гидролизаты этилсиликатов // Лакокрасочные материалы и их применение. 1977. № 6. С. 13 -15.

8. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1973. 388 с.

9. Михайленко Н.Ю., Клименко Н.Н. Оптимизация технологических параметров высококремнеземистых жидкостекольных композиций строительного назначения // Стекло и керамика. 2013. №5. С.11-17.

10. Соболевский М.В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975. 296 с.

References

1. Nikolenko M.A., Beschetnov B.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2012, №2. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2012/856/.

2. Tjukilina P.M., Gur'ev A.A., Tyshhenko V.A. Proizvodstvo nefjtjanyh bitumov [Petroleum bitumen production], 2021. 303 p.

3. Avdeychev R., Pimenova O., Tyukilina P., Pimenov A. International Journal of Applied Engineering Research. 2017. Vol.12. № 22. pp. 11926 - 11932.



4. Vasilovskaya G.V., Druzhinkin S.V., Peresyarkin E.V. and Berseneva M.L. Inzhenernyj vestnik Dona, 2023, №3. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n3y2023/8270/.

5. Safiuddin Md., Iumaat M.Z., Salam M.A., Islam M.S., Hasim R. International Journal Physikal Sciences. 2010. Vol. 5. №3. pp. 1952- 1963.

6. Rudenskij I.M., Rudenskij A.V. Avtomobil'nye dorogi. 2012. №1. pp. 82 - 87.

7. Antipin L.M., Borisenko A.I. Lakokrasochny`e materialy` i ix primeneniye. 1977. №6. pp.13-15.

8. Andrianov K.A., Hananashvili L.M. Texnologiya e`lementoorganicheskix monomerov i polimerov [Technology of organoelement monomers and polymers]. 1973. 388 p.

9. Mihajlenko N.Y., Klimenko M.N. Steklo i keramika. 2013. №5. pp.11-17.

10. Sobolevskij M.V. Svojstva i oblasti primeneniya kremnijorganicheskix produktov. [Properties and applications of organosilicon products]. 1975. 296 p.