



Битумные эмульсии для гидроизоляционных и кровельных покрытий

И.И.Антонова¹, Д.А. Аюпов¹, Ю.Н. Хакимуллин², В.Г. Хозин¹

¹Казанский государственный архитектурно-строительный университет,

²Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Российская Федерация

Аннотация: *Постановка задачи.* Катионные битумные эмульсии широко используются в дорожном строительстве. Одними из основных требований к качеству битумных эмульсий являются стабильность при хранении и транспортировке: они должны разрушаться только при контакте с поверхностью. В этой связи при гидроизоляции зданий и сооружений анионные эмульсии применяются реже, ввиду их меньшей стабильности. Приготовление стабильных битумных эмульсий невозможно без применения поверхностно-активных веществ, обладающих необходимыми эмульгирующими и стабилизирующими свойствами. Имеется ряд химических соединений, которые могут быть использованы для эмульгирования битума, но по техническим и экономическим соображениям только небольшое число из них получило широкое распространение.

Целью исследования является разработка состава водного раствора эмульгатора, обеспечивающего устойчивость битумной эмульсии и высокий уровень комплекса свойств вяжущего, полученного из неё. Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Синтез эффективного поверхностно-активного вещества из целевого отечественного сырья для обеспечения постоянства состава и свойств битумных эмульсий.
2. Определение влияния выбранного поверхностно-активного вещества на свойства битумных эмульсий и вяжущих, полученных из этих эмульсий.

Результаты. Основные результаты исследования состоят в определении оптимального содержания поверхностно-активного вещества, обеспечивающего высокий комплекс свойств эмульсии и вяжущего, полученного из нее.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли заключается в увеличении стабильности при хранении битумных эмульсий, применяемых для гидроизоляции зданий и сооружений.

Ключевые слова: битумная эмульсия, олеиновая кислота, жидкая резина, напыляемая гидроизоляция, эмульгатор.

Для цитирования: Антонова И.И., Аюпов Д.А., Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г. Битумные эмульсии для гидроизоляционных и кровельных покрытий// Известия КГАСУ. 2023. №1(63), с.6-14, DOI: 10.52409/20731523_2023_1_6, EDN: DPAXIV

Bitumen emulsions for waterproof and roof coverings

I.I.Antonova¹, D.A.Ayupov¹, Y.N. Khakimullin², V.G. Khozin¹

¹Kazan State University of Architecture and Engineering, , Kazan, Russian Federation

²Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation

Abstract: Cationic bitumen emulsions are widely used in road construction. The main quality of bituminous emulsions is stability during storage and transportation: they should only break down while contacting with the surface. Anionic emulsions used in waterproofing of buildings

and structures are less common due to their lower stability. The preparation of stable bitumen emulsions is impossible without the use of surfactants having necessary emulsifying and stabilizing properties. There are many chemical compounds that can be used to emulsify bitumen, but for technical and economic reasons, only a small number of them have become widespread.

The aim of the study is to develop the composition of an aqueous emulsifier solution that ensures the stability of the bitumen emulsion and a high complex of properties of the binder obtained from it. To achieve the goal, the following tasks were solved:

1. Synthesis of an effective surfactant from the target domestic raw materials, which will ensure the consistency of composition and properties.
2. Determination of the selected surfactant influence on the properties of bituminous emulsions and binders obtained from these emulsions.

Results. The main results of the study are to determine the optimal content of the surfactant, which will provide a high complex of properties of the emulsion and the binder obtained from it.

Conclusions. The significance of the obtained results for the construction industry consists in increasing the storage stability of bitumen emulsions used for waterproofing buildings and structures.

Keywords: bitumen emulsion, oleic acid, liquid rubber, sprayed waterproofing, emulsifier.

For citation: Antonova I.I., Ayupov D.A., Khakimullin Y.N., Khozin V.G. Bitumen emulsions for waterproof and roof coverings // News KSUAE. 2023. №1(63), p.6-14, DOI: 10.52409/20731523_2023_1_6, EDN: DPAXIV

1. Введение

Рынок строительных материалов представлен широким ассортиментом гидроизоляционных материалов [1], в том числе на основе битума [2]. Широко используемым методом изоляции кровли и фундамента от влаги битумсодержащими материалами является наплаваемая гидроизоляция. Однако ее устройство сопряжено с рядом особенностей: необходимостью использования открытого пламени, подъема рулонных материалов, требованиями к квалификации рабочих. Образующиеся при этом кровельные покрытия являются шовными, что со временем приводит к протечкам. Кроме того, использование наплаваемых рулонных кровельных и гидроизоляционных материалов на крышах сложной геометрии и вертикальных поверхностях, например, фундаментах, сопряжено с высокими трудозатратами. Большая часть мастичных кровель лишена этих недостатков, однако они содержат токсичный растворитель, что ограничивает их применение, в особенности в закрытых помещениях. Кроме того, ручная укладка мастичных кровель весьма трудоемка.

В этой связи актуальным и перспективным гидроизоляционным материалом является бесшовная напыляемая гидроизоляция, которая носит название «жидкая резина». Это двухкомпонентная полимерно-битумная эмульсия холодного напыления [3-4], состоящая из основного компонента и коагулятора. Несомненными преимуществами напыляемой гидроизоляции являются её высокая химическая стойкость, возможность напыления на старую гидроизоляцию, отсутствие швов при нанесении, прочность, отсутствие пожароопасных факторов при выполнении работ, отсутствие растворителей в составе, а также возможность изоляции поверхностей сложной геометрии.

Однако в строительной практике этот материал применяется достаточно редко, поскольку использование битумных эмульсий в устройстве гидроизоляционных и кровельных покрытий ограничивается их низкой устойчивостью при хранении. В этой связи разработка эффективных эмульгаторов и устойчивых эмульсий является по-прежнему актуальной задачей.

Следует отметить, что большинство разработанных битумных эмульсий (БЭ) предназначены для дорожного строительства [5-6]. Они обладают определенным комплексом свойств: обеспечивают сцепление слоев дорожной одежды между собой, используются в поверхностной обработке [7] и для укрепления и стабилизации грунтов [8] - и являются катионактивными [9-12]. Кроме того, для дорожных эмульсий важна

адгезия к минеральному наполнителю с кислой поверхностью [13], а битумные эмульсии гидроизоляционного назначения наносятся преимущественно на поверхности, проявляющие основные свойства, и должны иметь высокую адгезию к ним.

Свойства анионных ПАВ определяются способностью к диссоциации солей карбоновых кислот, которые сегодня чаще всего получают омылением растительных и животных жиров из различных отходов. Среди анионных эмульсий известны составы с использованием в качестве эмульгаторов отходов промышленности [14] - производств моющих средств: отхода переработки хлопкового масла (ОПХМ) и флотогудрона (ФГ) [15]. Однако эти отходы имеют переменный химический состав и свойства, что свойственно отходам [16] и негативно сказывается на стабильности показателей качества битумных эмульсий.

Снижение количества иностранных поставщиков химической продукции вынудило переориентацию российских производителей на внутренний рынок, что выявило дефицит качественных анионных ПАВ.

В связи с этим целью исследования является -разработка состава водного раствора эмульгатора, обеспечивающего устойчивость битумной эмульсии с высоким уровнем показателей комплекса свойств полученного вяжущего. Задачами исследования являются:

1. Синтез эффективного поверхностно-активного вещества из целевого отечественного сырья для обеспечения постоянства состава и свойств битумных эмульсий.

2. Определение влияния выбранного поверхностно-активного вещества на свойства битумных эмульсий и вяжущих, полученных из этих эмульсий.

2. Материалы и методы

Для приготовления стабильной битумной эмульсии применяли поверхностно-активные вещества [17-18]. Большинство из этих веществ используется отдельно или в комбинации с одним или большим числом других соединений.

В ряде исследований показано [19-21], что наилучшей эмульгирующей способностью обладают ПАВ с числом углеродных атомов в цепочке молекулы $n_c=10-22$. Положительно в разных системах зарекомендовали себя эмульгаторы, являющиеся солями олеиновой кислоты [22]. Для получения битумной эмульсии в качестве эмульгатора нами выбран анионный эмульгатор натриевой соли олеиновой кислоты, при ионизации которой, гидрофобная углеводородная группа становится частью потенциалообразующего отрицательно заряженного иона-аниона.

Олеиновая кислота $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ является ненасыщенной одноосновной жирной кислота, которая входит в виде глицеридов в состав многих жидких и твердых жиров: льняного, оливкового, хлопкового, миндального, подсолнечного, кокосового (пальмового) масел и т. п.

Таблица 1

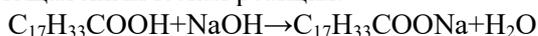
Свойства технической олеиновой кислоты

Показатели	Норма олеиновой кислоты
Массовая доля золы, %, не более	0,1
Массовая доля влаги, % не более	0,5
Цветное число, мг.йода, не более	70
Температура застывания, °С	8-15
Массовая доля жирных кислот в безводном продукте, %, не менее	97,4
Массовая доля неомыляемых и неомыленных веществ, %, не более	3,5
Кислотное число, мг КОН/г	185-200
Число омыления, мг КОН/г	185-200

Выпускается АО «НэфисКосметикс» по ТУ 9145-172-4731297-94 марки Б-115 и представляет собой смесь дистиллированных жирных кислот растительных масел и имеет вязкотекучее состояние, прозрачного от светло желтого до желтого цвета со следующими физико-химическими показателями: молекулярный вес, г/моль – 282,46,

температура плавления кислоты около 14 °С, температура кипения 223 °С при 10 мм рт. ст., плотность 0,898 г/см при 14 °С.

Натриевую соль олеиновой кислоты получали омылением кислоты раствором гидроксида натрия при температуре 80°С в течение 2 ч. При взаимодействии протекает следующая химическая реакция:



Расчетным путём определяли необходимое количество гидроксида натрия. Величина рН раствора должна быть в интервале 10-12.

Битумные эмульсии получали диспергированием в коллоидной мельнице в соотношении 1:1 битума марки БНД 70/100 производства ООО «Химнефтепродукт» и водного раствора эмульгатора.

Для изучения зависимости основных технических свойств битумных эмульсий от концентрации эмульгатора выбрали следующие концентрации натриевой соли олеиновой кислоты: 2%, 2,5%, 3%, 3,5% и 4%. Для определения оптимального состава изучались: однородность, устойчивость в течение 7 и 30 суток и условная вязкость.

3. Результаты и обсуждение

В ходе лабораторных испытаний определили концентрацию ПАВ, соответствующую оптимальной однородности, характеризующейся минимумом остатка на сите (Рис. 1а), отмеченным при 3% эмульгатора, что коррелирует с данными по устойчивости битумной эмульсии (Рис. 1б и 1в).

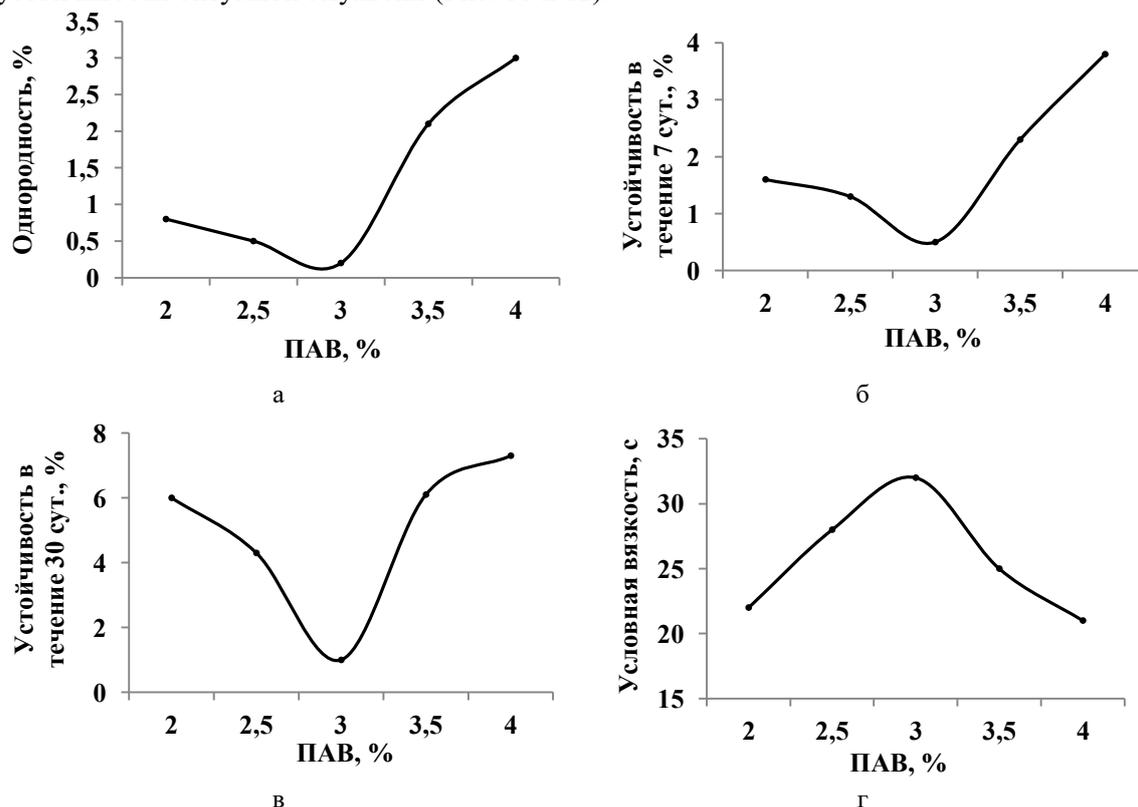


Рис. 1. Зависимость свойств битумной эмульсии от концентрации ПАВ (иллюстрация авторов)
а) однородность; б) устойчивость в течение 7 суток; в) устойчивость в течение 30 суток;
г) условная вязкость.

Fig.1. Dependence of the bitumen emulsion properties on the surfactants concentration (authors illustration)

a) homogeneity; б) 7-days stability; в) 30-days stability; г) nominal viscosity.

Необходимо отметить, что при хранении анионных битумных эмульсий допускается их расслоение, однако при перемешивании они вновь должны становиться гомогенными, что наблюдается и для разработанной эмульсии.

Известно, что вязкость эмульсий косвенно характеризует их дисперсность. В зависимости условной вязкости битумных эмульсий от концентрации в них эмульгаторов вновь наблюдается максимум при 3 % ПАВ (Рис. 1г).

В таблице 2 приведены свойства оптимального состава разработанной битумной эмульсии с выбранным эмульгатором и эмульсии на основе промышленного эмульгатора Азол 1021 марки В.

Таблица 2

Свойства оптимального состава				
БЭ	Однородность, %	Устойчивость в течение 7 суток, %	Устойчивость в течение 30 суток, %	Условная вязкость, с
Битум + 3 % Олеат натрия	0,2	0,5	1,0	32
Битум + 1% Азол 1021 марки В	0,5	0,6	1,0	13
ГОСТ Р 58952.1—2020	0,4	0,5	-	не более 40

Как видно, разработанная эмульсия превосходит по однородности и устойчивости промышленный аналог на базе эмульгатора Азол-1021 (В). Более высокая вязкость эмульсии говорит о меньшем размере битумной дисперсной фазы, что подтверждает ее большую однородность.

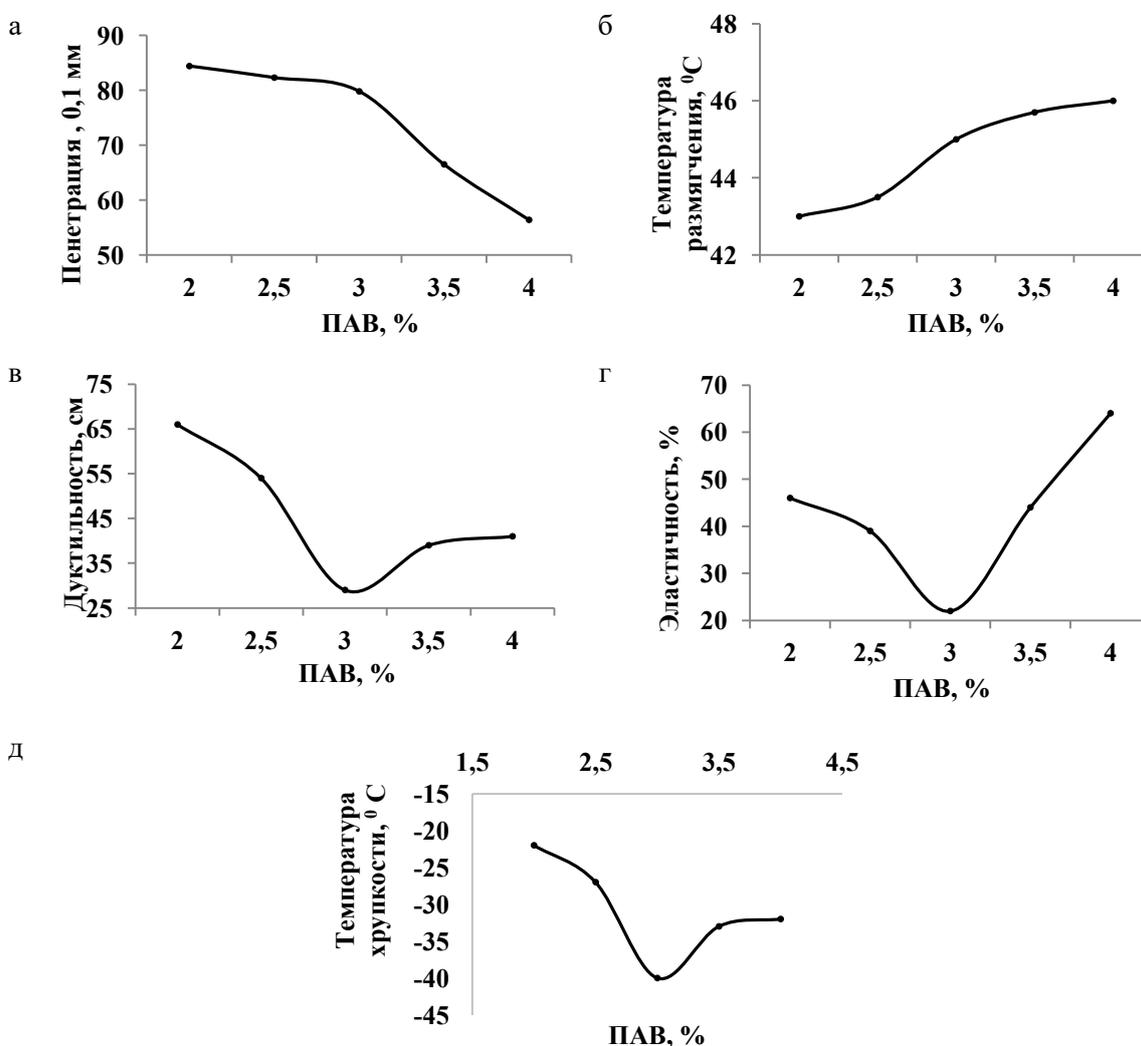


Рис. 2. Зависимость свойств битумных вяжущих, выделенных из эмульсий, от концентрации ПАВ (иллюстрация авторов) а) пенетрация при температуре 25 °C; б) температура размягчения; в) дуктильность при температуре 25 °C;

г) эластичность при температуре 25 °C; д) температура хрупкости.

Fig. 2. Dependence of the properties of bituminous binders obtained from emulsions on the surfactants concentration (authors illustration) а) 25 °C-penetration; б) softening temperature; в) 25 °C-ductility; г) 25 °C-elasticity; д) Brittleness temperature.

Следующий этап заключается в определении свойств битумных вяжущих, выделенных из эмульсий путём коагуляции пятипроцентным водным раствором хлорида кальция. Соотношение битумная эмульсия/водный раствор коагулянта составило 8/1.

Видно, что твердость вяжущего увеличивается с ростом концентрации эмульгатора (Рис. 2а). Полученный результат коррелирует с ростом теплостойкости вяжущего (Рис.2б).

Концентрационная кривая дуктильности (Рис. 2в) носит экстремальный характер. Очевидно, небольшие концентрации ПАВ структурируют вяжущее, в то время как избыток ПАВ несколько пластифицирует его. При этом дуктильные вяжущие в нашем случае являются эластичными (Рис. 2г), что наблюдается редко.

Следует отметить, что разработанные вяжущие по сравнению с немодифицированным битумом ($T_{хр} = -15^{\circ}\text{C}$) имеют низкотемпературную гибкость, что подтверждается зависимостью температуры хрупкости битумных вяжущих от концентрации ПАВ (рис. 2д).

Отметим, что для сравнения приготовлены битумные эмульсии со стеариновой кислотой в качестве ПАВ. Стеариновая кислота по строению и молекулярной массе аналогична олеиновой, однако является насыщенной. Разработанные битумные эмульсии при охлаждении переходили в твёрдое агрегатное парафино подобное состояние, и использовать их для гидроизоляции становилось невозможным, поэтому применение ненасыщенных жирных кислот является предпочтительным.

В полученную эмульсию в дальнейшем может быть введён латекс для придания гидроизоляционному материалу полимерных свойств.

4. Заключение

1. Установлено, что разработанные водные растворы ПАВ на основе олеиновой кислоты являются эффективным эмульгатором для получения битумных эмульсий. Показано, что при 3% ПАВ эмульсии обладают оптимальной однородностью и устойчивостью, а также вязкостью, что свидетельствует об их высокой дисперсности. Указанные свойства превосходят требования ГОСТ и характеристики промышленно выпускаемого аналога.

2. Вяжущие, полученные из разработанных эмульсий, обладают повышенными температурой размягчения и твёрдостью, а также улучшенной низкотемпературной гибкостью.

Применение ненасыщенных ПАВ жирнокислотного ряда является более предпочтительным, так как применение насыщенных ПАВ может негативно повлиять на переход эмульсий в твёрдое агрегатное состояние.

Список литературы/References

1. Дубиняк А.Н., Овчинников И.И. Гидроизоляционные материалы для защиты конструкций транспортных сооружений // Интернет-журнал «Транспортные сооружения».2020. №2.Т. 7 (доступсвободный). DOI: 10.15862/21SATS220 [Dubinyak A.N., Ovchinnikov I.I. Waterproofing materials to protect the structures of transport facilities// Russian journal of transport engineering, [online]. 2020. Vol. 2(7). Available at: <https://t-s.today/PDF/21SATS220.pdf> (in Russian). DOI: 10.15862/21SATS220].
2. Rupal A., Sharma S. K., Tyagi G.D. Experimental investigation on mechanical properties of polyurethane modified bituminous waterproofing membrane //Materials Today: Proceedings. 2020. Vol. 27, Part 1. P. 467-474.DOI.org 10.1016/j.matpr.2019.11.278.
3. Хамидулина Д.Д., Подушкин С.С. "Жидкая резина" - бесшовная напыляемая гидроизоляция //Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. 2017. Т. 1. С. 244-247 [Khamidulina D. D., Podushkin S. S. Current Problems of Modern Science// Technology and Education (Akt. probl. sovrem. nauki, tekhn. i obr.)/ 2017. Vol. 1. P. 244-247].
4. Авдеева К. В., Юшков Б. С. Гидроизоляция напылением жидкой резины// Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика. 2013. Т. 2. С. 17-29[Avdeeva K. V., Yushkov B. S. Ecology and Scientific and Technical Progress (Ekologiya i nauchn.-tekhn. progress). Urban Science. 2013. Vol. 2. P.17-29].

5. Khasawneh M. A., Alyaseen S. K. Analytic methods to evaluate bituminous mixtures enhanced with coir/coconut fiber for highway materials//Materials Today: Proceedings. 2020.Vol. 33, Part 4. P. 1752-1757.DOI.org/10.1016/j.matpr.2020.04.870
6. López C., González A., Thenoux G., Sandoval G., Marcobal J. Stabilized emulsions to produce warm asphalt mixtures with reclaimed asphalt pavements, Journal of cleaner production. 2019. Vol. 209. P.1461-1472. DOI.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.138.
7. Bulanov P., Vdovin E., Stroganov V., Mavliev L., Juravlev I. Complex modification of bituminous binders by linear styrene-butadiene-styrene copolymer and sulfur// Proceedings of STCCE. International Scientific Conference on Socio-Technical Construction and Civil Engineering 2022 : Lecture Notes in Civil Engineering. Switzerland, 2022. P. 405-413.
8. Mazurek G., Iwański M., Buczyński P., Horodecka R. Influence of innovative three-element binder on permanent deformations in recycled mixtures with emulsion and foamed bitumen Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2021. Vol. 21. P. 55. DOI:10.1007/s43452-021-00192-9.
9. A. Yuliestyan, M. García-Morales, E. Moreno, V. Carrera, P. Partial Assessment of modified lignin cationic emulsifier for bitumen emulsions used in road paving// Materials and Design. 2017. Vol.131. P. 242-251. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.06.024.
10. M. Zalnezhad, E. Hesami Effect of steel slag aggregate and bitumen emulsion types on the performance of microsurfacing mixture Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition). 2020. Vol. 7. P. 215-226. DOI:10.1016/j.jtte.2018.12.005.
11. Alenezi T., Norambuena-Contreras J., Dawson A. Garcia A. A novel type cold mix pavement material made with calcium-alginate and aggregates// J. Clean. Product. 2019. Vol.212. P. 37–45. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.11.297.
12. Dareyni M., Moghaddam A. M. Fresh and mechanical properties of roller compacted concrete containing Cationic Asphalt Emulsion admixture //Construction and Building Materials. 2019. Vol. 198. P. 226-236. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.186.
13. Asjadi S. El, Nederpel Q. A., Cotiuga I. M., Picken S. J., Besseling N. A. M., Mendes E., Lommerts B. J. Biopolymer Scleroglucan as an Emulsion Stabilizer//Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects. 2018. Vol. 546. P.326-333. DOI:10.1016/j.colsurfa.2018.02.035
14. Razali M. N., Ezatie Mohd Isa S. N., MdSalehan N. A., Musa M., Abd Aziz M. A., Nour A. H., Yunus R. M. Formulation of Emulsified Modification Bitumen from Industrial Wastes //Indonesian Journal of Chemistry. 2020. Vol. 20 (1). P.96 – 104. DOI:10.22146/ijc.40888.
15. Nogueira, R. L., Soares, J. B., Soares, S. de A. Rheological evaluation of cotton seed oil fatty amides as a rejuvenating agent for RAP oxidized asphalts//Construction and Building Materials. 2019. Vol.223. P. 1145–1153. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2019.06.
16. Krasinikova N., Stepanov S., Makarov D. Cement stone, modified by chemical water treatment sludge // IOP CONFERENCE SERIES. Materials Science and Engineering. Kazan. Russia. 2020. P. 012099.
17. Abdullin A.I., Emelyanycheva E.A. Water-bitumen emulsions based on surfactants of various types // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2020. Vol.55. P.73-80.
18. Ronald M., Luis F.P. Asphalt emulsions formulation: State-of-the-art and dependency of formulation on emulsions properties//Construction and Building Materials. 2016. Vol.123. P. 162–173. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.06.129.
19. Gonçalves M., Silvestre J.D., de Brito J., Gomes R. Environmental and economic comparison of the life cycle of waterproofing solutions for flat roofs//Journal of building engineering. 2019. Vol.24. DOI.org/10.1016/j.jobe.2019.02.002.
20. Cao G., Du T., Bai Y., Yang T., Zuo J. Effects of surfactant molecular structure on the stability of water in oil emulsion//Journal of Petroleum Science and Engineering. 2021. Vol.196. DOI:10.1016/j.petrol.2020.107695.
21. Ghosh S., Ray A., Pramanik N. Self-assembly of surfactants: An overview on general aspects of amphiphiles//Biophysical Chemistry. 2020. Vol. 265. DOI.org/10.1016/j.bpc.2020.106429.
22. Носкова А. А., Пивень А. О., Сладков Д. Ю. Синтез эмульгаторов на основе олеиновой кислоты: проблемы геологии и освоения недр: труды XXIII Межд. Сим. им. академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня рождения академика К. И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения профессора К. В. Радугина/

Томский политехнический университет. Томск, 2019. С. 349-351 [Noskova A.A., Piven A.O., Sladkov D. Yu. Synthesis of Emulsifiers Based on Oleic Acid, Problems of Geology and Subsoil Development (Sintez emul'gatorov na osnove oleinovoy kisloty): proceedings of 23rd International symposium named after academician M.A. Usov for students and young scientists, dedicated to the 120th anniversary of the birth of academician K. I. Satpayev, to the 120th anniversary of the birth of Professor K. V. Avdeeva, B. V. Radugin)/Tomsk Polytechnic University. Tomsk, 2019. P. 349-351].

Информация об авторах

Антонова Ильвира Илгизовна, старший преподаватель, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г.Казань, Российская Федерация.

Email: antonova.ilvira@yandex.ru

Аюпов Дамир Алиевич, кандидат технических наук, доцент, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г.Казань, Российская Федерация.

Email: ayupov_damir@rambler.ru

Хакимуллин Юрий Нуриевич, доктор технических наук, профессор, Казанский национальный исследовательский технологический университет, г.Казань, Российская Федерация.

Email: hakim123@rambler.ru

Хозин Вадим Григорьевич, доктор технических наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г.Казань, Российская Федерация.

Email: khozin@kgasu.ru

Information about the authors

Ilvira I. Antonova, senior lecturer, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation.

Email: antonova.ilvira@yandex.ru

Damir A. Ayupov, candidate of technical sciences, associate professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation.

Email: ayupov_damir@rambler.ru

Yuri N. Khakimullin, doctor of technical sciences, professor, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation.

Email: hakim123@rambler.ru

Vadim G. Khozin, doctor of technical sciences, professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation.

Email: khozin@kgasu.ru