

**Исключение битума из состава композиционных строительных материалов
специального применения**

Н.Ю. Белоконь, К.А. Иноземцев, Ю.Г. Кошевой, А.В. Школьников
ООО «ХимКомпозит ВНИИНП»

Производство композиционных материалов, в состав которых входит нефтяной битум, позволяет получать сравнительно недорогие продукты, используемые для различных целей гражданского строительства, в основном для устройства дорожных покрытий, их ремонта, заделки стыков в местах с переменными нагрузками, а также для гидроизоляции и устройства мягкой кровли из рулонных материалов. Некоторое количество материалов, содержащих битумы, производится для защиты строительных конструкций от атмосферной коррозии. Все эти продукты используются вне помещений на открытом воздухе. Но существуют также композиционные строительные материалы, как герметики, клеи и мастики, которые применяются внутри помещений, где использование нефтяного битума запрещено существующими санитарными нормативами. Этот запрет связан главным образом с тем, что не существует единого мнения о наличии или отсутствии бензпирена в нефтяном битуме. Битумы получают на разных НПЗ из различного сырья, в частности из малодобитных нефтей ароматического основания типа ярегской нефти. При глубокой высокотемпературной перегонке мазутов таких нефтей, которая рекомендована некоторыми исследователями для производства так называемых малостареющих битумов вместо окислительной технологии, наряду с реакциями термического разложения происходит конденсация ароматических углеводородов. При этом следует ожидать и образование наиболее нежелательных в санитарном отношении полициклических аренов угловой конденсации (в частности, пирена и его производных). Того же следует опасаться и при производстве битума по технологии первоначального избыточного окисления ароматического гудрона с последующим «разбавлением» полученного оксидата этим же гудроном.

В связи с упомянутым запретом возникает серьёзная проблема исключения битума из состава тех композиционных материалов, которые используются внутри помещений или в смежных зонах. Таких материалов сравнительно немного, это в основном приклеиваемые мастики и герметики специального применения. При разработке одного из новых материалов эта проблема была решена авторами, и здесь ставится цель, насколько позволяют рамки короткой статьи, показать некоторые подходы к решению данной задачи, а также упорядочить методологию составления рецептур некоторых строительных материалов, в которых применяется нефтяной битум и наиболее распространённые эластомеры. Разумеется, речь не идёт об исключении битума из тех битумных материалов, в которых он является основным компонентом и разрешён.

Важно заметить, что в состав некоторых резиновых смесей на основе каучуков общего назначения входит рубракс, т.е. высокоплавкий специальный битум. Кроме того, в состав различных материалов и покрытий могут входить соединения, по токсичности тоже не вполне благоприятные, как например стирольно-инденные, нефтеполимерные, полиэфирные смолы, а также эластомеры и термопласты, включающие стирольные, акрилатные, метилвинилпиридиновые, фенольные и некоторые другие группы, которые потенциально в определённых условиях могут выделять токсичные вещества. Однако эти продукты в составе строительных материалов для помещений не запрещены.

Вообще говоря, разработка и производство модифицированных битумных материалов нередко носит целиком эмпирический характер. Это недопустимо, поскольку совершенно невозможно прогнозировать весь комплекс механических и химических свойств получаемого материала, и это вызывает необходимость проведения очень большого объёма опытных работ. Однако, основные подходы к проблеме изложены в очень давней уже работе [1], на это время приходится период наиболее активных практических исследований основ вопроса. К сожалению, до сих пор многообразие полимеров и других добавок не позволяет выстроить универсальную теорию и единый технологический алгоритм совмещения. В то же время, все исследования такого рода основываются на общеупотребительных коллоидных представлениях, и многие закономерности, относящиеся к битумополимерным смесям, имеют весьма точное описание. Кроме того, все законы теории течения полимеров при их получении и применении [2] относятся и к смесям полимеров с битумом. В частности, исследование реологии и реокинетики процесса получения смесей помогает правильно назначить режим ведения этого процесса.

Битум как компонент композиционных мастик, клеев и герметиков, как правило, играет роль основы, т.е. организует среду, в которой в том или ином виде содержатся все остальные ингредиенты смеси (как правило, эластомеры и наполнители). Но в рассматриваемом здесь случае о битуме можно говорить лишь как о компоненте смеси, поскольку его количество относительно мало, а основу продукта составляют полимеры. Термин «смесь», по мнению авторов, является для продуктов, о которых идёт речь, наиболее точным, потому что как правило нет никаких свидетельств проявления химического взаимодействия ВМС битума с модифицирующими добавками, и продукты представляют собой более или менее стабильные коллоидные системы. Иногда встречающиеся данные об эффективной совместной вулканизации, прививке каучуков общего назначения к битумам авторы считают ошибочными, т.к. любые попытки получить эластичный материал в этом случае оказываются неудачными и приводят к получению визуально неоднородных твёрдообразных продуктов, причём мальтены битума всегда образуют в этом случае собственную фазу и при фильтровании из раствора в углеводородах переходят в фильтрат.

Проблеме совместимости битума с полимерами изначально уделяется настолько мало внимания, что нередко встречаются смеси вообще несовместимые, которые при производстве и в таре выглядят гомогенными, но при эксплуатации неизбежно расслаиваются. Надо сказать, что совместимость наиболее известных крупнотоннажных эластомеров с минеральными маслами (составляющими дисперсионную среду битума) хорошо изучена и описана в технической литературе, например [3]. Так, кроме полиизобутилена практически не существует высокомолекулярных синтетических каучуков, неограниченно совместимых с маслами. Все высокомолекулярные вулканизирующиеся каучуки общего назначения типа СКИ, СКД, СКС, а также термоэластопласты ДСТ с маслами и, соответственно, с битумом лишь ограниченно совместимы или полностью несовместимы (как например нитрильный каучук СКН), и при превышении определённой дозировки в расплаве или растворе смеси расслаиваются, а в твёрдом покрытии масло мигрирует из его слоя на поверхность. В растворе имеет важное значение природа растворителя: например, смесь 5% разветвлённого бутадиенстирольного термоэластопласта ДСТ 30р-01 с дорожным битумом, на первый взгляд стабильная, быстро расслаивается на две фазы при введении от 50%об. нефраса С4-155/200 на смесь, хотя и сохраняет кажущуюся однородность в *o*-ксилоле. А ведь применение именно такой битумной смеси рекомендуется отраслевыми нормативами для устройства дорожных одежд на ответственных участках автодорог в нашей стране. Естественно, растворение легкокипящими здесь не применяют, но критерием стабильности такой системы например в парафинистых битумах оно всё-таки является. Между тем, введение в смесь веществ, способных повысить совместимость этих продуктов, не предусмотрено, а оно необходимо.

Коротко следует остановиться на вопросе пластификации битумополимерных смесей. Применяемые нередко для этой цели нефтяные масла, например И-40, хотя и совмещаются с битумной частью, но легко мигрируют на поверхность битумополимерной смеси, снижая таким образом адгезию к любому субстрату за счёт развития слоя граничной смазки. Кроме того, достижение требуемой морозостойкости связано с введением довольно больших количеств масла, что резко ухудшает механические свойства материала. Этого явления можно избежать только применением химических мягчителей, способных хорошо удерживаться в полимерной части, например достаточно распространённого диоктилсебацата (ДОС). Важно также учитывать токсичность этих продуктов, например применять для пластификации относительно более доступный трикрезилфосфат (ТКФ) не следует, поскольку имеются данные о его способности проникать в организм человека через неповреждённую кожу и неясном метаболизме. Если всё-таки имеется потребность использования масел-мягчителей, то для этой цели следует обычно применять высоковязкие специальные масла-пластификаторы для резиновой промышленности, например современный ЯП-15 и его модификации. Выпотевание их намного меньше, но следует учитывать, что далеко не все каучуки вообще допускают пластификацию маслами [3].

Кроме совместимости, при введении каучуков и термоэластопластов в битум особо актуальной становится проблема старения полученных смесей. Если для битума она стоит не так остро (хотя тоже требует обязательного решения при производстве), то для битумополимерных смесей имеет место значительное усиление старения смеси из-за преобладающего старения полимерного компонента. Дело в том, что механизм старения битумополимерных смесей сводится в основном к вулканизации или деструкции полимера, озоновому растрескиванию поверхности, миграции и испарению масел, конденсации ВМС битума с неизбежной потерей всех свойств материала. В некоторых случаях старение усугубляет природа наполнителя, работающего как катализатор. В составе товарных эластомеров присутствуют антистарители (обычно это пространственно затруднённые фенолы), однако их действие, как правило, недостаточно для стабилизации готовых смесей с битумом, т.к. они расходуются уже на стадии приготовления смеси. Каучук высокой степени непредельности имеет высокую склонность к вулканизации даже в отсутствие ускорителей, а это обычно не требуется в термоплавком композиционном материале. При этом возможно фрагментарное образование нерастворимых в углеводородах эбонита и эскапона. Фрагменты последнего легко получают при попытках введения в битум эластомеров на основе бутадиена-1,3, которые склонны к бессерной термовулканизации при температурах от 180°C [3], т.е. при обычных температурах транспортировки и хранения битумов. Учитывая, что в качестве ускорителей вулканизации обычно употребляют соединения серы, например тиазолы, тиурамы и т.п., следует ожидать подвулканизацию смеси каучуков с битумом при нагреве в процессе переработки, укладки, нанесения и т.п., и, естественно, в процессе эксплуатации материала, поскольку большинство нативных соединений серы нефти находятся в битуме. Нужно учитывать, что нормальная вулканизация резиновых смесей происходит обычно при температурах, не превышающих 150°C, т.е. намного ниже температуры обработки битумов.

Введение в битум химически стабильных термопластичных полимеров регулярного строения, в том числе и атактического полипропилена, вообще не следует рассматривать, поскольку они термодинамически несовместимы с битумом, и, к тому же, его свойства никак не улучшают. Исключение составляют полиэтиленовые воски, а также сополимеры алкенов, в частности сополимер этилена и винилацетата, но с содержанием винилацетата не менее 30%. Правда, здесь также имеется ограничение по температуре, т.к. при температурах выше 200°C наблюдается начало разложения полимера с выделением уксусного ангидрида. Многотоннажные тройные этилен-пропиленовые сополимеры приводят при сплавлении с битумом к нетермостабильным смесям с неудовлетворительными прочностными и адгезионными свойствами.

Таким образом, перечисленные обстоятельства приводят к выводу о необходимости замены битума в специальных материалах также и с точки зрения его химической природы. Справедливости ради надо сказать, что би-

тум в смесях с эластомерами имеет одно преимущество: смеси относительно устойчивы к озоновому растрескиванию, поскольку битум содержит твёрдые парафины, ингибирующие этот поверхностный процесс.

Как правило, расплавляемые строительные материалы должны проявлять термопластичные свойства (при этом обычно требуется поддержание определённой вязкости расплава), но при этом иметь высокий предел прочности и относительное удлинение в условиях эксплуатации (в том числе на холоде), а также (иногда это самое главное) – высокую адгезию к определённому виду поверхности. Естественно, они должны сохранять высокую коллоидную стабильность расплава и отсутствие миграции пластификатора или наполнителя из объёма слоя. Состав должен быть устойчив к старению под действием кислорода, озона, температуры, ультрафиолетового излучения.

Выбор химически стабильных смол, способных при отказе от битума обеспечить заданные механические свойства расплава и покрытия, а также адгезию смесей, и в то же время совместимых с наиболее употребительными эластомерами, невелик и определяется химической природой этих смол. Наиболее выгодно применение термопластичных продуктов, повышающих адгезию готовой смеси практически ко всем материалам, в частности тяжёлого остатка ректификации таллового масла, или других побочных продуктов сульфирования целлюлозы. Все остальные возможные продукты являются малотоннажными или токсичными, и по этой причине их не стоит обсуждать. Применение нефтеполимерной и инден-кумароновой смолы вместо битума в рассматриваемом классе продуктов невозможно из-за токсичности и тяжёлого специфического запаха, не поддающегося дезодорированию. Дозировка смол должна обеспечивать нужные механические свойства материала, и ими не следует заменять битум в эквивалентном количестве. Добиваться необходимой вязкости расплава следует в этом случае использованием пластицированного каучука (механической пластикацией или (хуже) с использованием перекисей), либо – что более логично – использовать каучуки меньшей молекулярной массы. Обычно высокомолекулярные каучуки и термоэластопласты имеют определённый интервал специальной вязкости, и в нашем случае следует работать с каучуками с минимально возможной вязкостью, которую допускают стандарты на эти продукты. В этом случае понадобится введение в смесь меньшего количества мягчителя, и улучшится совместимость с термопластичным компонентом. Недостаточную вязкость расплава можно поднять увеличением количества высокодисперсного инертного или усиливающего наполнителя, это попутно позволит снизить себестоимость продукта, неизбежно возрастающую при отказе от битума. Смесь необходимо стабилизировать добавлением антиоксиданта и других противостарителей. Однако, если в смеси присутствуют каучуки высокой степени непредельности, то воспрепятствовать самопроизвольной термической или серной подвулканизации их в системе, как показал опыт авторов, довольно сложно. Поэтому следует рекомендовать по возможности не применять высокопредельные эластомеры типа бутадиеновых или изопреновых, тем более, что в невулканизованном виде они не придают системе нужных свойств (относительное удлинение, прочность на разрыв и др). Как уже было сказано, наилучшим невулканизуемым эластомером для данной области применения является несомненно полиизобутилен [3, 4]. Имеется возможность также использования и других слабонепредельных каучуков, обеспечивающих нужные механические свойства и не склонных к самопроизвольной вулканизации, в частности бутилкаучука, подобранного с вязкостью по Муни при 100°C не выше 35. Следует заметить, однако, что технология совмещения таких каучуков со смолами довольно сложна и требует специального оборудования. В то же время, использовать бутадиенстирольные термоэластопласты, несмотря на их технологичность, следует в рассматриваемых композициях в минимальном количестве, в основном для достижения необходимого относительного удлинения и разрывной прочности. Их применение требует значительного увеличения количества термостабилизатора.

Во всех случаях, как было указано, необходимо стабилизировать смеси введением комплекса противостарителей, что делается на практике при приготовлении битумополимерных смесей крайне редко. Здесь вполне может быть использован обширный опыт стабилизации каучуков и пластиков, однако требуется тщательный опытный подбор количества добавок. Естественно, после замены битума в композиции получается уже совершенно другой материал, требующий проверки соответствия стандартным показателям, и возможной корректировки норм по этим показателям. Следует иметь в виду, что ожидаемое увеличение себестоимости товарного продукта по сравнению с битумосодержащим материалом составляет не менее, чем 25%. Рецептура термоплавого строительного герметика специального применения, которая первоначально включала некоторое количество высокоокисленного битума, была соответствующим образом изменена авторами, и попутно были улучшены некоторые физико-механические показатели. Опыт авторов может быть использован специалистами, занимающимися составлением рецептур любых композиционных материалов, содержащих битум, если имеется потребность в полном или частичном замещении его в составе материала.

Литература:

1. Горшенина Г.И., Михайлов Н.В. Полимербитумные изоляционные материалы. – М.: Недра, 1967.
2. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М.: Химия, 1985.
3. Справочник резинщика. Материалы резинового производства. Под ред. Захарченко П.И. и др. – М.: Химия, 1971.
4. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. – М.: Химия, 1968.