

Эластомерные невулканизованные гидроизоляционные материалы строительного назначения

Ольга В. Карманова	¹	karolga@mail.ru
Александр С. Москалёв	¹	bassilo@mail.ru
Юрий Ф. Шутилин	¹	shurf7@mail.ru
Лариса А. Власова	²	vllar65@yandex.ru

¹ кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

² кафедра технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Реферат. В строительстве широко используются эластомерные профили, которые обладают способностью набухать в воде и заполнять неплотности швов. К таким изделиям предъявляются требования высокой способности к разбуханию, эластичности, стойкости к атмосферным воздействиям. В настоящее время для этих целей используются материалы, в основном, зарубежного производства. В этой связи создание водонабухающих герметиков на основе отечественного сырья, обеспечивающее их импортозамещение, является актуальной задачей. Работа посвящена созданию эластомерных водонабухающих материалов с использованием бентонитовых порошков и изучению их свойств. Проведены сопоставительные испытания импортных и отечественных гидрофильных герметиков. Набухание оценивали по изменению массы образцов до и после выдержки в водопроводной воде. Осуществлено обоснование и выбор компонентов для эластомерных набухающих композиций: в качестве полимерной основы выбран насыщенный этиленпропиленовый каучук, в качестве наполнителей, обеспечивающих высокое набухание – бентонитовые порошки разных производителей в количестве 50–100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Эластомерные композиции изготавливали с использованием лабораторных вальцев при температуре $60 \pm 5^\circ\text{C}$. Профилирование осуществляли на шприц-машине при температуре 120°C . Шприцуемость смесей оценивали по 10-бальной шкале (немецко-русская система). Установлено, что высокое набухание изделий обеспечивается при использовании бентонита Азербайджанского месторождения при его содержании не менее 150 мас. ч. Отмечено, что при повышенных дозировках бентонита ухудшаются технологические свойства бентонитовых шнуров. Показано, что активация бентонита хлоридом и карбонатом натрия позволяет значительно повысить набухание изделий, при этом содержание бентонита в композиции составило 150–200 мас. ч.

Ключевые слова: гидроизоляция, эластомер, набухание, бентонит

Unvulcanized elastomeric waterproofing materials for construction application

Olga V. Karmanova	¹	karolga@mail.ru
Aleksandr S. Moskaev	¹	bassilo@mail.ru
Yurii F. Shutilin	¹	shurf7@mail.ru
Larisa A. Vlasova	²	vllar65@yandex.ru

¹ chemistry and chemical technology of organic compounds and polymers processing department, Voronezh state university of engineering technology, Revolution Av., 19, Voronezh, 394036, Russia

² technology of organic synthesis and high-molecular compounds, Voronezh state university of engineering technology, Revolution Av., 19, Voronezh, 394036, Russia

Summary. In the construction was widespread elastomer profiles, which have the ability to swell in water. Such products should have a high capacity for swelling, elasticity, resistance to weathering. At the present time for these purposes are used materials, mostly of foreign origin. With the increasing pace of construction in Russia the problem of replacement of imported materials is particularly relevant. The work was dedicated to the creation of water-swelling elastomer materials using bentonite powders and study of their properties. Comparative testing of imported and domestic hydrophilic sealants were held. Rationale and choice of components for the cords of bentonite was conducted. Polymer base is saturated ethylene-propylene rubber. Bentonite from different manufacturers used to increase the swelling of the samples. Filler added in an amount of 50–100 phr. The elastomeric compositions were prepared using laboratory roller at a temperature of $60 \pm 5^\circ\text{C}$. Profiling was performed on a syringe-machine at a temperature of 120°C . Extrusion indicator of the mixtures were evaluated on a 10-point scale (German-Russian system). It is found that high swelling products provided using field Azerbaijan bentonite. It is noted that the dosage of bentonite than 150 w.p. deteriorates technological properties of bentonite cords. It has been shown that activation of the bentonite and sodium carbonate chloride can significantly improve product swelling, wherein the bentonite content of the composition was 150–200 w.p.

Keywords: waterproofing, elastomer, swelling, bentonite

Для цитирования

Карманова О. В., Москалёв А. С., Шутилин Ю. Ф., Власова Л. А. Эластомерные невулканизованные гидроизоляционные материалы строительного назначения // Вестник ВГУИТ. 2016. № 4. С. 228–232. doi:10.20914/2310-1202-2016-4-228-232

For citation

Karmanova O. V., Moskaev A. S., Shutilin Yu. F., Vlasova L. A. Unvulcanized elastomeric waterproofing materials for construction application. *Vestnik VSUET* [Proceedings of VSUET]. 2016. no. 4. pp. 228–232. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2016-4-228-232

В строительстве тоннелей для гидроизоляции при щитовой проходке и микротоннелировании применяются системы уплотнения железобетонных элементов на основе эластомерных гидроизоляционных материалов [1]. При строительстве сооружений перерывы в бетонировании, раздельное литье вначале горизонтальной, а затем вертикальной части построек, укладка бетона на металл приводят к образованию так называемых «холодных швов» [2]. Для их гидроизоляции применяются эластомерные материалы в виде шнуров и лент, которые обладают способностью набухать в воде, проникающей в неплотности швов, заполнять свободный объем и препятствовать протеканию воды. Когда временные протечки при устройстве стыков недопустимы, водонабухающие материалы применяются в качестве дублирующей аварийной гидроизоляции строительного объекта [3].

В настоящее время для этих целей используются материалы в основном зарубежного производства: GX-7615, Waterstor, Redstop, Bentostrip, Contite Waterstop, Bentorub и пр. Из водонабухающих эластомерных материалов российских производителей известны материалы Суперстоп, Аквастоп, Барьер, Гидрофест и пр. [3, 4], доля которых в общем объеме производства незначительна. В последнее десятилетие в России отмечается значительный рост темпов жилищного строительства, промышленных зданий и сооружений, поэтому разработка гидроизоляционных эластомерных материалов на основе доступного отечественного сырья является особенно актуальной.

Для изготовления гидроизоляционных материалов применяются добавки, увеличивающие их набухание (полиакриламид, карбоксиметилцеллюлоза, бентонит и пр.) [5, 6]. Наиболее востребованными являются герметики в виде шнуров, жгутов, лент и профилей различного сечения на основе бентонита.

Принцип действия бентонитового гидроизоляционного шнура основан на свойствах бентонита поглощать влагу. Таким образом, в контакте с водой шнур разбухает в пределах ограничивающего его объема и надежно герметизирует места протечек в швах бетонирования. В гидроизоляционных изделиях применяют бентонит с высоким содержанием монтмориллонита. Существуют два типа бентонитов – кальциевый, с низкой степенью набухания и натриевый, с высокой степенью набухания. В объемной форме, где достаточно много свободного места, бентонит может увеличиваться в 15 раз от своего первоначального объема и

в 5 раз от своего первоначального веса за счёт впитывания воды [1].

К набухающим профилям предъявляются требования высокой эластичности, стойкости к атмосферным воздействиям, а главное – высокой способности к набуханию. Поэтому для их производства применяются бутилкаучук, этиленпропиленовый сополимер, полиуретан и другие полимеры, стойкие к внешним воздействиям, в комбинации с гидрофильными наполнителями [7].

При изготовлении неформовых уплотнителей применяется оборудование экструзионного типа. В связи с этим к эластомерным композициям предъявляются требования хорошей шприцуемости и когезионной прочности.

Целью исследований явилась разработка эластомерных невулканизованных гидроизоляционных материалов на основе бентонита – бентонитовых шнуров (БШ), изучение их свойств и разработка рекомендаций по их использованию.

На первом этапе проведены сравнительные испытания по способности набухать в воде промышленных образцов гидрофильных герметиков, поставляемых в Россию зарубежными фирмами и их отечественных аналогов. Исследованы шесть типов образцов в виде жгутов прямоугольного сечения. Полимерная основа и компоненты, обеспечивающие набухание в воде данных герметиков неизвестны.

Испытания проводили в водопроводной воде, химический анализ которой показал наличие следующих компонентов, мг/дм³: соли жесткости (Ca, Mg) – 4,489; железо – 0,085; марганец – 0,050. Как видно в воде присутствуют металлы, входящие в состав бентонитовых глин [8–9]. Образцы промышленных герметиков выдерживали в воде в течение 7 суток с промежуточным отбором проб для определения набухания. Набухание оценивали по изменению массы образцов до и после выдержки в воде:

$$N = 100(m - m_0)/m_0,$$

где m_0 , m – масса образца до и после набухания, соответственно.

Полученные данные представлены на рисунке 1. Из данных рисунка 1 следует, что образцы 1, 2, 5, 6 проявили ограниченное набухание в течение всего срока испытания с увеличением массы в 1,1 - 2,8 раза. Профили 3 и 4 показали набухание с их последующим разрушением после первых суток испытания.

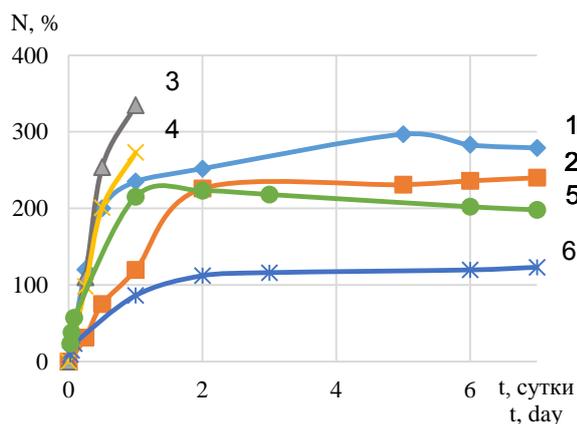


Рисунок 1. Зависимости набухания (N) промышленных образцов зарубежных поставщиков (1–4) и российских производителей (5–6) от времени (t)

Figure 1. Depending swelling (N) industrial designs of foreign suppliers (1–4) and Russian producers (5–6) from the time (t)

На следующем этапе проведено обоснование и выбор компонентов БШ. Выбор компонентов и оптимизацию состава БШ осуществляли исходя из требования обеспечения высокого набухания (не менее 100 %) при условии соответствия технологических свойств материалов нормативным требованиям.

В качестве полимерной основы БШ выбран насыщенный этиленпропиленовый каучук, обладающий уникальными свойствами по стойкости к атмосферному старению. Наполнителями являлись бентонитовые порошки разных месторождений, содержание которых варьировалось от 50 до 300 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Использовали бентониты производства ОАО «Журавский охровый завод» (ГОСТ 28177-89), ОАО «Хакасский бентонит» (ТУ 39-202-86), ООО «Азбентонит» (TS AZ 5048340-01-2005). Рецептуры композиций содержали различные целевые добавки, способствующие лучшему распределению бентонитов в эластомерной матрице (жирные кислоты, поверхностно-активные вещества) [10], а также повышающие набухание (соли и оксиды металлов).

Изготовление композиций проводили на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 с фрикцией 1:1,14 при температуре 60 ± 5 °С. Профилирование осуществляли на шприц-машине МЧТ-65 при температуре 120 °С и скорости 20 м/мин. Шприцуемость смесей оценивали [11] сравнением поверхности граней и ребер образца длиной 20 см, вырезанного из среднего участка, с профилем эталона по 10-бальной шкале оценки шприцуемости (немецко-русская система).

На рисунке 2 представлены результаты испытаний БШ на основе бентонитов разных производителей при их содержании 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

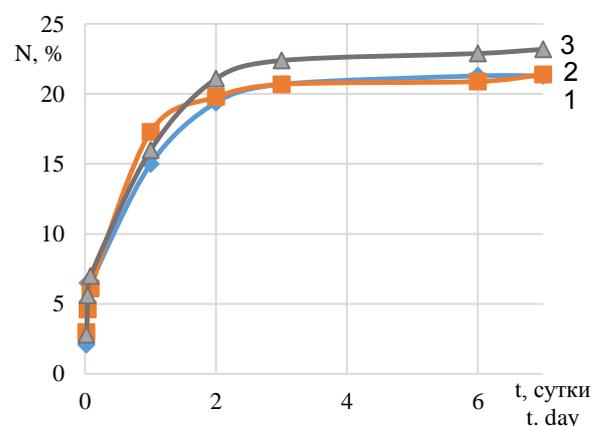


Рисунок 2. Зависимости набухания (N) БШ на основе бентонитов разных производителей от времени (t): 1 – Журавский; 2 – Хакасский; 3 – Азбентонит

Figure 2. Depending swelling (N) CB on the basis of different manufacturers bentonites from the time (t): 1 – Zhuravskiy; 2 – Khakassky; 3 – Azbentonit

Установлено, что максимум поглощения воды наблюдается в течение первых 2-х суток, после чего набухание практически не изменяется и достигает 21,3 % для БШ с бентонитом Журавским, 21 % – Хакасским и 25,2 % с Азбентонитом.

Сопоставление характеристик применяемых бентонитов приведено в таблице 1.

Высокая влажность бентонита, по нашему мнению, является основной причиной низкого набухания, а также возникновения пузырей на поверхности резиновых смесей при их вальцевании, затрудняющих дальнейшее получение монолитного профиля. Отмечено, что при профилировании резко ухудшалась шприцуемость заготовок, показатели которой составили 8–9 баллов. Для интенсификации удаления поверхностной и внутренней влаги процесс сушки осуществляли в 2 этапа: в течение 18 ч при 50 °С, затем в течение 2 ч при 130 °С, в результате содержание влаги составило менее 2 %.

Анализ рассмотренных марок применяемых бентонитов показал, что наиболее высоким содержанием монтмориллонита обладает Азбентонит [10]. Поэтому дальнейшие работы вели с этой маркой бентонита.

Характеристики применяемого бентонита

Table 1.

Characteristics used bentonite

по.	Бентонит Bentonite	Средний химический состав Average chemical composition							Влажность*, % Moisture contents, %
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	
1	Журавский Zhuravskiy	56,3	14,0	4,2	1,5	1,7	1,1	0,6	9,0
2	Хакасский Khakassky	59,7	18,6	3,9	2,8	2,4	1,6	1,0	10,2
3	Азбентонит Azbentonit	60	17,5	5,3	4,5	3,5	2,0	2,7	5,1

*Показатель определяли при 105 °С в течение 2 ч. | index is determined at 105 °С for 2 hours.

Для улучшения свойств бентонитовых порошков их активируют – обогащают катионами более подвижного элемента, при этом происходит замена в структуре бентонита двухвалентных ионов Ca и Mg на одновалентный ион щелочного металла. Активацию бентонита можно проводить различными методами [12]: «мокрый», «сухой», в суспензии.

В данной работе осуществляли активацию бентонита сухим способом, путём механического перемешивания NaCl и Na₂CO₃ с бентонитом и последующей вылежкой в течение 24 ч. Активация в этом случае происходит за счёт остаточной влажности бентонита.

На основе активированного Азбентонита были получены 3 образца, содержащие 3 % NaCl, 5 % Na₂CO₃ и их комбинацию с общим содержанием 7 %, соответственно.

Анализ данных (рисунок 3) показал после активации бентонита набухание композиций увеличивается с 25 % до 175 %.

Для оценки влияния дозировки бентонита на набухание были получены профили, содержащие 100, 150, 200, 250 и 300 мас. ч. Азбентонита. Установлено, что при введении бентонитового порошка более 200 мас. ч. наблюдается существенное увеличение набухания, но при этом ухудшаются технологические свойства БШ.

ЛИТЕРАТУРА

1 Малбиев С.А., Горшков В.К., Разговоров П.Б. Полимеры в строительстве. М: Высшая школа, 2008. 456 с.

2 Попченко С.Н. Гидроизоляция сооружений и зданий. Л: Стройиздат, 1981. – 304 с.

3 Шилин А.А., Зайцев М.В., Золотарев И.А., Ляпидевская О.Б. Гидроизоляция подземных и заглубленных сооружений при строительстве и ремонте. Тверь: Изд-во «Русская торговая марка», 2003. 396 с.

4 Поставки материалов ООО «ПК Совинтех». URL: <http://sovintex.ru/index.php?site=sovintex&p=1434>

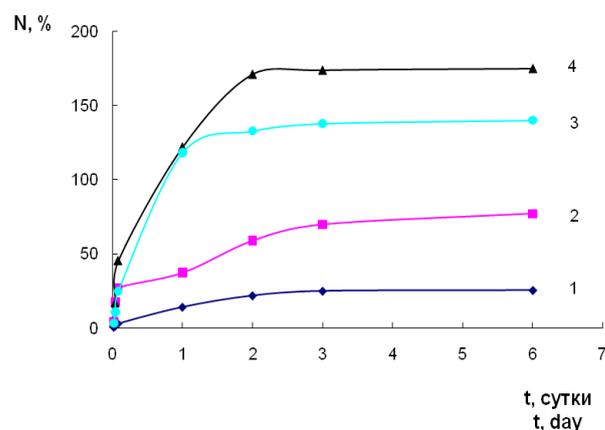


Рисунок 3. Зависимости набухания (N) БШ на основе Азбентонита (100 масс. ч.) от времени (t), с использованием различных электролитических добавок: 1 – без добавок; 2 – NaCl; 3 – Na₂CO₃; 4 – NaCl + Na₂CO₃

Figure 3. Depending swelling (N) CB on the basis of Azbentonita (100 w.p.) from time (t), using different electrolytic additives: 1 – without additives; 2 – NaCl; 3 – Na₂CO₃; 4 – NaCl + Na₂CO₃

В результате проведенных исследований определен состав БШ, обеспечивающий удовлетворительные технологические свойства композиций и высокое набухание изделий на их основе. Рекомендовано введение в этиленпропиленовые каучуки 150–200 мас. ч. Азбентонита, активированного комбинацией из NaCl и Na₂CO₃.

5 Xiang Y., Peng Zh., Chen D. A new polymer/clay nano-composite hydrogel with improved response rate and tensile mechanical properties // European Polymer Journal. 2006. V. 42. № 9. P. 2125–2132.

6 Пат. РФ 2368638 Полимерная герметизирующая композиция для гидроизоляции /Шутилин Ю.Ф., Игуменова Т.И., Черников А.И., Шутилин Д.Ю., Музылев Н.А., Шутилина Е.Ю., Шутилина А.Я. Опубл. 27.09.2009.

7 Черников А.И., Шутилин Ю.Ф., Игуменова Т.И. Разработка рецептуры водонабухающего герметика // Каучук и резина. 2009. № 4. С. 32–34.

8 Сырьевая база ООО «Бентонит Хакасии». URL: <http://b-kh.ru/index.php/ru/okompanii/mestorozhdenie/>.

9 Сырьевая продукция ООО «Garant İnsaat Senaye». URL: http://garantis.az/?kd_89_product_taxonomy=raw_materials&lang=ru/.

10 Пат. РФ 2415886 Соли металлов жирных кислот и способ их получения /Карманова О.В., Кудрина Г.В., Осошник И.А., Енютина М.В., Тихомиров С.Г., Корыстин С.И. Опубл. 10.04.2011.

11 Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В., Серегин Д.Н. Сырье и рецептуростроение в производстве эластомеров: учеб. пособие. Воронеж: ВГТА, 2009. 240 с.

12 Горюшкин В.В. Технологические свойства бентонитов палеоцена воронежской антеклизы и возможности их изменения. URL: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/heologia/2005/01/gorushkin.pdf>.

REFERENCES

1 Mal'biev S.A., Gorshkov V.K., Razgovorov P.B. Polimery v stroitel'stve [Polymers in construction] Moscow, Vysshaya shkola ekonomiki, 2008. 456 p. (in Russian).

2 Popchenko S.N. Gidroizolyatsiya sooruzhenii [Waterproofing of structures and buildings] Moscow, Stroyizdat, 1981. 304 p. (in Russian).

3 Shilin A.A., Zaitsev M.V., Zolotarev I.A. Lipidevskaya O.B. Gidroizolyatsiya podzemnykh sooruzhenii [Waterproofing underterrestrial facilities at construction and repair] Tver', "Russkaya trgovaya marka", 2003. 396 p. (in Russian).

4 Postavki materialov "PK Sovinteh" [LLC. Deliveries of materials] Available at: <http://sovintex.ru/index.php?site=sovintex&p=1434>. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Ольга В. Карманова д.т.н., доцент, кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394066, Россия, karolga@mail.ru

Александр С. Москалёв аспирант, кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394066, Россия, bassilo@mail.ru

Юрий Ф. Шутилин д.т.н., профессор, кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394066, Россия, shurf7@mail.ru

Лариса А. Власова к.т.н., доцент, кафедра технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394066, Россия, vllar65@yandex.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Ольга В. Карманова предложила методику проведения эксперимента, корректировала рукопись до подачи в редакцию

Александр С. Москалёв провёл эксперимент, выполнил расчёты, написал рукопись, несет ответственность за плагиат

Юрий Ф. Шутилин консультация в ходе исследования

Лариса А. Власова обзор литературных источников по исследуемой проблеме

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 03.11.2016

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 30.11.2016

5 Xiang Y., Peng Zh., Chen D. A new polymer/clay nano-composite hydrogel with improved response rate and tensile mechanical properties. European Polymer Journal. 2006. vol. 42. no. 9. pp. 2125–2132.

6 Shutilin Y.F., Igumenova T.I., Chernikov A.I., Shutilin D.Y. et al. Polimernaya germetiziruyushchaya kompozitsiya [Polymer sealant composition for waterproofing] Patent RF, no. 2368638, 2009. (in Russian).

7 Chernikov A.I., Shutilin Y.F., Igumenova T.I. Formulation swellable sealant. *Kauchuk I rezina* [Rubber and rubber] 2009. no. 4, pp.32–34. (in Russian).

8 Syrievaya baza QQQ "Bentonit Khakasii" [Raw material base of "Khakassia Bentonite" LLC] Available at: <http://b-kh.ru/index.php/ru/o-kompanii/mestorozhdenie> (in Russian).

9 Syr'evaya produktsiya «Garant İnsaat Senaye». [The raw products of LLC «Garant İnsaat Senaye»] Available at: http://garantis.az/?kd_89_product_taxonomy=raw_materials&lang=ru/. (in Russian).

10 Karmanova O.V., Kudrina G.V., Ososhnik I.A., Enyutina M.V. et al. Soli metallov zhirnykh kislot [Metal salts fat-acids and their method of preparation] Patent RF, no. 2415886, 2011. (in Russian).

11 Ososhnik I.A., Shutilin Y.F., Karmanova O.V., Seregin D.N. Syr'e I retsepturostroenie [Raw materials and formulations-building in the production of elastomers] Voronezh, VGTA, 2009, p. 240. (in Russian).

12 Goryushkin V.V. Tehnologicheskie svojstva bentonitov paleocena voronezhskoj anteklizy i vozmozhnosti ih izmeneniya [Technological properties of bentonite Paleocene Voronezh anticline and the possibility of change] Available at: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/heologia/2005/01/gorushkin.pdf> (in Russian).

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Olga V. Karmanova doctor of technical sciences, associated professor, chemistry and chemical technology of organic compounds and polymers processing department, Voronezh state university of engineering technology, Revolution Av., 19, Voronezh, 394036, Russia, karolga@mail.ru

Aleksandr S. Moskalev graduate student, chemistry and chemical technology of organic compounds and polymers processing department, Voronezh state university of engineering technology, Revolution Av., 19, Voronezh, 394036, Russia, bassilo@mail.ru

Yurii F. Shutilin doctor of technical sciences, professor, chemistry and chemical technology of organic compounds and polymers processing department, Voronezh state university of engineering technology, Revolution Av., 19, Voronezh, 394036, Russia, shurf7@mail.ru

Larisa A. Vlasova candidate of technical sciences, associated professor, technology of organic synthesis and high-molecular compounds, Voronezh state university of engineering technology, Revolution Av., 19, Voronezh, 394036, Russia, vllar65@yandex.ru

CONTRIBUTION

Olga V. Karmanova proposed a scheme of the experiment, correct manuscript before filing in editing

Aleksandr S. Moskalev conducted an experiment, performed computations, wrote the manuscript, is responsible for plagiarism

Yurii F. Shutilin consultation during the study

Larisa A. Vlasova review of the literature on an investigated problem

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 11.3.2016

ACCEPTED 11.30.2016