

845077

[苏] A·M·基希纳

B·И·库岑科

钱普股 王祥连 译

56112

5/4442

聚合物沥青屋面和防水材料



112

4442

成都科技大学图书馆
基本藏书

聚合物沥青屋面和防水材料

[苏]A·M·基希纳 B·И·库岑科

钱普殷 王祥连 译

中国建筑工业出版社

本书阐明了苏联在建筑与水利工程用的新型的加重熔接聚合物沥青屋面和防水材料的研究成果和使用经验,介绍了有关这类防水材料的物理—力学性能及其长期试验结果,计算了用这类材料制成的屋面和防水层的强度和抗裂性,并叙述了使用苏联首次研制的这种先进材料的屋面和防水工程的先进施工方法。

本书可供防水材料生产与防水施工人员使用。

* * *

А.М.КИСИНА В.И.КУЦЕКО
Полимербитумные Кровельные И Гидроизоляционные
Материалы

СТРИИЗДАТ, ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЛЕНИНГРАД—1983

* * *

聚合物沥青屋面和防水材料
〔苏〕А·М·基希纳, В·И·库岑科
钱普殷 王祥连 译

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
北京市平谷县大华山印刷厂印刷

*

开本: 787×1092毫米1/32 印张: 5¹/₄ 字数: 117千字

1987年11月第一版 1987年11月第一次印刷

印数: 1—7,390册 定价: 0.94元

ISBN7—112—00007—6/TU·2

统一书号: 15040·5318

序 言

苏联建筑工程的现代化施工速度及其巨大规模，要求生产适合于各种不同气候区使用条件的建筑材料，以保证房屋和构筑物的可靠性和耐久性。但当前生产的防水和屋面材料并不符合这些条件。迄今为止，屋面和防水工程的机械化程度在各类建筑工程中仍然是最低的。同过去一样，尽管石油沥青和油毡在苏联各地区的使用要求不同，但它们仍然是应用于防水和屋面工程的最普遍的材料，并且任何地区（包括南方和北方）都生产这类材料。所以如此，并不是由于沥青和油毡本身具有通用性。一般说来，生产通用性的材料是在经济上不合算的一项任务，因为它需要耗用过多的来源短缺的材料。

尽管组织新的生产是有困难的，但扩大防水、屋面和密封材料的品种是合理的，材料可按用途和使用温度条件加以分类。过去人们都把提高质量、可靠性和耐久性以及改善性能等作为整个新研制材料的基础。但目前人们愈来愈强烈地提出了许多新的要求，即：必须在采用新材料施工的条件下实现机械化和缩减人工用量。聚合物化学对实现上述材料的研制任务，提供了很大的可能性。以聚合物为基料研制防水材料，有两个发展方向：其一是聚合物防水材料，其二是聚合物沥青防水材料。发展的未来很可能是属于聚合物材料的，但在近期内，仍将采用聚合物沥青材料。苏联从六十年

代起即开始对以聚合物沥青混合物为基料的防水和密封用玛蹄脂、卷材屋面和防水材料以及沥青混凝土用胶结料等的研究、加工和在工厂与建筑实践中的应用，做了大量的工作。这些材料在苏联很多重要工程都曾经试用过，其中包括：卡霍夫卡和雷布尼茨克灌溉系统，列宁格勒净水结构物，库尔斯克地磁异常的很多工程，尼古拉耶夫斯克矾土厂以及巴拉克沃市化学工厂等。

聚合物沥青材料由于提高了耐热性和抗冻性，从而扩大了其工作能力的范围，并能保证建筑物的可靠性和耐久性。这种材料的主要优点之一是，可以使采用聚合物沥青材料的工程机械化程度达到95%左右。所以如此，只是由于掺入聚合物可以大大改变沥青的性能，从而使聚合物沥青胶结料制成的沥青混凝土能够卷在圆筒上，象卷材一样地铺开，而屋面卷材不需要粘贴，采用熔接法，这样就可以大大减轻和简化施工操作。

本书阐明了在沥青中掺入聚合物掺料以期按预期目的改变防水材料性能的方法，试图说明采用聚合物沥青材料在经济上和实践中的适宜性，并介绍了有关的制作方法以及各建筑部门的使用经验。

本书第一、二、三章系由A·M·基希纳编写，第四、五章系由A·M·基希纳和B·H·库岑科共同编写。

俄罗斯苏维埃联邦社会主义共和国功勋建筑师、教授、科学技术博士C·H·波普钦科是采用聚合物对沥青进行改性工作的创始人和领导人，本书中阐述的很多材料研制问题，都是他的研究成果，他对本书的出版十分关注，并曾提出很多宝贵意见，作者谨在此深表谢意。

目 录

序言

第一章 聚合物沥青材料的性能.....	1
§ 1. 石油沥青及聚合物对其性能的影响.....	1
§ 2. 用聚合物外加剂改善沥青性能的方法.....	14
§ 3. 聚合物沥青混合物.....	18
第二章 聚合物沥青材料的应用试验.....	35
§ 4. 涂刷型防水层.....	35
§ 5. 聚合物沥青密封膏.....	49
§ 6. 水工沥青聚合物混凝土.....	61
第三章 新型聚合物沥青卷材.....	68
§ 7. 聚合物沥青卷材的性能.....	68
§ 8. 使用条件对防水和屋面材料耐久性的影响.....	80
§ 9. 防水层和屋面的耐久性预测.....	90
第四章 聚合物沥青卷材的生产.....	106
§ 10. 加筋卷材的品种与性能.....	106
§ 11. 聚合物沥青卷材的生产.....	117
§ 12. 无胎卷材的生产.....	121
第五章 新型卷材在建筑工程中的应用.....	130
§ 13. 用熔接法铺设屋面防水层.....	130
§ 14. 聚合物沥青卷材防水层的铺设.....	141
§ 15. 关于工程综合机械化的评介.....	147
参考文献.....	161

第一章 聚合物沥青材料的性能

§ 1. 石油沥青及聚合物对其性能的影响

1813年发表的英国专利，首次提到了关于橡胶在沥青材料中的应用问题。30年代橡胶价格下跌，对聚合物的利用是一种强大的推动力。人们为了寻找销售市场，曾经注意到橡胶应用于道路路面的试验性工程。如果说1943年阿布拉加姆（Абрагам）发表的关于阐述这种问题的著作的第一部述评中，包括了116种名称的工程，那末，仅在1945~1954年著作的述评中，就已经有182个工程被引用。聚合物沥青材料从应用于道路路面开始，用途不断扩大，多年来曾出现过彩色防水材料，密封膏，防腐蚀涂料，屋面卷材和玛蹄脂材料等等。如果谈到应用于上述目的的聚合物，那么，我们几乎可以十分肯定地说，差不多所有的合成聚合物，都曾被掺入到沥青混合物中，进行过试验。尽管其作用效果各不相同，但是一般说来，只要聚合物能与沥青制成混合物，混合物就可以具备其中聚合物部分的优越性能，包括：弹性，高温下的低流动性，低温下的抗裂性和柔性等。

苏联关于聚合物沥青材料的第一部著作是出现在战后时期，作者是П.Д.格列巴夫（П.Д.Глебав），Н.В.米哈依洛夫（Н.В.Михайлов），Г.И高尔舍宁（Г.И.Горшенин），А.С.科里巴诺夫斯卡娅（А.С.Колбановская），Н.С.

波克罗夫斯基 (Н.С. Покровский) 等。

魏捷涅耶夫 (Веденеев) 所在的全苏水利工程科学研究所从1946年起, 就着手测定了橡胶粉对沥青和沥青玛蒂脂建筑性能的影响, 开始了改性沥青的研究工作。中亚细亚某一灌溉系统曾应用掺橡胶粉的沥青玛蒂脂, 封闭钢筋混凝土衬砌板间的变形缝。目前, 这种玛蒂脂已经是具有工业生产规模的为数不多的几种聚合物沥青玛蒂脂之一。全苏水利工程科学研究所 Н.С. 波科罗夫斯基后来又曾在工作中研究了掺聚异丁烯、乳胶的混合物的性能。目前, 全苏水利工程科学研究所已积累了有关聚合物沥青材料生产和应用方面的丰富的经验。本书着重于介绍这些研究成果。

现在要把已经研制出来的混合物一一列举已似乎是不可能的事, 因为有大量的关于发明创造的综述和单篇的论文, 甚至参考资料等[2和20]都对这些混合物作了介绍, 但从研究工作的进展情况可以说明, 目前还处于积累资料的阶段, 资料本身还没有系统化, 也不够完整, 往往失之过简, 而且也没有把研究混合物的各种方法加以对比, 实际上就是缺乏按所掺聚合物的品种进行分类的方法。

如果试图按聚合物沥青材料的应用范围加以分类(表1), 则主要的分类参数应为粘度及与之直接有关的聚合物掺量。粘度决定着工艺性和制成的混合物的稠度, 表面涂刷的可能性, 以及能否与矿物成分拌合或制成易于涂布的卷材涂盖料, 等等。沥青基冷稀释玛蒂脂及乳化玛蒂脂在这种分类方法中占有特殊的地位, 其性能须在稳定后, 即在溶剂和水分蒸发后才会显现出来, 因此聚合物的掺量系决定于涂层的要求, 而所需的粘度则须在配制和涂刷过程中掺入稀释剂来调节。

类 别	外 加 剂 举 例
塑 化 剂	齐 聚 物
结构形成剂	油 脂
	橡 胶
	聚 乙 烯
	乙烯与丙烯共聚物
	聚 丙 烯
混 合 剂	精馏苯乙烯、苯的蒸馏残渣

把混合物按聚合物对沥青的作用特征加以分类，是最为重要的，但目前还只能用初步，近似的方法加以分类。从概念方面讲，沥青是胶体分散体系，其中的分散介质是油分，而分散相是沥青质，可以设想，分散介质成分中所含的外加剂并不会和沥青发生作用，而只是与分散相结合。

С.Н.波普钦科 (С.Н.попченко) [24]曾建议把外加剂按其对于沥青的作用特征加以分类。塑化剂成分中包含有分散介质，例如油脂或齐聚物外加剂都具有这样的作用[33]，它们都能显著降低脆点，提高抗裂性和抗冻性，但会降低耐热性。结构形成剂可以分布在分散介质中（聚合物掺量不大时）或在沥青中形成本身的结构网，所有的弹性体和塑料都属于这类外加剂。聚合物骨架一方面可以保证强度，并在高温下不致产生流动；另一方面又可保证其低温下的变形性，从而可以扩大混合物工作能力范围（见表1）。

就以上所述的聚合物沥青材料的应用范围来说，其中最重要的是结构形成剂，因为它可以保证所需的混合物在较大的温度范围内具有力学性能。应当特别强调的是，聚合物沥青材料工作能力范围的扩大与目前沥青的广泛应用有所不

同，后者是不论其工作能力范围如何，而毫无根据地在苏联各个气候区中应用的（图1）。例如，油毡应用于中亚细亚和克赖涅姆北部，就是不管其在 70°C 下流淌和 -30°C 下开裂的，这样就会显著降低防水层的使用期限。基于上述情况，目前屋面敷设的工作量几乎与屋面修缮的工作量相等[21]。从图2中可以看出使用耐久性较好的材料的经济合理性，同时也可看出，防水层在经常需要修理的情况下每1平米的造价会增加到何等程度。

现在再来谈谈石油沥青。首先应当指出，石油沥青是道路路面用的主要材料，同时也是很多防水、屋面和密封的主要材料。尽管沥青的产量不断地增长，但其需求量增长更快，因此苏联的沥青需求量总共只能满足80%。最近几年出现的能源危机，使石油原料的供应问题愈益尖锐化。

考虑到全世界都感到石油原料缺乏，人们已开始注意到必须深入研究沥青的性能和构造，以期改善其质量。新的化学和物理-化学分析方法在很多方面为解决这项任务提供了方便的条件，从而大大加深了我们对沥青的了解。另一方面，对沥青作为生产道路、建筑、防水和屋面材料的原材料，也提出了很多有根据的理由[9]。目前已经对生产这类沥青用的石油，制订了分类方法。

沥青的化学成分很复杂，从沥青中已发现的化合物的一览表包括有300多种名称。如果考虑到沥青的生产方法及生产制度的变化不大，则引起沥青成分变化的就是原料。很明显，要求沥青的成分完全一致，是不可能的，而且实际上也是不合理的。马尔库松（Маркусон）曾提出了目前所公认的沥青组分的名称，即：碳化物——不溶于二硫化碳；碳沥青——不溶于四氯化碳；沥青质——不溶于烷属烃；软沥青

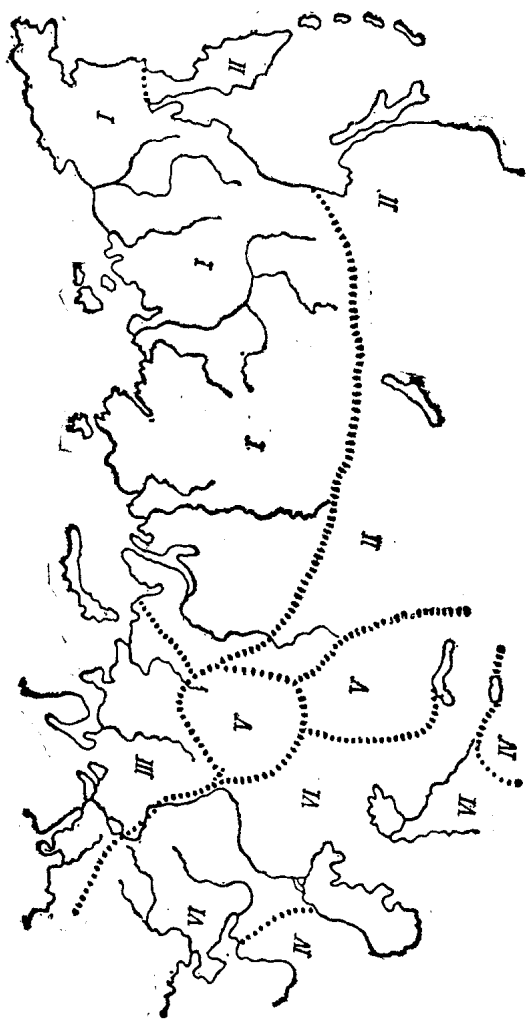


图 1 苏联建筑的气候区 (I-VII)

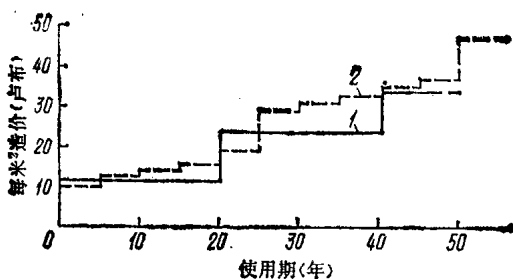


图 2 屋面防水层造价与使用期限的关系

1—聚合物防水层，2—油毡

质——可溶于低沸点饱和碳氢化合物，通常可用吸附法使其分成树脂和油分。

马尔库松法曾经过较大的修改，主要是修改了关于如何分离软沥青质部分的问题。作为吸附剂，采用漂白土、氧化铝、硅胶等；作为提取油分的萃取剂，采用戊烷、己烷、庚烷、三氯甲烷、四氯化碳、二乙醚等[25]。

根据苏联目前采用的、经过全苏国家道路科学研究所改进的全苏石油工业科学研究所的方法，软沥青质又可分为很多馏分，包括：可溶于苯、醇苯混合物的树脂，以及含烷烃-环烷烃、单环和多环碳氢化合物等馏分的油分。油分是沥青中最轻的成分。烷烃-环烷烃组分[27]中仍包括有正构和异构烷烃，以及含5~6节的环烷环的化合物。芳香核与1~3个环烷环化合，将生成单环烃基（表2），其特征也是存在

有长链烷基取代基。

二环和多环芳香烃馏分的组成中包括有稠芳香环，并且与烷烃-环烷烃馏分相比，其中硫、氮和氧的含量较高。平均每分子中含有2.3~3.5个芳香环和1~3.5个环烷环。应当指出，从一个组分转变为另一个组分并无明显的界限，这一点从沥青的色谱中看起来特别明显。以上是我们想强调的关于通常划分为组分的相对性。

油分转变为树脂时，聚合度和芳香度都有所增大，树脂的每个“分子”中平均有3~4个芳香环和2个环烷环，元素组成中的碳、硫、氮、氧的含量都有所增大，分子量增大到800~1200[32]。沥青质是沥青的高分子成分，从沥青中分离出来的沥青质，呈深褐色至黑色，密度大于1，不能熔化，但加热时会分解，含碳量达78~80%，其中集中了大部分的氮、硫、氧和金属。

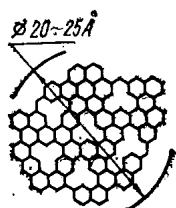
曾根据氧化沥青质电子显微镜检测、红外光谱、X射线结构分析以及便携式微量X射线计—光谱等资料的对比，提出了关于沥青质化学构造的假设模型，其中含有168~169个碳原子，有33~35个碳原子系作为烷基取代基（18~19个甲基，15~16个次甲基），芳香环数为42~43，芳香度为0.32，沥青质元素粒子的算术平均直径为 $(21\sim25)\times10^{-10}$ 米。

沥青质构造的特征是很有规则的多环体系——具有直径为 $(8.5\sim15)\times10^{-10}$ 米的两个匀整的盘状层。聚核片缩合成层，厚度达 $(16\sim20)\times10^{-10}$ 米，总计包括5~6层，各层间的距离为 $(3.55\sim3.70)\times10^{-10}$ 米，饱和构造内各节间的距离为 $(5.5\sim6)\times10^{-10}$ 米。人们曾根据上述数据，建立了沥青质多环构造的模型(图3)。沥青的构造和性能即取决于以上所述的主要组分——油分、树脂和沥青质之间的

各种沥青的色谱区段的特征

表 2

成 分	由各种石油生产的沥青成分的特征						
	伊利重 质沥青	亚列格 沥青	布佐夫 尼沥青	阿纳斯 达沥青	图依玛 沥青	巴尔伊 斯拉夫 沥青	罗马什 金沥青
烃类:							
平均分子量	514	621	669	413	515	600	649
酸值, KOH毫克	2.70	1.40	1.53	1.42	0.54	1.49	0.93
碘值, %	26.0	30.7	36.2	36.6	29.1	34.6	32.8
元素成分, %:							
C	87.6	85.7	87.6	87.6	—	87.0	87.4
H	11.5	11.9	12.4	11.9	—	11.9	12.3
O + N + S(按差值计)	0.95	2.39	—	0.47	—	1.11	0.28
C:H	7.6	7.3	7.1	7.3	—	7.28	7.1
树脂:							
平均分子量	—	1245	1105	1245	1319	1127	1119
酸值, KOH毫克	1.79	0.96	1.79	0.98	0.29	0.49	0.81
碘值, %	26.6	23.7	27.1	30.1	24.2	29.7	30.6
元素成分, %:							
C	82.4	84.9	84.7	84.6	—	85.15	83.8
H	9.87	10.2	10.3	9.98	—	10.1	10.8
O + N + S(按差值计)	5.96	4.95	4.95	5.43	—	4.80	5.46
C:H	8.55	8.2	7.9	8.6	—	8.1	7.9
沥青质:							
平均分子量	2078	2025	2050	2030	1780	2790	2020
酸值, KOH毫克	3.15	2.54	3.86	2.39	1.62	1.81	1.11
碘值, %	35.8	43.4	40.1	42.1	57.2	47.1	34.9
元素成分, %:							
C	85.5	86.2	85.2	85.9	84.2	88.2	84.0
H	8.28	8.56	8.41	8.11	7.48	8.12	7.46
.....	0.89	1.41	0.51	0.35	3.78	1.60	3.88
O + N + S(按差值计)	5.35	3.60	5.90	5.60	4.56	2.10	4.48
C:H	10.1	10.0	10.9	0.7	11.1	10.8	11.2



每排中 碳原子数	每排中 的环数
5	2
15	7
15	14
10	8
10	6
17	5
16	5
14	5
13	4
12	2
5	
总数	
136	53

图 3 沥青质多环构造的假设模型

比例。

关于沥青的构造问题，到目前为止还没有统一的见解，但多数研究工作者都以涅尔林什捷依恩（Нелленштейн）首先提出并在后来很多著作中得到发展的概念为依据[2]。沥青被认为是具有沥青质核的胶束构造的胶体系统，而沥青质核则系由树脂稳定在油分散介质中。各种沥青胶体结构的区别不仅决定于各组分间的量的关系，而且决定于其质的成分。有人建议依据沥青的胶体状态分为如下几种，即：溶胶体、溶胶-凝胶体和凝胶体。

A.C. 科尔巴诺夫斯卡娅[9]曾建议按主要的结构形成剂（油分、树脂和沥青质）的含量比例，把沥青分为如下三类：

I 类结构是在软弱结构的树脂分散介质中沥青质自身形成凝聚网络——骨架。形成网络的沥青质，通过分散介质薄层与极性憎液部分相互作用。在亲液表面吸附有树脂。同时还发现，沥青质亲液性不同时，形成 I 类构造所需的树脂浓度也有所变化。通常这类沥青含沥青质 25% 以上，树脂 24% 以下，油分 50% 以上。

Ⅱ类结构是在结构树脂的分散介质中稳定的沥青质悬浮液。沥青质之间并不相连，它们都吸附有树脂，并且树脂在薄膜状态下仍具有较高的粘度和强度。Ⅱ类沥青含沥青质18%以下，树脂36%以下，油分48%以下。

Ⅲ类结构是介于Ⅰ类和Ⅱ类之间，其中沥青质的各个聚集体系处于由树脂结构的分散介质中，但分散度较Ⅱ类小，较Ⅰ类大。按组分成分来说，它们也是介于Ⅰ类和Ⅱ类之间，其中沥青质的含量相当大，足以使各个极性部分之间产生相互作用，但还不足以形成连续的结构骨架。Ⅲ类沥青含沥青质21~23%，树脂30%以上，油分49%以下，其个别成分的化学组成随沥青的生产工艺及石油原料的性质而有所不同。这些差别无疑地会影响到性能，但主要结构形成成分的比例则起着决定性的作用。因此，凡查明每种成分的作用后所提出的分类方法，都与沥青的成分、结构和性能等等联系在一起。

一旦确定了沥青的类别后，便可预测其在实际使用条件下的性能。人们对沥青的了解愈深入，预测的结果愈正确。关于沥青性能方面应当指出的是，把沥青作为商品来评价的指标，并不能反映沥青的使用可能性。

所谓沥青的“商品指标”，是指其在室温下的稠度和变形性。而ГОСТ22242-76中所列按弗拉斯（Фрас）法测定的脆点，是说明负温条件下的变形性和强度。

为了弥补这一缺陷，人们曾进行了大量的工作，以便确定各种商品指标和沥青组成之间的相互关系。这些工作的重要意义，是在于它从各方面弥补了关于缺乏一般沥青组分成分测定方法的缺陷，当然，测定指标本身作为参考资料的价值还不小。例如，使用沥青时对组分成分与针入度之间的关

系还了解得不够，因为这些参数是说明两种标准温度（ -25 和 0°C ）下的稠度，而沥青则是，譬如，在 $-30\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的温度下使用的。

为了确定沥青在各种实际用途下的适宜性，必须掌握沥青在施工和使用温度范围（ $200\sim -50^{\circ}\text{C}$ ）内的物理-力学性能。在上述温度范围内，沥青系处于各种不同的物理状态下：由固体到液体。

沥青的粘度系变化在14个等级范围内。粘度、强度和变形性具有很大的实际意义。通常沥青系在 $60\sim 200^{\circ}\text{C}$ 范围内进行工艺加工，其中包括：泵送、与外加剂拌合、涂刷到隔离表面上等，为此必须了解沥青的粘度。此外，由于沥青的使用温度是 $60\sim -50^{\circ}\text{C}$ ，我们还必须了解沥青在这一温度范围内的强度和变形性。

A.C科里巴诺夫斯卡娅曾测定了整个三类沥青在施工和使用温度范围内的流变性能。根据物理-化学力学原理，胶体系统的流变性能可以用下列五个主要指标表示：

非破坏结构强度 $10m$ ；

最大破坏变形 εm ；

屈服极限；

破坏和非破坏结构粘度；

标准瞬时弹性模量 G_1 和均衡弹性模量 G_m 。

图4所示为道路沥青的流变状态图，表3说明其特征值。I类沥青在弹脆性状态下的特点是弹性模量值高，剪切和弯曲极限变形小；只有在高弹性状态下，变形是可逆的；在弹塑性状态下存在有屈服极限，其非破坏结构粘度高，超出破坏结构极限粘度三个数量级之多，并存在触变性；在上述状态范围内粘度变化很小。科里巴诺夫斯卡娅沥青流变型