

ОСОБЕННОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПОЛИУРЕТАНОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ НА ПРАКТИКЕ

Канд. хим. наук БЕЛЯЦКИЙ В. Н.¹⁾, канд. техн. наук КРИВОГУЗ Ю. М.²⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет,

²⁾Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси

Для развития новых технологий в современном гражданском, промышленном и дорожном строительстве особый интерес представляют материалы на базе промышленно выпускаемых полиуретанов (ПУ) и уретановых олигомеров [1–3]. Благодаря теплостойкости, эластичности, водостойкости, а также стойкости к воздействию неорганических солей, масел, бензина ПУ применяются для заделки швов строительных сооружений, трещин и выбоин автомобильных дорог и аэродромов с цементно- и асфальтобетонными покрытиями [4–7]. Кроме того, одним из перспективных направлений применения ПУ в строительстве является получение полимербетонов. В [8] показана принципиальная возможность изготовления полимербетонов с использованием ПУ смолы (Macroplast UK 8103 фирмы «Хенкель») и песчано-гравийной смеси. Основным сдерживающим фактором развития данного направления является высокая стоимость ПУ, что делает неконкурентоспособными полимербетоны относительно традиционных строительных материалов.

Одним из путей решения проблемы снижения стоимости материалов, содержащих ПУ, является использование вторичных ПУ, т. е. получение путем рециклинга из их отходов олигомерных продуктов, пригодных для различного использования, в том числе и в строительстве. Однако для успешного применения олигомерных продуктов, полученных из отходов ПУ, требуются понимание специфики их отверждения, изучение влияния различных факторов на этот процесс с целью управления технологическими параметрами формования и свойствами конечного продукта.

В связи с этим целью данной работы являются исследование особенностей отверждения вторичных олигомеров, полученных путем термической деполимеризации отходов на основе сшитых ПУ в присутствии изоцианатного сшивающего агента, анализ свойств отвержденных продуктов, а также изучение возможности получения с использованием продукта олигомер-

но-битумных вязких композиций для дорожно-строительного и строительного применений.

В работе использовали аддукт для битумных материалов (АБМ, ТУ ВУ 400084698.226–2009), полученный в Институте механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси путем термической деполимеризации отходов на основе сшитых ПУ. Исходный АБМ представляет собой затвердевшую массу коричневого цвета, которая при нагревании до 50–60 °С приобретает вязко-текучие свойства и обладает хорошей растворимостью в спирте, ацетоне, этилацетате, бутилацетате, метилхлориде, хлороформе и растворителях типа нефрас.

В качестве сшивающего агента использовали полиизоцианат (ПИЦ) производства ОАО «Корунд», (г. Дзержинск, Россия). Для получения полимер- и асфальтополимербетонов применяли дорожный битум марки БНД 90/150, песчано-гравийную смесь и песчано-гравийную смесь с добавлением дисперсных гранитных отсеков Микашевичского карьера.

Процесс отверждения АБМ проводили при комнатной температуре. Изучали влияние растворителя и концентрации отвердителя на ход процесса отверждения и свойства полученных продуктов.

Анализировали плотность, водопоглощение и прочность на сжатие отвержденного образца. Плотность определяли как отношение массы образца к объему (массе) вытесненной воды. Водопоглощение оценивали по сорбции воды воздушно-сухим образцом. Испытания на сжатие проводили на испытательной машине Instron Universal Testing Machine-Series 5567 (Великобритания) при скорости нагружения 50 мм/мин.

Экспериментально установлено, что при комнатной температуре в силу высокой вязкости АБМ крайне затруднительно получить гомогенную смесь аддукта со сшивающим агентом. В то же время нагревание АБМ в присутствии ПИЦ приводит к его быстрой полимеризации. Время отверждения АБМ в этих усло-

виях составляет порядка 1–5 мин в зависимости от температуры нагрева и концентрации ПИЦ. Поскольку в строительной практике предпочтение отдается подобным реакционным композициям с длительной жизнеспособностью (большим временем отверждения), практическое применение АБМ в исходном виде достаточно проблематично.

С целью повышения времени отверждения АБМ в дальнейших экспериментах использовали ряд растворителей, отличающихся по природе. Образцы АБМ растворяли в смеси хлорорганических растворителей (смесь метилхлорида и хлороформа), этилацетате, бутилацетате, нефрасе марки 130/150. Использование растворителей позволяет увеличить время отверждения АБМ от одного до нескольких часов. При этом обнаружены следующие особенности отверждения АБМ.

В начале процесса отверждения наблюдается слабое вспенивание реакционной массы АБМ. При длительном выдерживании отвержденных образцов на воздухе происходит плавное снижение их массы в пределах до 1–2 мас. %. Поскольку готовые образцы не растворяются в используемых растворителях, реакция сшивания, по-видимому, сопровождается выделением паров растворителя, что и приводит к вспучиванию полученных образцов. Данное предположение подтверждается тем, что в образцах, полученных в отсутствие растворителя, вспучивания не наблюдается и выделение газообразных продуктов при химическом взаимодействии АБМ и ПИЦ не происходит.

Результаты исследования влияния природы растворителя на плотность отвержденных образцов АБМ представлены в табл. 1.

Для образцов, полученных в отсутствие растворителя (образец № 1), плотность близка к 1 г/см^3 и приближается к теоретическому значению для ПУ – $1,2 \text{ г/см}^3$. При использовании в качестве растворителей этилацетата и бутилацетата значения плотности наименьшие и составляют $0,42 \text{ г/см}^3$, в то время как для нефраса 130/150 и хлорорганического растворителя плотность находится в пределах $0,8–0,9 \text{ г/см}^3$ (табл. 1). Указанные отличия в значениях плотности, вероятно, связаны с различной способностью растворителей диффундировать из объема образца и формировать его пористую структуру.

В табл. 2 отражены данные по изучению влияния концентрации отвердителя ПИЦ на

ряд ценных технических показателей свойств отвержденных образцов АБМ.

Таблица 1

Влияние природы растворителя на плотность отвержденных образцов АБМ

| № образца | Растворитель | Концентрация растворителя, мас. % | Соотношение АБМ/ПИЦ | Плотность, г/см^3 |
|-----------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------|----------------------------|
| 1 | – | – | 5/1 | >1,00 |
| 2 | Бутилацетат | 20 | | 0,42 |
| 3 | Этилацетат | | | 0,42 |
| 4 | Нефрас 130/150 | | | 0,90 |
| 5 | Смесь метилхлорида и хлороформа | 15 | | 0,82 |

Таблица 2

Влияние концентрации ПИЦ на свойства отвержденных образцов АБМ, растворенного в 20%-м растворе смеси метилхлорида и хлороформа

| № образца | Концентрация ПИЦ, мас. % | Плотность, г/см^3 | Прочность на сжатие, МПа | Водопоглощение, % |
|-----------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------|
| 1 | 5,0 | 0,60 | 0,9 | < 1 |
| 2 | 7,0 | 0,68 | 1,4 | < 1 |
| 3 | 10,0 | 0,72 | 1,1 | < 1 |
| 4 | 15,0 | 0,91 | – | < 1 |
| 5 | 20,0 | 1,00 | – | < 1 |

Как свидетельствуют данные, представленные в табл. 2, с повышением количества отвердителя значения плотности возрастают и образцы отвержденного АБМ становятся более твердыми. При этом водопоглощение не претерпевает изменений в зависимости от концентрации отвердителя. Однако при введении отвердителя в реакционную композицию в количестве более 7 мас. % наблюдается снижение прочности на сжатие. Вероятно, что в результате формирования в ходе отверждения более густой сетки химических связей в присутствии повышенных концентраций отвердителя происходит снижение упруго-эластичных свойств и повышение хрупкости отвержденных образцов. Следовательно, оптимальным является введение отвердителя в раствор АБМ в количестве 7–10 мас. % с учетом достаточно высокой стоимости отвердителя. При соотношениях АБМ/отвердитель происходит потеря упругих свойств получаемого материала.

В результате исследования возможности получения битум-олигомерного вяжущего на основе АБМ и битума установлено, что прямое введение АБМ и отвердителя в разогретый битум приводит к ярко выраженному пластифицирующему эффекту. Полученное таким

образом битум-олигомерное вяжущее легко деформируется под нагрузкой. В серии опытов, проведенных на образцах битума, обнаружено, что пластифицирующий эффект особенно сильно проявляется при введении АБМ с растворителем, при введении АБМ без растворителя этот эффект выражен слабее. Данный факт, видимо, связан с затруднением протекания отверждения в объеме битума в силу пространственных и стерических препятствий.

Для получения битум-олигомерных образцов на основе АБМ и битума применена следующая процедура: в разогретый битум ввели предварительно выдержанную в течение 1,5–2,0 ч смесь АБМ и отвердителя на стадии образования сетчатого сополимера [9], что позволяло получить образцы с удовлетворительными механическими свойствами. Еще более прочность подобных образцов возрастает при введении в состав материала песчано-гравийной смеси с добавлением дисперсных гранитных отсеков Микашевичского карьера. В качестве вяжущего в этом случае использовали предварительно полученный «предполимер» аддукта с изоцианатным отвердителем на стадии схватывания (через 1,0–1,5 ч после смешения компонентов). Показатели свойств для стандартных балочек размером 40×40×160 мм, изготовленных из указанной композиции, представлены ниже: $\sigma_{сж} = 8–9$ МПа; $\sigma_{изгиб} = 3,5–3,8$ МПа; водопоглощение – 1,0–1,8 %; морозостойкость – более 50 циклов замораживания/оттаивания при минус 18 °С.

При оптимальном порядке смешения компонентов (соотношениях отвердитель/АБМ от 1:5 до 1:10, отвержденный АБМ/битум от 1/10 до 1/20, наполнитель – 5–7 %) получены композиты с коротким сроком набора максимальных значений прочности и достаточно высокими показателями механических свойств [10, 11].

Таким образом, материалы на основе модифицированного АБМ и битума с добавлением минеральных наполнителей пригодны для практического использования в композитах дорожно-строительного назначения.

ВЫВОДЫ

1. Изучены особенности отверждения АБМ без и в присутствии растворителей. Показано, что время «жизни» АБМ, не содержащего растворитель, в зависимости от температуры нагрева и концентрации отвердителя (ПИЦ) составляет 1–5 мин. Использование растворителей позволяет увеличить время отверждения АБМ от одного до нескольких часов.

2. Исследовано влияние природы растворителя на плотность отвержденных образцов АБМ. Отличия в значениях плотности обуславливаются различной способностью растворителей диффундировать из объема образца и формировать его пористую структуру.

3. Установлено, что с повышением количества отвердителя значения плотности возрастают, и образцы отвержденного АБМ становятся более твердыми. Однако при введении отвердителя в реакционную композицию в количестве более 7–10 мас. % происходит при сжатии снижение прочности и упругих свойств.

4. Обнаружено пластифицирующее влияние АБМ на битум, усиливающееся при введении АБМ совместно с растворителем.

5. Показано, что материалы на основе АБМ и битума с добавлением минеральных наполнителей пригодны для практического использования в композитах дорожно-строительного назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов, Ю. С. Структура и свойства полиуретанов / Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеев. – Киев, 1970.
2. Райт, П. Полиуретановые эластомеры: пер. с англ. / П. Райт, А. Камминг. – Л.: Химия, 1973.
3. Саундерс, Дж. Х. Химия полиуретанов / Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
4. Модифицированные полиуретаны и лакокрасочные материалы на их основе / НИИ технико-экономических исследований. Сер. Лакокрасочная промышленность. – М., 1978. – 15 с.
5. Современные материалы для строительства, ремонта и содержания искусственных сооружений на автомобильных дорогах / под ред. Я. Н. Ковалева. – Минск: БНТУ, 2006. – 335 с.
6. Полякова, Т. Л. Полиуретановые герметизирующие материалы в сборном домостроении: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Т. Л. Полякова. – М., 1994.
7. Фрейтаг, В. Краски, покрытия и растворители / В. Фрейтаг, Д. Стайе. – СПб., 2006. – 450 с.
8. Быстротвердеющие полимерные композиты / Д. И. Медведев [и др.] // Поликомтриб-2007: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2007. – С. 163, 164.
9. Медведев, Д. И. Использование полиуретанов в дорожном строительстве / Д. И. Медведев, В. Н. Беляцкий // Наука – образованию, производству, экономике: тез. докл. седьмой Междунар. науч.-техн. конф. – Минск: БНТУ, 2008. – Т. 2. – С. 126.
10. Медведев, Д. И. Использование гранитных отсеков в дорожном строительстве / Д. И. Медведев, В. Н. Беляцкий, И. В. Дубинчик // Наука – образованию, производству, экономике: тез. докл. седьмой Междунар. науч.-техн. конф. – Минск: БНТУ, 2009. – Т. 2. – С. 164.
11. Медведев, Д. И. Использование отходов производства полиуретанов для ямочного ремонта дорог / Д. И. Медведев, В. Н. Беляцкий / Наука – образованию,