

«НАУКА И ТЕХНИКА» 2012. - № 2. - С.68-70

УДК 678.664:652.21

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

Канд.хим.наук В.Н. Беляцкий¹, канд.техн.наук Ю.М.Кривогуз²

¹*Белорусский национальный технический университет, 220013, г.Минск, пр-т. Независимости, 65*

²*Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси, 246050, г.Гомель, ул. Кирова 32 а, e-mail: otdel5mpri@tut.by*

Введение

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 удовлетворительной 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 получения полимербетонов. В работе [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 и получение путем рециклинга их отходов олигомерных продуктов, пригодных для различного при-

менения, в том числе и в строительстве. Однако для успешного применения олигомерных продуктов, полученных из отходов ПУ, требуется 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 является 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 полученного продукта олигомерно-битумных вяжущих композиций для дорожно-строительного и строительного применений.

Экспериментальная часть

В работе использовали аддукт для битумных материалов (АБМ, ТУ ВУ 400084698.226-2009), полученный в Институте механики металлополимерных систем им. 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°C) 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 полимербетонов и асфальтополимербетонов применялись дорожный битум марки БНД 90/150, песчано-гравийная смесь и песчано-гравийная 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 при сжатии отвержденного АБМ. 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.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально установлено, что при комнатной температуре в силу высокой вязкости АБМ крайне затруднительно получить гомогенную смесь аддукта с сшивающим агентом. В тоже время нагревание АБМ в присутствии ПИЦ приводит к его быстрой полимеризации. Время отверждения АБМ в этих условиях 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), то 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, то реакция сшивания, по-видимому, сопровождается выделением паров растворителя, что приводит к вспучиванию полученных образцов. Данное предположение подтверждается тем, что в образцах, полученных в отсутствии 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.

Таблица 1. Влияние природы растворителя на плотность отвержденных образцов АБМ

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

Для образцов, полученных в отсутствии растворителя (образец №1), плотность близка к 1 г/см³ и приближается к теоретическому значению для ПУ – 1,2 г/см³. При использовании в качестве растворителей этилацетата и бутилацетата значения плотности наименьшие и составляют 0,42 г/см³, в то время как для нефраса 130/150 и хлорорганического растворителя плотность находится в пределах 0,8-0,9 г/см³ (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 2. Влияние концентрации ПИЦ на свойства отвержденных образцов АБМ, растворенного в 20% растворе смеси метиленхлорида и хлороформа

№ образца	Концентрация ПИЦ, масс. %	Плотность, г/см ³	Прочность при сжатии, 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	1,0	–	< 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 при сжатии. Вероятно, что в результате формирования в ходе отверждения в присутствии повышенных концентраций отвердителя более густой сетки химических связей происходит снижение упруго-эластичных свойств и повышение хрупкости отвержденных образцов. Следовательно, оптимальным является введение отвердителя в раствор АБМ в количестве 7 мас.%.

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 вводили предварительно выдержанную в течение 1,5-2 часов 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 1-1,5 часа после смешения компонентов). Показатели свойств для стандартных балочек размером 40 мм x 40 мм x 160 мм, изготовленных из указанной композиции, представлены ниже:

$\sigma_{\text{сжатие}} - 8-9$ МПа;

$\sigma_{\text{изгиб}} - 3,5-3,8$ МПа;

водопоглощения – 1-1,8%;

морозостойкости – более 50 циклов замораживание/оттаивание при минус 18°C.

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 мас.% происходит снижение прочности при сжатии.
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 композициях дорожно-строительного назначения.

Литература

1. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеев Л.М. Структура и свойства полиуретанов.: Киев, 1970.
2. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры (пер. с англ), Л.:Химия, 1973.
3. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. – М.: Химия, 1968.- 470с.
4. Модифицированные полиуретаны и лакокрасочные материалы на их основе.- НИИ технико-экономических исследований. Серия. Лакокрасочная промышленность. М. 1978. 15с.
5. Современные материалы для строительства, ремонта и содержания искусственных сооружений на автомобильных дорогах. Под ред. Ковалева Я.Н.- Мн.: БНТУ, 2006.-335с.
6. Полякова Т.Л. Полиуретановые герметизирующие материалы в сборном домостроении, автореф.дисс.канд.техн.наук, Москва, 1994.
7. Фрейтаг В.,Стайе Д. Краски, покрытия и растворителя. С-Петербург.2006,- 450с.
8. Д.И.Медведев, В.Н.Беляцкий, Ю.В.Шагойко, И.В. Дубинчик. Быстротвердеющие полимерные композиты. Тез. докл. международной научно-технической конференции «Поликомтриб-2007» – Гомель: ИММС НАНБ, 2007. С.163-164.
9. Д.И.Медведев, В.Н.Беляцкий, Использование полиуретанов в дорожном строительстве. Тез. докл. шестой международной научно-технической конференции «Наука – образованию, производству, экономике» – Минск: БНТУ, 2008. т.2 С.126
10. Д.И.Медведев, В.Н.Беляцкий, И.В.Дубинчик Использование гранитных отсеков в дорожном строительстве. Тез. докл. седьмой международной научно-технической конференции «Наука – образованию, производству, экономике» – Минск: БНТУ, 2009. т.2 С.164.
11. Д.И.Медведев, В.Н.Беляцкий, Использование отходов производства полиуретанов для ямочного ремонта дорог. Тез. докл. восьмой международной

научно-технической конференции «Наука – образованию, производству, экономике» – Минск: БНТУ, 2010. т.3 С.24.