

¹Дмитрієва Т.В., канд. тех. наук, пров. н .с.,

¹Грищенко В.К., канд. хім. наук, пров. н .с.,

¹Мишак В.Д., канд. хім. наук, ст. н. с.,

¹Бойко В.П., канд. хім. наук, ст. н. с.,

¹Козяков П.В., аспірант,

¹Лебедєв Є.В. академік НАН України,

¹Кримовська С.К., пров. інженер,

¹Невмержицька Г.Ф., інженер,

²Клюєв Е.О., канд. тех. наук, ст. н. с.,

1 – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ,

2 – Державне підприємство «Український науково-дослідний і проектно-конструкторський інститут будівельних матеріалів та виробів», м. Київ

МОДИФІКОВАНІ НАЛИВНІ ПОЛІУРЕТАНОВІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ БУДІВНИЦТВА

Вивчено твердження поліуретанових композицій на основі рідкого каучуку ОРД з кінцевими гідроксильними групами та його похідного з кінцевими ізоціанатними групами. Показано, що використання трифункціонального ізоціанату в першому випадку, або трифункціонального твердника з гідроксильними групами в другому дозволяє одержати композиції швидкого твердження. Біогліцерин також здатний отверджувати ізоціанатний форполімер

Будівельна індустрія використовує велику кількість полімерних матеріалів, в тому числі з високою водостійкістю. Поряд з цим галузь потребує впровадження нових прогресивних матеріалів і методів здешевлення їхньої вартості. Зручним і економічно вигідним способом виробництва нових матеріалів є використання литтєвої технології [1] нанесення різних композицій (гідроізоляційні матеріали, герметики, покриття підлог, покрівлі та ін.). Ця технологія дозволяє широко використовувати вторинні матеріали, вносячи таким чином вклад у вирішення важливої екологічної проблеми.

Поліуретанові матеріали добре зарекомендували себе в будівництві [2]. Основою багатьох поліуретанових композицій для створення наливних покриттів є рідкі поліефіри [3]. Вони мають високі міцнісні та деформаційні характеристики. Проте їхня гідролітична стійкість часто не задовольняє вимог для покриттів зовнішнього використання через наявність кисневих атомів у полімерному ланцюгу. Цей недолік відсутній в олігомерах з вуглеводневим ланцюгом. Тому в будівельній галузі все ширше використовуються вуглеводневі рідкі каучуки [4]. Вони є аналогами високомолекулярних каучуків, але мають рідку консистенцію, що і робить можливим їхнє використання у литтєвих композиціях. Одним з таких олігомерів є рідкий каучук олігомерний радикальний дієновий ОРД, розроблений в нашому інституті. Його синтезують з мономерних дієнів (бутадієн, ізопрен) з використанням в якості ініціатору пероксиду водню. Це робить його дешевим і придатним для використання в широких масштабах у будівництві

Раніше [5] нами були одержані поліуретанові покриття шляхом твердження ОРД з кінцевими гідроксильними групами діізоціанатом ТДІ з використанням відходу виробництва біопалива біогліцерину. Як наповнювач використовувався розчин вторинного поліетилену у відпрацьованому машинному маслі. Таким чином утилізували відходи з трьох різних джерел одержання.

Одержана композиція мала прийнятні фізико-механічні властивості, але тверднула недостатньо швидко, іноді протягом кількох діб. Тому для прискорення твердження були випробувані інші можливості. Найкращим виявився метод одержання композицій шляхом застосування форполімеру ОРД-I з кінце-

вими ізоціанатними групами, який завдяки більш високій реакційній здатності тверднув не довше однієї доби. Цей метод також має перевагу в тому, що при твердненні не використовується токсичний леткий діізоціанат, а також реакція твердження не потребує додавання каталізатора.

Суть реакції одержання форполімеру полягає в заміні кінцевих гідроксильних груп рідкого каучуку ізоціанатними групами. Це досягається обробкою його діізоціанатом ТДІ, який містить дві ізоціанатні групи, у еквівалентному відношенні до гідроксильних груп 2 : 1. Внаслідок реакції приєднання ТДІ утворюються уретанові групи і вводяться кінцеві ізоціанатні групи. Ці групи мають більш високу реакційну здатність по відношенню до гідроксильних груп отверджувача, яким виступає біогліцерин.

Форполімер ОРД-I готували методом обробки рідкого олігобутадієну ОРД толуїлендіізоціанатом ТДІ через змішування компонентів і подальшого перемішування протягом 6 год. при 40-50 °С. Суміш витримували 12 год. Визначення кількості ізоціанатних груп показало відповідність розрахованому вмісту.

Як твердники композиції на основі ОРД-I використані різні гідроксилвмісні речовини, в тому числі біогліцерин, вміст гідроксильних груп в якому складав 16,4 мас. %. Чистий гліцерин містить 55,4 мас. % гідроксильних груп, що в якійсь мірі затрудняє його дозування через високу еквівалентну масу на одну гідроксильну групу. Також використано триетаноламін (ТЕА) як гідроксилвмісний твердник (% ОН = 34,2 мас. %) для форполімеру ОРД-I, і поліізоціаніт ПІЦ (вміст ізоціанатних груп 30,0 %) як твердник для гідроксилвмісного олігомеру ОРД. Один із складників композиції є трифункціональним, що дозволяє отримувати еластичні матеріали завдяки утворенню полімерної сітки.

Важливою вимогою при одержанні поліуретанових матеріалів є відсутність води, тому олігомер сушили до вмісту вологи не вище 0,1 мас. % додаванням бензолу, який утворює азеотропну суміш з водою і відганяється разом з нею. Інші матеріали сушили відомими способами. Біогліцерин використовували без додаткової очистки. Результати твердження композицій наведені в табл. 1.

Результати тверднення поліуретанових композицій

№ зразка	Склад композиції	Відношення функц. груп, екв./екв.	Властивості композита	
			міцність при розриві σ , МПа	відносне подовження ϵ , %
1	ОРД + поліізоціанат (ПІЦ)	1:1	0,87	115,6
2	ОРД + ПІЦ	1:0,9	0,57	105,2
3	ОРД + ПІЦ	1:1	1,55	90,2
4	ОРД + ПІЦ	1:1,1	0,70	205,4
5	ОРД + ПІЦ	1:1,2	0,77	117,4
6	ОРД + ПІЦ + 1 % шунгіту	1:1	2,61	76,8
7	ОРД-І + триетаноламін (ТЕА)	1:1	0,66	101,2
8	ОРД-І + ТЕА	1:0,9	0,73	152,4
9	ОРД-І + ТЕА	1:1	1,42	179,2
10	ОРД-І + ТЕА	1:1,1	0,85	166,0
11	ОРД-І + ТЕА	1:1,15	0,76	171,2
12	ОРД-І + ТЕА	1:1,2	0,75	179,0
13	ОРД-І + біогліцерин	1:1	0,89	112,8
14	ОРД-І + гліцерин	1:1	0,75	81,6
15	ОРД-І + вода	1:1	1,31	124,8

З табл. 1 видно, що майже всі композиції по міцнісно-еластичним показникам відповідають вимогам до герметиків ($\sigma > 0,7$ МПа; $\epsilon > 100$ %). Поліізоціанат ПІЦ (зразки 1-6) є придатним матеріалом для отвердження гідроксилвмісного олігомеру. Характеристики композиту залежать від співвідшення ізоціанатних і гідроксильних груп. Найвищу міцність (зразок 3) має матеріал при еквівалентному співвідношенні функціональних груп (1:1), але відносне подовження зразка дещо не досягає 100 %. Надлишок ПІЦ 10 % і 15 % (зразки 4, 5) дають більш збалансовані властивості. Цікаво, що добавка 1 % природного мінерального наповнювача шунгіту (зразок 6) різко підвищує міцність композиту, але відносне подовження сильно зменшується.

Для отвердження форполімеру ОРД-І добрим твердником виявився триетаноламін (досліди 8-12). В цих композиціях міцність мало залежить від співвідношення реагуючих груп, проте в середньому відносне подовження вище, ніж в системі ОРД – ПІЦ.

Ізоціанатний форполімер ОРД-І також отверджується гліцерином (зразок 14) і біогліцерином (зразок 13), причому біогліцерин показує кращі результати, що, можливо, обумовлено домішками, які присутні в біогліцерині. Цей факт потребує спеціального дослідження.

Нарешті, вода (зразок 15) також отверджує ізоціанатний форполімер. Це явище добре відоме в хімії поліуретанів [6]. Систему при прямому змішуванні води і форполімеру не вдається добре перемішати внаслідок дуже швидкої реакції з виділенням вуглекислого газу. Звичай ця реакція вивчалась в розчинах або отвердненням вологою повітря [7]. Вона може являти практичний інтерес в деяких застосуваннях.

Висновок

В роботі представлені результати розробки поліуретанової литтєвої композиції швидкого твердіння на основі рідкого каучуку, або його ізоціанатного похідного – форполімеру. Шляхом відповідного підбору компонентів було одержано склади композицій, які при твердінні дають матеріал, що не поступається по міцнісно-еластичним характеристикам стандартному складу з використанням чистого гліцерину. Показано, що біогліцерин отверджує ізоціанатний форполімер з утворенням еластичного матеріалу, який відповідає вимогам до наливних покриттів. Цей компонент має перевагу перед іншими гідроксилвмісними отверджувачами, бо є відходом виробництва біодизеля і потребує утилізації. До того ж він замінює дефіцитний гліцерин.

Література:

1. Огрель А.М., Лукьяничев В.В. Новые эластичные материалы для наливных покрытий // Наука – производству. – 2000. – № 1(26). – С. 36-39.
2. Полиуретаны: динамично растущий рынок. Оценки роста рынка полиуретанов и возможные трудности // ЛКМ. – 2012. – № 1-2. – С. 10-15.
3. Простые олигоэферы и полиуретановые материалы на их основе. Каталог. – М.: НИИТЭХИМ, ВНИИСС, 1977. – С. 11.
4. Грищенко В.К., Бойко В.П. Жидкие каучуки – актуальность, перспективы производства // Хім. пром. України. – 2004. – № 4. – С. 11-17.

5. Розширення сировинної бази для виробництва гідроізоляційних виробів / В.П. Бойко, Т.В. Дмитрієва, В.К. Грищенко, В.Д. Мишак, Лебедев Є.В., Козяков П.В., Ключев Е.О. // Будівельні матеріали, виробни та санітарна техніка // 2013. – № 5. – С. 72-73.
6. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
7. Морозов Ю.Л., Гурешидзе Г.Г. Некоторые особенности отверждения изоцианатных форполимеров влажной воздуха // Каучук и резина. – 1992. – № 6. – С.9-11.