

КОНСТРУКЦИОННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НЕИЗОЦИАНАТНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Постановка задачи. Рассмотрены основы синтеза и производства неизоцианатных полиуретанов отечественными и зарубежными производителями. Обосновано их использование в качестве экологически безопасных связующих строительных композитов. Представлены результаты экспериментов по установлению конструкционных свойств неизоцианатных полиуретанбетонных. Показаны перспективы использования разработанных составов в элементах зданий и сооружений, эксплуатирующихся в агрессивных средах.

Ключевые слова: неизоцианатные полиуретаны, конструкционные композиты.

Problem statement. Synthesis and manufacture bases non-isocyanate polyurethane are considered by domestic and foreign manufacturers. Their use as ecologically safe binding building composites is proved. Results of experiments on an establishment of constructional properties non-isocyanate polyurethane concrete are presented. Prospects of use of the developed structures in elements of buildings and the constructions maintained in excited environments are shown.

Keywords: non-isocyanate polyurethane, constructional composites.

Имеющийся опыт использования полимербетонов для оперативного ремонта и реконструкции ответственных элементов зданий и сооружений показал их преимущества в сравнении с бетонами на основе минеральных вяжущих. Это обусловлено высокой адгезией полимеров к различным поверхностям, трещиностойкостью, химической стойкостью отвержденных композитов и сокращенными сроками ввода в эксплуатацию. В большинстве применяемых полимербетонов основой традиционно служат эпоксидные или полиэфирные смолы.

Также к числу эффективных полимерных связующих, обладающих совокупностью указанных свойств можно отнести полиуретаны на основе изоцианатов.

Доля полиуретана в мировом производстве пластмасс – 9,2%, в России этот показатель составляет около 5,5%. Объем российского рынка полиуретанов растет от 15 до 20% в год, приближаясь к 450 тысячам тонн. В 2010 году емкость мирового рынка составляла 14 миллионов тонн (33 миллиарда долларов США). К 2016 году она вырастет до 18 миллионов тонн (около 55 миллиардов долларов) [1].

Вместе с тем, имеются и существенные недостатки, препятствующие повсеместному внедрению в практику строительства композитов на полимерной основе. Это токсичность компонентов связующего, коррозия металлических закладных деталей и арматуры при использовании кислотных катализаторов, усадка при твердении и достаточно высокая стоимость.

В связи с этим в число рекомендуемых характеристик для полимерных связующих и композиций на их основе входят: минимальная токсичность, заданная вязкость, способность к отверждению в достаточно широком диапазоне температур, минимальное содержание растворителя или полное его отсутствие, стойкость к воздействию атмосферных и эксплуатационных факторов, гарантированная надежность при длительной эксплуатации (высокая долговечность). Указанные свойства непосредственно зависят от состава и строения используемых полимеров [2].

Современное состояние и перспективы развития химической промышленности позволяют значительно расширить ассортимент полимерных связующих. К числу инновационных разработок последних лет можно отнести экологически безопасный неизоцианатный полиуретан (НПУ). Указанный полимер и композиты на его основе определенно можно отнести к так называемым «зеленым» строительным материалам, не причиняющим вреда окружающей среде [3].

Традиционный метод производства линейных и сетчатых полиуретановых соединений основан на реакции между олигомерами с концевыми гидроксильными группами и олигомерами с концевыми изоцианатными группами.

Метод экологически опасен из-за токсичных изоцианатов, которые производятся из фосгена – боевого отравляющего вещества.

Еще одним недостатком полиуретана произведенного по традиционной технологии является высокая пористость. Поскольку реакция образования уретана проявляет высокую чувствительность к влаге, происходит нежелательная побочная реакция с водой, что в процессе производства приводит к образованию углекислого газа внутри материала.

Более того, традиционные полиуретаны, образованные из изоцианатов не пригодны для использования в композитных матричных материалах, так как им свойственна пониженная прочность, определяемая их молекулярным составом, поскольку внутри полимерной структуры находятся гидролитически неустойчивые химические связи, которые делают их восприимчивыми к изменению окружающей среды.

Инновационные разработки отечественных и зарубежных исследователей в области синтеза неизоцианатных полиуретанов позволяют практически полностью исключить ранее указанные недостатки.

Так, например, в последние годы достаточно полно изучены реакции взаимодействия циклокарбонатов с аминами с образованием гидроксиуретанов. Применение гидроксиуретанов для модификации эпоксидных систем позволяет получить материалы с различными свойствами для устройства покрытий, производства клеев и пен [3,4].

Компания **Polymate Ltd.** разработала несколько новейших нанотехнологий, защищенных патентами США, Европы и Канады. В частности, промышленно производятся наноструктурированные НПУ, получаемые по реакции олигомерных циклокарбонатов, в том числе на основе растительных масел, и олигомерных первичных аминов.

Такие полиуретаны обладают высокой прочностью, ударо- и износостойкостью, а также гидролитической стабильностью [5].

Технологию получения НПУ разрабатывает и казанская компания «Экополимер». Суть проекта – в замене изоцианата на рапсовое масло, ежегодные объемы производства которого в Татарстане составляют 20 тысяч тонн [6]. Рапсовое масло традиционно используется как пищевое масло, причём доля рапса в производстве маслосодержащих сельскохозяйственных культур возрастает, что связано с преобладанием в его составе мононенасыщенных кислот олеинового ряда и незначительным содержанием ди- и триненасыщенных, служащих прекрасным сырьем для органического синтеза.

Значительный интерес представляет получение взаимопроникающих полимерных сеток при использовании аminosилана вместо традиционных аминных олигомеров в реакциях синтеза НПУ.

Одновременная полимеризация формирует две взаимопроникающие сетки, которые распространяются по всей смеси, что вызывает гидролитическую поликонденсацию силановых групп. Формирование указанных сеток возможно на основе эпоксидных, циклокарбонатных и метакриловых олигомеров.

Особым техническим преимуществом получаемых продуктов является то, что, помимо механических свойств традиционных полиуретанов (износостойкость, прочность при растяжении, адгезивность, эластичность и т.д.), они также обладают повышенной стойкостью к химическому воздействию по сравнению с эпоксидными смолами, которым не хватает нужных механических свойств. Такое сочетание свойств в одном материале значительно расширяет его потенциал [7].

В этой связи нами были проведены пилотные исследования возможности использования НПУ в качестве связующего для конструкционных композитов.

На первом этапе были проведены исследования по оптимизации рецептуры двухкомпонентного связующего, включающего циклокарбонат + амин и эпоксидную систему.

Оптимизацию проводили в направлении получения максимальной прочности на сжатие и приемлемых сроков твердения.

Установлено, что при температуре +20...+27°C схватывание материала происходило в течение 4 часов, а максимальная прочность набиралась в течение 40...48 часов.

На втором этапе были определены требования к наполнителям. В результате проведенных экспериментов установлено, что при совмещении наполнителей со связующим в условиях большой разницы в рН возможно протекание негативных реакций в пограничном слое НПУ, либо вспучивание композита вследствие выделения газообразных продуктов побочных реакций. Показано, что наполнители должны удовлетворять условию $9 > \text{pH} > 5$.

Установлена корреляция между величиной удельной поверхности и маслосемкостью используемых наполнителей.

В целях снижения стоимости получаемого полимербетона и с учетом рН показателей для наполнения использовали золу-унос и песок промытый кварцевый.

Заполнитель – щебень гранитный фракции 5...10 мм.

Аналитический расчет гранулометрического состава предлагаемого полимербетона показал, что количество НПУ в смеси должно составлять не менее 10% по массе. Однако эксперименты показали, что смесь с таким содержанием НПУ имеет очень высокую вязкость, не позволяющую использовать литьевую технологию.

Для установления зависимости призмной прочности полимербетона от массового содержания НПУ с ограничениями по вязкости исследованы три состава с содержанием компонентов, указанным в таблице.

Таблица Компонентный состав исследуемых полимербетонов

Номера составов	Содержание компонентов, масс. %			
	НПУ	Зола-унос	Песок	Щебень
1	10	8	27	55
2	13	7	26	54
3	16	6	25	53

Графическая интерпретация результатов исследований призмной прочности образцов неизоцианатных полиуретанбетонов (НПУБ) представлена на рисунке 1.

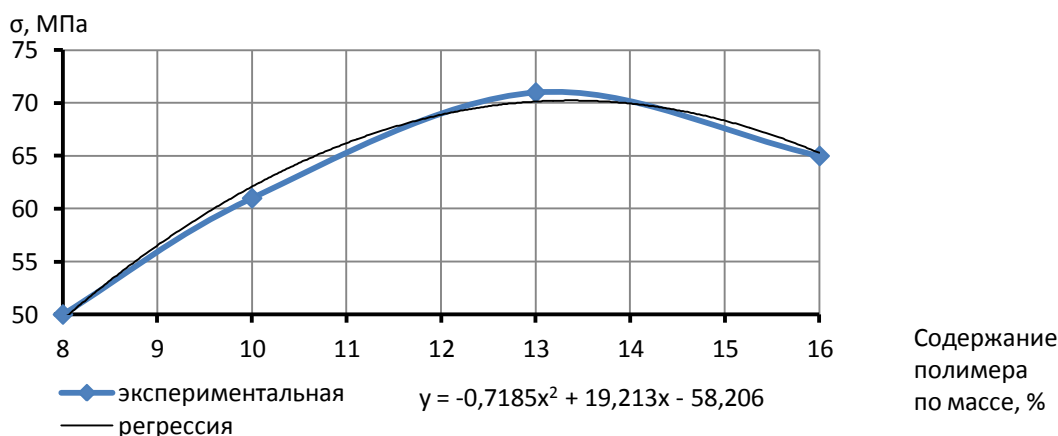


Рис. 1. Зависимость призмной прочности НПУБ от количества полимера

Зависимость прочности при сжатии от количества связующего адекватно описывалась уравнением вида:

$$\sigma_c = -0,7185x^2 + 19,213x - 58,206,$$

где σ_c – прочность при сжатии, МПа, x – концентрация НПУ.

По результатам испытания в условиях кратковременного нагружения установлено, что максимальной призмной прочностью до 70 МПа обладали образцы, содержащие 13% НПУ по массе. Для испытанных образцов НПУБ модуль упругости составил 18720 МПа.

При меньшем количестве связующего наблюдалось снижение призмной прочности, вызванное недостаточным заполнением межкомпонентного пространства полимером.

В свою очередь, снижение призмной прочности образцов при увеличении содержания НПУ происходило из-за образования излишне толстой пленки связующего в контактной зоне наполнителей и заполнителя.

Для состава с максимальной прочностью на сжатие были проведены исследования, направленные на установление зависимости коэффициента Пуассона от величины прикладываемых напряжений. Результаты проведенных испытаний графически представлены на рисунке 2.

Установлено, что при последовательном повышении напряжения коэффициент Пуассона возрастал от 0,18 до 0,33. Причем вплоть до достижения разрушающего напряжения образования трещин в образцах не наблюдалось.

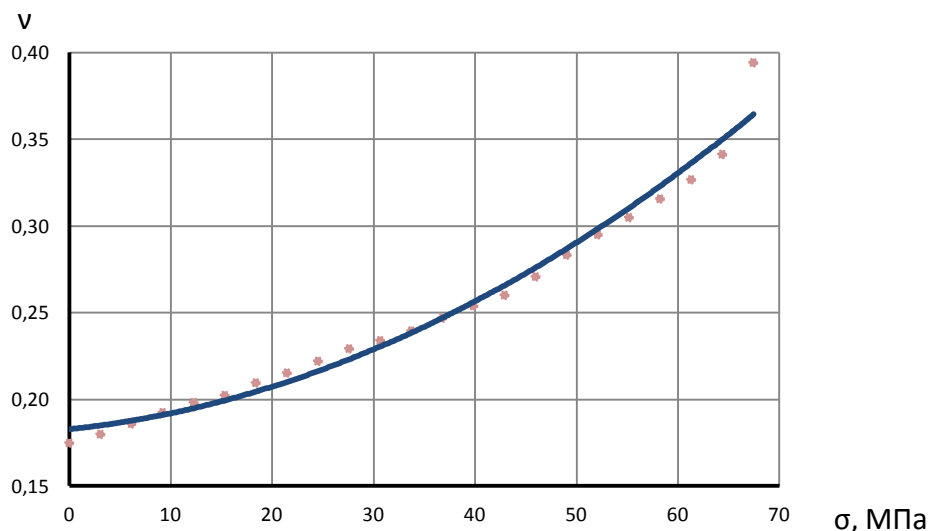


Рис.2. Зависимость коэффициента Пуассона НПБ составом №3 от напряжения

Полимербетоны в целом являются более устойчивыми к образованию трещин при статической нагрузке, чем бетоны на минеральных вяжущих. Для установления зависимости между действующими напряжениями и деформациями были проведены исследования процесса деформирования образцов НПУБ при кратковременном действии сжимающих нагрузок.

Величину относительных деформаций определяли по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l},$$

где Δl – изменение линейных размеров, l – база измерений.

Полученные зависимости изменения относительных продольных и поперечных деформаций от прикладываемой нагрузки (рисунок 3) коррелируют между собой, что свидетельствует о равнопрочности испытываемых образцов во взаимно перпендикулярных направлениях.

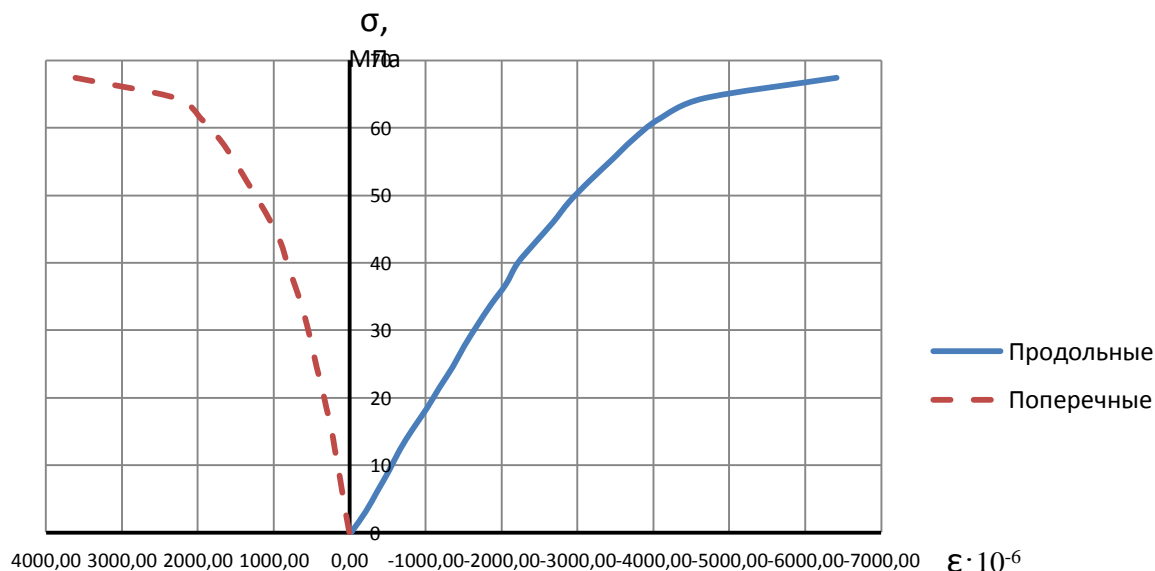


Рис.3. Зависимость продольных и поперечных деформаций НПБ составом №3 при сжатии от напряжения

Указанные зависимости линейны вплоть до достижения напряжения 60 МПа. С увеличением нагрузки значения деформаций логарифмически возрастали, асимптотически приближаясь к пределу прочности при сжатии.

Полученные данные позволяют сделать заключение о конструктивных свойствах НПУБ, и установить границы применения указанного материала, сообразуясь с уровнем предполагаемых допускаемых напряжений.

Следует отметить, что исследованные составы НПУБ сохраняют свои конструкционные свойства вплоть до напряжений составляющих 70% разрушающих.

По результатам исследований, проведенных при определении максимального предела прочности при растяжении, установлена зависимость напряжений от процентного содержания полимера в смеси. График зависимости представлен на рисунке 4. Установлено, что максимальной прочностью при растяжении обладают образцы с 13% полимера по массе. В процессе экспонирования отмечали, что большей деформативностью обладают образцы с большим содержанием полимера.

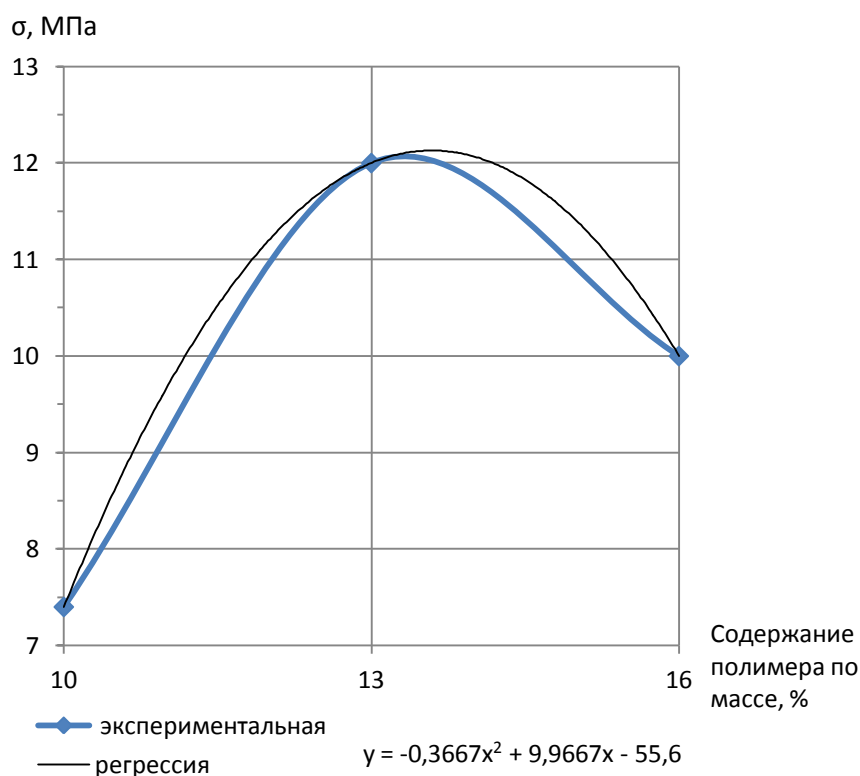


Рис 4. Зависимость прочности при растяжении НПУБ от содержания полимера

Зависимость прочности при сжатии от количества связующего адекватно описывалась уравнением вида:

$$\sigma_p = -0.3667x^2 + 9.9667x - 55.6$$

где σ_p - прочность при сжатии, МПа, x – концентрация НПУ.

Как и в эксперименте по определению призмной прочности, существенное влияние на предел прочности при растяжении оказывает толщина пленки связующего между гранулами наполнителей, а также целостность заполнения межгранулового пространства в полимербетонной смеси. В связи с чем, образцы обладают либо большим числом раковин и пустот, что снижает прочность, либо повышенной деформативностью.

Результаты вышеприведенных экспериментов позволяют отнести разрабатываемый композит к конструкционным материалам, т.к. коэффициент Пуассона менее 0,3. Следует отметить, что НПУБ по величине прочностных характеристик, а так же по соотношению $\sigma_p/\sigma_c=1/4...1/6$ находится в ряду известных видов полимербетонов.

Необходимо отметить, что на вышеприведенные графики являются результатами испытаний образцов, которые набирали прочность на открытом воздухе при температуре 25°C в течение 7 суток.

Можно предположить, что при воздействии температур на полимербетонную смесь набор прочности протекает гораздо интенсивнее, чем на открытом воздухе. В подтверждение этого были проведены исследования по изучению влияния температур на призмную прочность композита.

При проведении данного эксперимента использовали температурный интервал от +60 до +120 °С. Температурные воздействия ограничили +120 °С, т.к. при более высоких температурах

начинается реструктуризация полимера, что может привести к снижению прочности НПБ. Временной интервал приняли от 30 до 480 минут. В эксперименте использовали образцы с 13% содержанием связующего по массе. По результатам проведенных исследований, графически представленных на рис.5 можно отметить, что прогрев НПБ позволяет не только значительно сократить время изготовления конструкций, но и повысить призмную прочность на 14%.

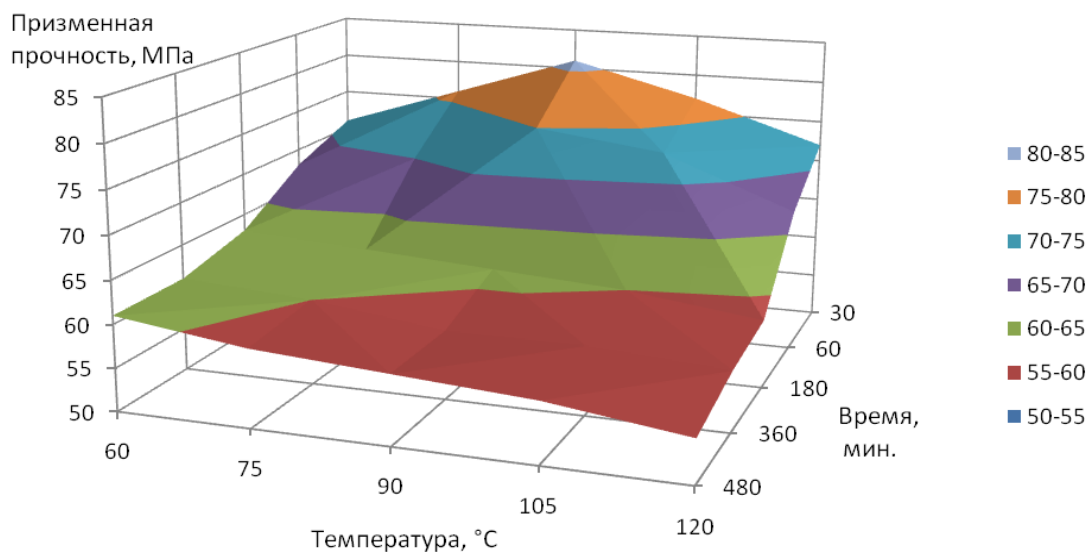


Рис 5. Влияние температурных воздействий на призмную прочность НПБ при 13%-ом содержании полимера по массе

Анализируя график можно сделать вывод, что оптимальная температура прогрева +90°C, а оптимальная длительность прогрева – 30 минут. Понижение призмной прочности НПБ, при более высоких температурах, объясняется появлением нарушенных внутренних связей полимера. Очевидно, что с ростом температуры количество поврежденных связей увеличивается.

Кроме этого, призмная прочность снижается с увеличением длительности прогрева. Можно предположить, что реструктуризация связующего НПБ наступает не только при повышенных температурах (больше +120°C), но и при более низких, но длительно действующих температурных воздействиях. Однако, при температуре +90°C и прогреве длительностью 8 ч., призмная прочность НПБ снизилась, но не менее чем 55 МПа. Это говорит о том, что конструкции из НПБ способны работать, что очень важно, и после длительного воздействия повышенных температур.

Обобщенные результаты пилотных исследований позволяют сделать заключение о перспективности использования композитов на основе неизоцианатных полиуретанов в элементах зданий и сооружений эксплуатирующихся в условиях воздействия агрессивных сред.

Предлагаемый неизоцианатный полиуретанбетон является высокотехнологичным и безопасным строительным материалом, производство которого возможно как в заводских условиях, так и на строительной площадке.

Поскольку наша страна располагает большей своей частью в северных широтах, одним из актуальных вопросов является способность строительных материалов выдерживать многократное воздействие отрицательных температур. С этой целью были проведены исследования неизоцианатного полиуретанбетона по определению марки по морозостойкости.

По результатам эксперимента установлено, что НПБ обладает маркой по морозостойкости не менее чем F500 независимо от компонентного состава. Так же следует отметить, что по окончании испытания никаких видимых дефектов на поверхности образцов, а так же на их срезе не обнаружено.

Кроме того, несомненным достоинством неизоцианатного полиуретанбетона является доступность исходного сырья и возможность модификации в соответствии с предполагаемыми условиями эксплуатации.

Список литературы

1. Информационный портал. <http://www.lkmportal.com/news/2012-12-19/7440>

2. Барабаш Д.Е., Лазукин В.В. Проектирование композиционных строительных материалов на основе модифицированных жидких олигодиенов. //Строительные материалы № 11. Москва, 2009. Стр. 40-46
3. O. Figovsky, D. Beilin. Advanced Polymer Concretes and Compounds. CRC Press, USA, 2015, 245 pages
4. A.Cornille, R.Auvergne, O.Figovsky, B. Boutevin, S. Caillol. Green Nonisocyanate Polyurethanes: Synthesis & Application. Journal "Scientific Israel - Technological Advantages", No.4 (vol. 18), 2016, pp.3-41.
5. Информационный портал. <http://www.nanonewsnet.ru/blog/nikst/po-motivam-nanoisrael-2012>
6. Информационный портал. <http://www.lkmportal.com/news/2012-12-19/7440>
7. O. Figovsky, Yu. Borisov, D. Beilin: Rubber Concretes for Industrial Floors Proceedings of 6th International Colloquium Industrial Floor 07, Germany, 2007, vol.1, pp.155-163.