



УДК 671.175 – 405.8

И.А. Старовойтова – аспирант

Л.А. Абдрахманова – доктор технических наук, профессор

В.Г. Хозин – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии строительных материалов, изделий и конструкций

О.Е. Родионова* – доктор физико-математических наук, профессор

А.Л. Померанцев* – доктор физико-математических наук, профессор

Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КазГАСУ)

***Институт химической физики РАН, г. Москва**

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ГИБРИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛИКАТОВ НАТРИЯ

АННОТАЦИЯ

Настоящая работа направлена на оптимизацию гибридного связующего, состоящего из водного раствора силиката натрия и полиизоцианата. Оптимизация выполнена относительно двенадцати характеристик связующих. Моделирование представляло собой двухступенчатую процедуру. Сначала к блоку X был применён МГК для сокращения входных параметров. Затем был использован метод регрессии на главные компоненты. Сокращение входных переменных позволило выбрать оптимальные составы связующих, которые соответствуют предъявленным при оптимизации требованиям.

I.A. Starovoitova – post-graduate student

L.A. Abdrachmanova – doctor of technical sciences, professor

V.G. Khozin – doctor of technical sciences, professor, head of the department of Technologies of the Building Materials, Product and Designs

O.Y. Rodionova* – doctor of physical and mathematical sciences, professor

A.L. Pomerantsev* – doctor of physical and mathematical sciences, professor

Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUAE)

***Institute of Chemical Physics RAS, Moscow**

OPTIMIZATION OF HYBRID BINDERS ON THE BASIS OF POLYISOCYANATES AND WATER SOLUTIONS OF SODIUM SILICATES

ABSTRACT

The present research is dedicated to optimization of hybrid binder formulation that consists of a water solution of sodium silicate and polyisocyanate. The optimization is performed regarding to twelve characteristics of binders. Calibration modeling is done as a two-step procedure. At first, principal component analysis is applied to the X- block for variables reduction. Then nonlinear Principal Component Regression approach is used. The input variables reduction enabled us to choose the optimal binder formulations those meet the predefined quality requirements.

Введение

В настоящее время полимерные композиционные материалы применяются во многих отраслях промышленности, в том числе и в строительстве (теплоизоляционные и гидроизоляционные материалы, стекло- и базальтопластики, отделочные материалы и т.д.). Главными недостатками полимерных композиционных материалов являются низкая тепло- и термостойкость, склонность к термодеструкции и атмосферному старению. Эти недостатки обусловлены применением в композиционных материалах органических связующих, а также растворителей, которые вводятся в

состав для улучшения перерабатываемости.

В полимерных композиционных материалах наибольшие возможности позитивного изменения свойств заложены в модификации самих связующих. Особый интерес представляют органо-неорганические гибридные материалы.

Работ по синтезу гибридных материалов на основе органически модифицированных силикатов и гидрофильных или гидрофобных олигомеров достаточно много [1-5]. Как правило, такой синтез всегда протекает в присутствии растворителей.

Синтез гибридных материалов с использованием



силикатов, изначально не модифицированных органическими соединениями, в литературе представлен в значительно меньшем объеме. Получен [6] органо-неорганический композиционный материал на основе уретанового олигомера и водного раствора силиката натрия. Однако данный материал обладает значительной водной сорбцией и представляет практический интерес при использовании в качестве гидрогеля в системах поставки препарата. Исследованы [9] гибридные смолы, состоящие из эпоксидной смолы, полиизоцианата, жидкого стекла (ЖС) и эмульгатора. В системах используется ЖС с низким силикатным модулем ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2.0 \pm 0.05$), что может привести к низкой водостойкости композиций. Кроме того, в композициях используется токсичный хлорсодержащий эмульгатор – *tris*-(1-chloro-2-propyl)phosphate.

В Институте химии высокомолекулярных соединений Академии наук Украины были получены и исследованы органосиликатные композиции на основе ЖС и полиизоцианатов [10, 11]. Введение в композиции пластификаторов и катализаторов позволило повысить прочность образцов при сжатии до 30-50 МПа [12]. Недостатками полученных материалов является длительное время отверждения: расходование NCO-групп и рост прочности продолжается в течение 30 суток. Кроме того, степень конверсии NCO-групп составляет 65-80%.

Нами были получены гибридные органо-неорганические связующие, обладающие после отверждения достаточно высокими прочностными характеристиками (80-100 МПа), водостойкостью и теплостойкостью до 270-280°C [13]. Одним компонентом в исследуемых связующих является полиизоцианат, а другим – жидкое стекло или полисиликат натрия. При отверждении связующих протекает несколько химических реакций, в результате которых отверждённые композиции содержат полимочевины, триизоцианураты, полиуретаны, поликремниевую кислоту, соду, амины и непрореагировавший полиизоцианат. Соотношение этих продуктов оказывает влияние на свойства отверждённых связующих. Было выявлено, что при комнатной температуре отверждение композиций протекает в течение длительного времени (около 30 суток). Методом ИК-спектроскопии установлено, что расходование изоцианатных групп протекает в течение 20-30 сут. Доля непрореагировавших изоцианатных групп после отверждения составляет порядка 20-30%. Длительность отверждения технологически затрудняет применение композиций в качестве связующих для композиционных материалов. Для интенсификации процесса отверждения нами была предложена ступенчатая тепловая обработка связующих: при температуре 80-85°C – в течение 1-1,5ч; подъём температуры до 100°C с выдержкой при максимальной температуре от 2 до 7 часов (в зависимости от состава). Доля непрореагировавших NCO-групп после тепловой

обработки составляла 1-10% [13].

Отличительной особенностью полученных гибридных связующих является отсутствие в составе растворителей, что повышает экологичность и снижает пожароопасность производства композиционных материалов с применением этих связующих. Возможность применения полученных связующих в полимерных композиционных материалах подтверждена опытной проверкой [14]. На разработанных составах гибридных связующих получены модифицированный пенополиуретан и базальтопластиковая арматура. Оба этих материала по термо- и теплостойкости превосходят аналоги.

Свойства полимерных композиционных материалов во многом определяются свойствами матрицы – связующего. От типа связующего зависят не только прочностные свойства, но и теплостойкость, водостойкость, электроизоляционные и другие характеристики. В то же время связующее должно обладать технологичностью при переработке и малой объёмной усадкой при отверждении, низкой токсичностью и невысокой стоимостью [15].

В связи с этим оптимизация состава связующего для композиционного материала, обладающего заданным комплексом эксплуатационных характеристик, играет первостепенную роль.

Целью данного этапа работы является оптимизация состава гибридного органо-неорганического связующего для получения на его основе полимерных композиционных материалов.

1. Экспериментальная часть. Объекты и методы исследований

1.1. Объекты исследования

Полиизоцианат (ПИЦ) R-(NCO)₂ – гетероциклическое ароматическое соединение, содержащее две концевые изоцианатные группы с высокой степенью ненасыщенности.

ПИЦ представляет собой вязкую жидкость тёмно-коричневого цвета с молекулярной массой около 1000 и плотностью 1,25 г/см³. Содержание реакционноспособных NCO-групп 31-32%.

Жидкие стёкла и полисиликаты натрия – это водные растворы силикатов и полисиликатов натрия, различающиеся соотношением оксидов кремния и натрия (силикатным модулем) и плотностью. Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ – одна из основных характеристик раствора силиката.

1.2. Методика приготовления образцов

Связующие получали смешением ПИЦ и неорганического компонента при соотношении реакционноспособных групп NCO:ОН от 1:1 до 1:3 на лабораторной мешалке в течение 2-3 мин.

Отверждение связующих после предварительной выдержки при нормальных условиях осуществлялось путём ступенчатого нагрева до 100° с выдержкой при



максимальной температуре от 2 до 7 часов (в зависимости от состава).

1.3. Методы анализа многомерных данных, использованные для оптимизации состава связующего

Оптимизация состава гибридных связующих была проведена в две стадии:

1 стадия – применение метода главных компонент для анализа исходных данных и последующего сокращения числа входных параметров X ;

2 стадия – использование нелинейной регрессии на главные компоненты для построения многомерной модели и в дальнейшем прогнозирования.

Метод главных компонент (МГК) является наиболее популярным способом сжатия или сокращения количества исходных данных. Идея этого метода состоит в том, чтобы представить исходные данные, используя новые скрытые переменные. При этом должны выполняться два условия. Во-первых, число новых переменных должно быть существенно меньше, чем число исходных переменных, и, во-вторых, потери от такого сжатия данных должны быть сопоставимы с шумом в данных.

Сжатие данных позволяет представить полезную информацию в более компактном виде, удобном для визуализации и интерпретации.

Метод регрессии на главные компоненты (РГК) представляет собой многомерную калибровку. Основной задачей калибровки является исследование двух наборов данных X и Y (входных и выходных переменных). Первым этапом многомерного моделирования является стадия калибровки, которая позволяет получить многомерную модель для (X, Y) , представляющую собой регрессионную зависимость. Для построения многомерной регрессионной модели используются исходные данные: матрица X (в преобразованном с помощью МГК-анализа виде) и соответствующие значения Y . На втором этапе построенная модель используется для предсказания новых значений Y по новым измерениям X , то есть для прогноза Y по известным X .

2. Обсуждение результатов

В качестве входных параметров X для моделирования мы использовали пять переменных: силикатный модуль раствора силиката натрия (x_1), его плотность (x_2), содержание воды в растворе (x_3), содержание ПИЦ (x_4) и содержание неорганического компонента (x_5). Диапазон изменения входных параметров для 27 исследуемых составов связующих представлен в таблице 1.

В качестве выходных параметров Y определялись следующие характеристики связующих: технологические – время тепловой обработки (y_1), вязкость (y_2), время жизнеспособности (y_3), краевой угол смачивания (y_4); физические и химические – твёрдость (y_5), прочность при сжатии (y_6), модуль упругости (y_7), теплостойкость (y_8),

водостойкость (y_9) и конверсия NCO-групп (y_{10}). Характеристики отверждённых связующих представлены в таблице 2.

Свойства связующих изменяются в достаточно широком диапазоне (табл.2) в зависимости от значения входных параметров: например, теплостойкость изменяется в диапазоне 190–280°C, прочность при сжатии составляет 40–100 МПа, твёрдость – 160–275 кг/см².

Предварительная подготовка включала в себя усреднение данных и последующую стандартизацию с целью их преобразования в форму, наиболее удобную для анализа.

Взаимосвязь исходных характеристик водного раствора силиката натрия отображена на рис. 1а.

С увеличением силикатного модуля от 2,8 до 4,5 практически линейно увеличивается содержание воды в растворе – с 55 до 75%. В то же время с ростом силикатного модуля плотность раствора силиката снижается с 1,48 г/см³ до 1,12 г/см³. Очевидно, что между всеми характеристиками водного раствора силиката натрия существует взаимосвязь.

На первом этапе обработки экспериментальных данных был применён метод главных компонент для понижения размерности исходных данных.

В результате входные переменные – матрица X – размерности 27×5 была заменена матрицей T с размерностью 27×2 согласно известной формуле [16]:

$$X = TP + E,$$

где T – матрица счетов;

P – матрица нагрузок;

E – матрица остатков.

Две выбранные главные компоненты описывали 99% изменений в данных.

МГК позволил выявить внутреннюю структуру данных и визуально представить все исходные данные X в новой системе координат – системе главных компонент ($ГК$). График счетов (рис. 1б) показывает взаимоотношение образцов в новом пространстве $ГК$.

При применении линейной регрессии и проекции на латентные структуры наблюдается значительное отклонение измеренных характеристик связующих от предсказанных (рис. 2б). При использовании этих методов прослеживается нелинейная зависимость (рис. 2а) между независимыми переменными матрицы T и откликами Y . Поэтому на втором этапе был использован метод нелинейной регрессии на главные компоненты (нелинейная РГК). Для этого из столбцов матрицы T была составлена новая матрица переменных Z , содержащая как t_1 и t_2 , так и их произведение $t_1 t_2$ и квадраты t_1^2 и t_2^2 . Сначала была построена многомерная модель для (Z, Y) , представляющая собой регрессионную зависимость. Для всех свойств связующих ($y_1, y_2, \dots, y_3-y_{10}$) были построены регрессионные уравнения вида:

$$y = b_0 + b_{01}t_1 + b_{02}t_2 + b_{12}t_1t_2 + b_{11}t_1^2 + b_{22}t_2^2,$$

где $b_0, b_{01}, \dots, b_{22}$ – коэффициенты регрессионного уравнения.



Таблица 1

№ состава	Переменные X				
	Характеристики неорганического компонента			Содержание компонентов	
	Силикатный модуль (SiO ₂ /Na ₂ O)	Плотность, г/см ³	Содержание воды, %	ПИЦ, %	Раствор силиката Na, %
1	2,80	1,48	56,80	80,00	20,00
2	2,80	1,48	56,80	75,00	25,00
3	2,80	1,48	56,80	70,00	30,00
4	2,80	1,48	56,80	65,00	35,00
5	2,80	1,48	56,80	60,00	40,00
6	2,80	1,48	56,80	55,00	45,00
7	3,10	1,40	57,90	80,00	20,00
8	3,10	1,40	57,90	75,00	25,00
9	3,10	1,40	57,90	70,00	30,00
10	3,10	1,40	57,90	65,00	35,00
11	3,10	1,40	57,90	60,00	40,00
12	3,50	1,34	61,40	80,00	20,00
13	3,50	1,34	61,40	75,00	25,00
14	3,50	1,34	61,40	70,00	30,00
15	3,50	1,34	61,40	67,50	32,50
16	3,70	1,31	65,49	80,00	20,00
17	3,70	1,31	65,49	75,00	25,00
18	3,70	1,31	65,49	72,50	27,50
19	3,70	1,31	65,49	70,00	30,00
20	4,00	1,23	71,00	85,00	15,00
21	4,00	1,23	71,00	82,50	17,50
22	4,00	1,23	71,00	80,00	20,00
23	4,00	1,23	71,00	75,00	25,00
24	4,50	1,21	73,50	85,00	15,00
25	4,50	1,21	73,50	82,50	17,50
26	4,50	1,21	73,50	80,00	20,00
27	4,50	1,21	73,50	77,50	22,50

Все свойства были представлены в виде двумерных диаграмм и трёхмерных поверхностей. В качестве примера на рис. 3-7 представлено изменение конверсии NCO-групп, теплостойкости, прочности при сжатии, модуля упругости и вязкости исследованных составов связующих. Определённая цветовая интенсивность соответствует определённому диапазону исследуемого свойства. Так, на рис.3 изменение цвета контура от светло-серого до тёмно-серого соответствует изменению степени конверсии NCO-групп от 80-85% до 95-100%.

Совместный анализ направления изменения всего комплекса свойств гибридных связующих позволил выбрать состав связующего, обладающий необходимыми характеристиками.

С целью оптимизации состава связующего построенная модель была использована для предсказания значений Y по новым значениям X.

При оптимизации к связующим были предъявлены следующие требования (расположены в порядке значимости):

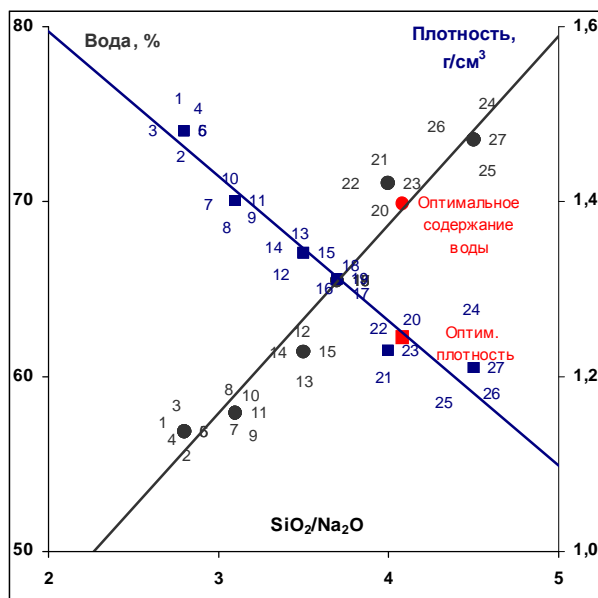
- 1) Теплостойкость связующих должна быть максимальна;
- 2) Прочность при сжатии должна быть не менее 80 МПа;
- 3) Конверсия NCO-групп более 90%;
- 4) Вязкость не более 130 сек.

В результате совместного анализа полученных данных (с учётом предъявленных требований) было предсказано пять оптимальных составов связующих.

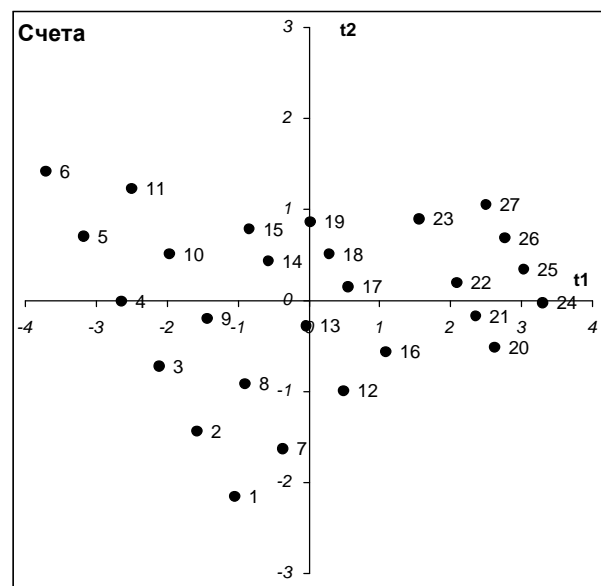


Таблица 2

№	Твёрдость, кг/см ²	Прочность / модуль упругости при сжатии, МПа	Теплостойкость по Вика, °С	Изменение массы при кипячении в воде в течение 3 ч, %	Конверсия NCO-групп, %
1	222,7	70,3/-	241,7	0,43	94,3
2	233,3	90,3/355,0	240,0	0,33	-
3	274,3	94,7/540,7	224,3	0,27	96,5
4	160,3	90,0/-	215,3	0,12	-
5	219,7	84,0/-	207,3	0,06	98,8
6	218,7	78,7/428,3	189,7	0,09	-
7	161,07	76,7/-	270,3	0,68	98,0
8	215,3	83,3/1326,7	263,7	0,41	-
9	279,7	80,3/1293,3	260,0	0,44	99,3
10	209,7	75,3/676,7	241,7	0,51	-
11	250,3	74,3/503,3	235,0	0,48	98,8
12	219,7	77,7/910,0	261,7	0,74	92,2
13	235,0	96,7/926,7	259,7	0,67	93,7
14	244,3	91,7/708,3	241,7	0,50	96,77
15	207,3	75,3/438,3	234,8	0,45	-
16	214,7	105,3/730,0	267,7	0,78	98,2
17	210,7	101,3/701,7	258,70	0,67	94,9
18	200,7	96,3/633,3	250,3	0,48	-
19	184,7	80,3/476,7	244,0	0,81	93,5
20	187,3	92,0/578,3	279,7	1,58	88,8
21	200,3	72,0/520,0	276,7	1,53	88,0
22	187,7	76,0/451,7	272,0	1,01	-
23	179,7	51,0/285,0	254,7	1,66	85,8
24	220,3	86,3/611,7	265,3	1,59	88,7
25	215,7	80,0/493,3	259,7	1,53	-
26	209,7	60,3/363,3	253,7	1,48	83,0
27	239,7	41,7/-	247,0	1,26	-



а)



б)

Рис.1. а) Взаимосвязь плотности, содержания воды и силикатного модуля водного раствора силиката натрия;
б) График счетов

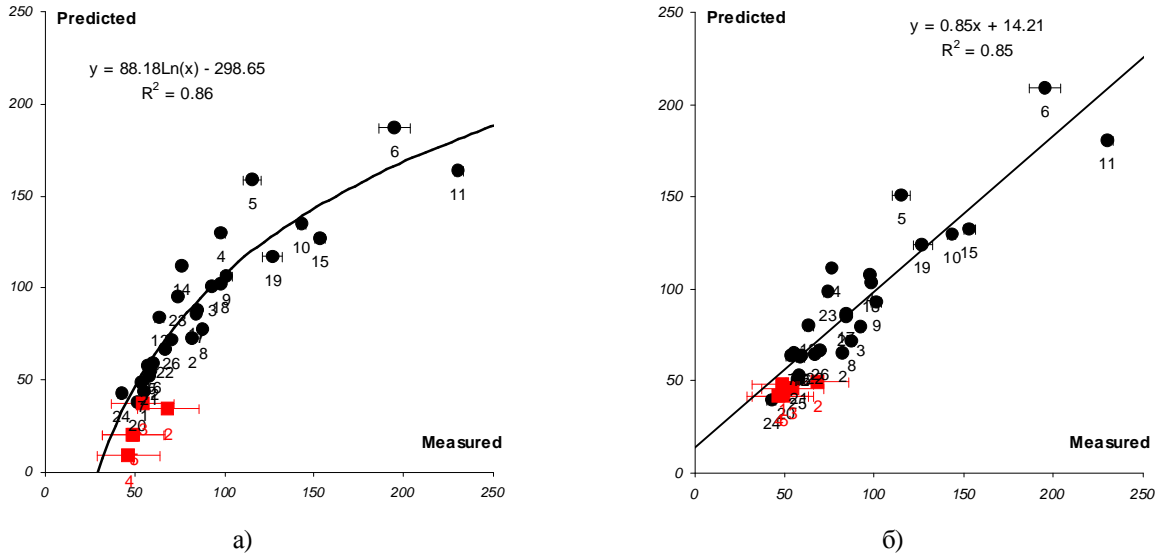


Рис.2. а) Вид нелинейной зависимости измеренных характеристик (measured) от предсказанных (predicted); б) Зависимость измеренных характеристик (measured) от предсказанных (predicted) при использовании линейной ПКГ

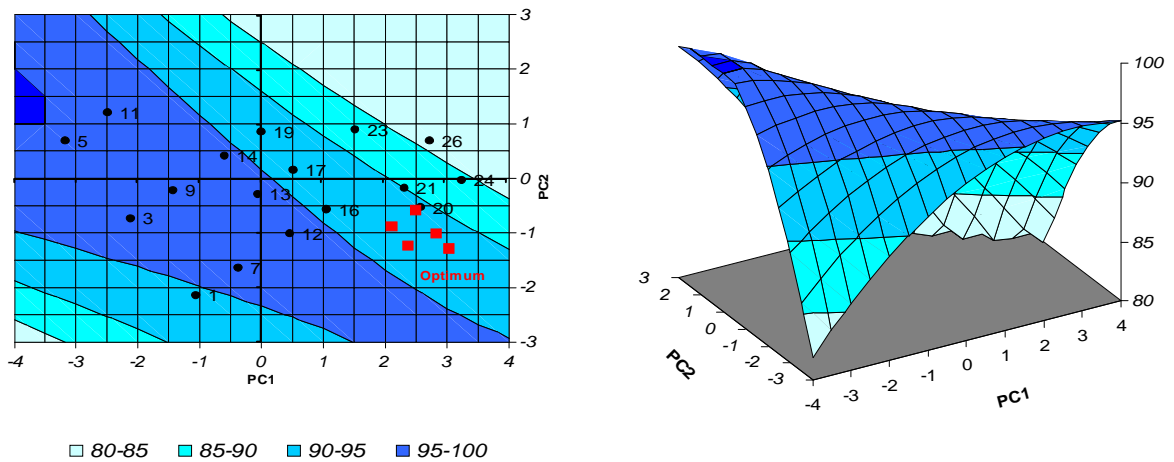


Рис.3. Изменение степени конверсии NCO-групп в зависимости от состава в виде контуров различной цветовой интенсивности (двумерная диаграмма) и трёхмерной поверхности

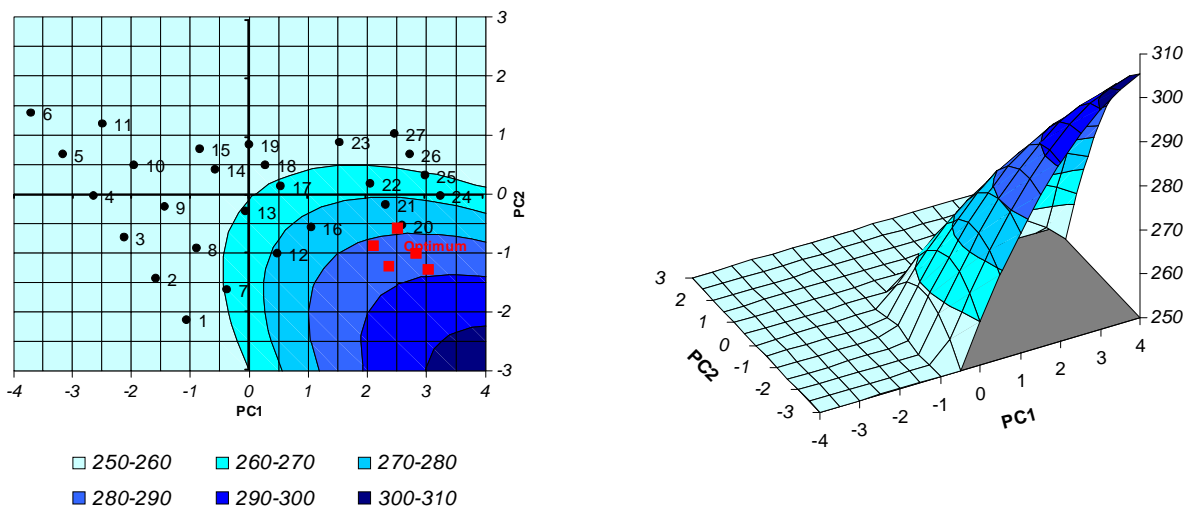


Рис.4. Изменение теплостойкости связующих в зависимости от состава

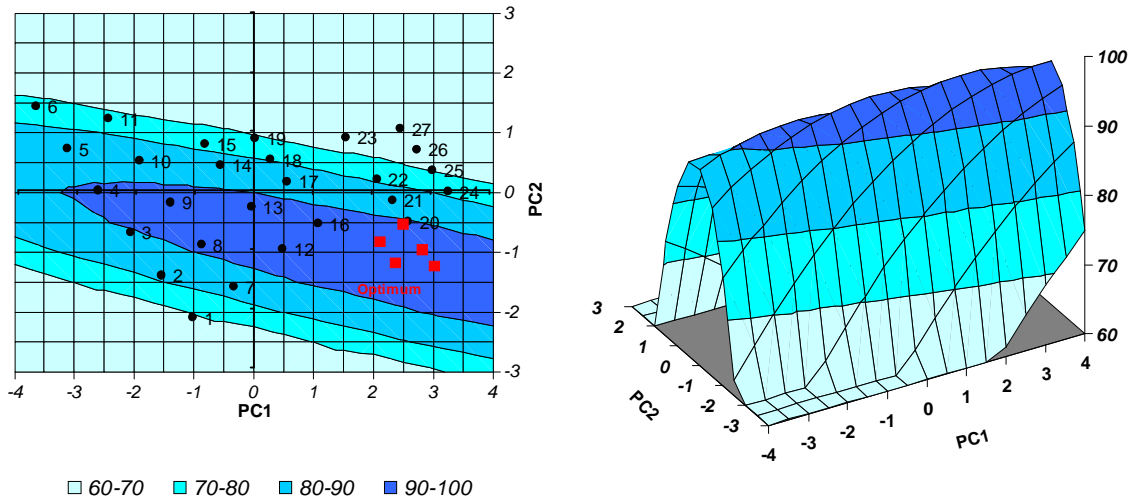


Рис.5. Прочность при сжатии различных составов связующих

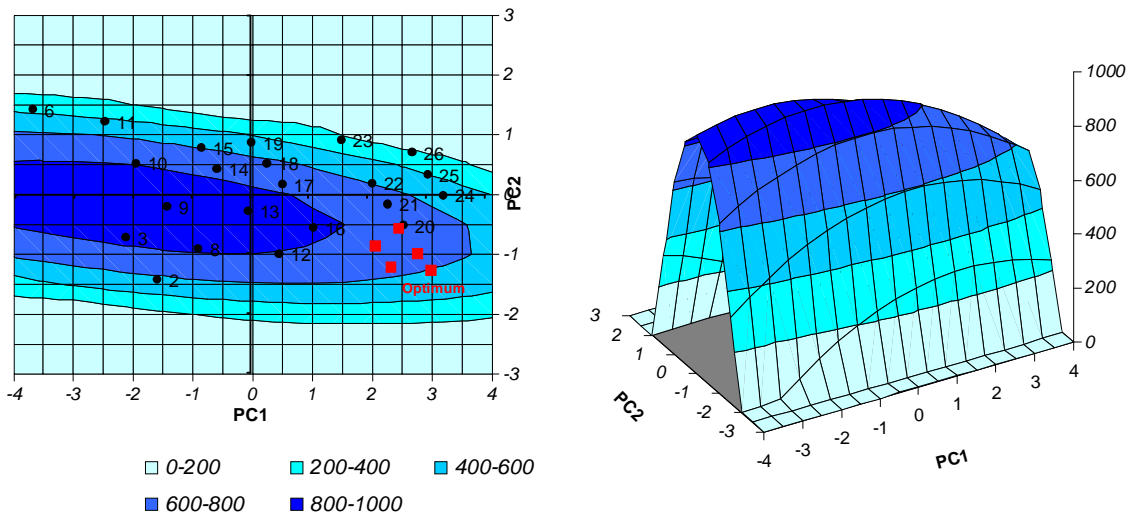


Рис.6. Модуль упругости при сжатии для различных составов связующих

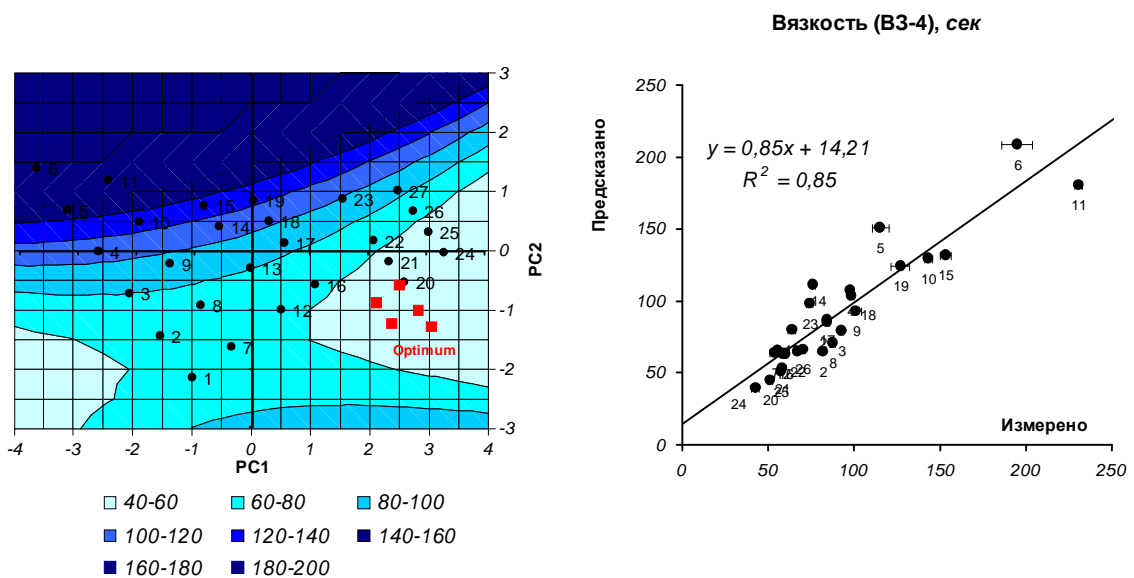


Рис.7. Вязкость различных составов связующих, зависимость предсказанных значений от измеренных



Таблица 3

Свойство	Требование, предъявленное к блоку Y	Образец 1		Образец 5	
		Предсказанное значение	Измеренное значение	Предсказанное значение	Измеренное значение
Теплостойкость по Вика, °С	Y - max (Y>250)	286.8±8.3	287.5±6.4	285.1±8.3	282.3±6.4
Прочность при сжатии, МПа	Y>80	95.1±10.4	83.3±3.7	94.6±10.4	92.0±3.7
Конверсия NCO-групп, %	Y>90	93.5±2.0	94.3±1.8	91.8±2.0	93.5±1.8
Вязкость по ВЗ-4, сек	Y<130	48.0±9.0	49.0±1.4	41.6±9.0	49.3±1.4

Предсказанные характеристики на графиках свойств изображены в виде темно-серых квадратов. Эти составы были использованы в качестве тестового набора при проверке модели.

С помощью экспериментальной проверки из пяти предложенных моделью составов связующих были выбраны два (1 и 5), обладающие наилучшими характеристиками.

Предсказанные и измеренные значения параметров оптимизации, а также относительные ошибки этих измерений для образцов 1 и 5 приведены в таблице 3. Из представленных данных следует, что образцы удовлетворяют предъявленные к ним требования при оптимизации, а их теплостойкость на 10-15° превышает теплостойкость ранее исследованных составов связующих.

Отклонение измеренных характеристик от предсказанных находится в допустимых пределах (квадрат линейного коэффициента корреляции - R^2 - для теплостойкости составляет 0,88, для вязкости - 0,85, для конверсии NCO-групп - 0,85 и т.д.), что дополнительно подтверждает работоспособность построенной модели.

Выводы

Таким образом, в результате оптимизации составов гибридных связующих на основе ПИЦ и водных растворов силикатов и полисиликатов натрия с привлечением методов МГК-анализа и нелинейной РГК, удалось повысить теплостойкость связующих и снизить их вязкость при сохранении высоких прочностных показателей и степени конверсии NCO-групп более 90%.

В дальнейшем, именно эти составы связующих будут использованы при изготовлении композиционных материалов.

Литература

1. Chujo H., Saegusa T. Organic polymer hybrids with silica gel formed by means of sol-gel method // *Adv. Polym. Sci.*, V.100, 1992. – P. 11-29.
2. Иванчев С.С., Меш А.М., Reichelt N., Хайкин С.Я., Hesse A., Мякин С.В. Получение нанокомпозитов гидролизом алкоксисиланов в матрице полипропилена // *Высокомолекуляр. соед. А*, Т.44, 2002, №6. – С. 996-1001.
3. Wang S., Ahmad Z., Mark J.E. Polyimide-silica hybrid materials modified by incorporation of organically substituted alkoxy silane // *Chem. Mater.*, V.6, 1994. – P. 943-946.
4. Ahmad Z., Mark J.E. Polyimide-ceramic hybrid composites by the sol-gel route // *Chem. Mater.*, V.13, 2001. – P. 3320-3330.
5. Chen S., Sui J., Chen L. Positional assembly of hybrid polyurethane nanocomposites via incorporation of inorganic building blocks into organic polymer // *Colloid. Polym. Sci.*, V.283, 2004. – P. 66-73.
6. Mamunya Ye.P., Shtompel V.I., Lebedev E.V., Pissis P. Structure and water sorption of polyurethane nanocomposites based on organic and inorganic components. // *European Polymer Journal*, Volume 40, Issue 10, 2004. – P. 2323-2331.
7. Grishchuk S., Castella N., Karger-Kocsis J. / Hybrid resins from polyisocyanate – vinyl ester – water glass system: Structure and properties. // *European Polymer*



- Journal, Volume 43, Issue 4, 2007. – P. 2323-2331.
10. Веселовский Р.А., Ищенко С.С., Новикова Т.И., Файнерман А.А. Изучение взаимодействия в системе 2,4-толуилендиизоцианат – жидкое стекло методом ИК-спектроскопии // Композиционные материалы, 1987, №33. – С. 56-61.
 11. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. Взаимодействие изоцианатов с водными растворами силикатов щелочных металлов // Высокомолек.соед., Серия А, том 38, 1996, № 5. – С. 786-791.
 12. Павлов В.И., Ищенко С.С., Федорченко Е.И. Прочностные свойства некоторых органосиликатных полимерных композиций. // Пластические массы, № 6, 1996. – С. 36-38.
 13. Старовойтова И.А. Исследование структуры связующих на основе полиизоцианатов и водных растворов силикатов натрия // Известия КазГАСУ, 2007, №2. – С. 89-94.
 14. Абдрахманова Л.А., Старовойтова И.А., Хозин В.Г. Перспективы использования органоминеральных связующих в строительных материалах. // Строительные материалы, 2007, №9. – С. 2-4.
 15. Швецов Г.А., Алимova Д.У., Барышникова М.Д. Технология переработки пластических масс. – М.: Химия, 1988. – 512 с.
 16. Ким Эсбенсен. Анализ многомерных данных. Избранные главы. // Барнаул: Изд-во Алтайского государственного университета, 2003. – 157 с.