



УДК 691.175

И.А. Старовойтова – кандидат технических наук, ассистент

Тел.: 89173929302, e-mail: irina-starovoitova@yandex.ru

Л.А. Абдрахманова – доктор технических наук, профессор

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

Л.М. Кузнецова – старший преподаватель

Э.М. Ягунд – кандидат химических наук, доцент

Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КазГАСУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СВЯЗУЮЩИХ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ*

АННОТАЦИЯ

В работе исследованы структура и свойства гибридных органо-неорганических связующих методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термического и термомеханического анализа. Выявлены закономерности изменения температур фазовых превращений и теплостойкости от состава и химической структуры связующих.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: гибридные связующие, оптимизация, метод главных компонент, нелинейная регрессия на главные компоненты.

I.A. Starovoytova – candidate of technical sciences, assistant

Tel.: 89173929302, e-mail: irina-starovoitova@yandex.ru

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

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

L.M. Kuznetsova – senior lecturer

E.M. Yagund – candidate of chemical sciences, associate professor

Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUAE)

RESEARCH ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF HYBRID BINDERS BY THERMOANALITICAL METHODS

ABSTRACT

In this paper structure and properties hybrid organic-inorganic binders are investigated by methods of differential scanning calorimetry, the thermal and thermomechanical analysis. Laws of change of temperature of phase transformation and thermostability from composition and chemical structure of binders are revealed.

KEYWORDS: hybrid binders, organic-inorganic systems, structure, thermostability, thermal analysis, differential scanning calorimetry.

Теплостойкие полимерные композиционные материалы (ПКМ) предназначены для использования при высоких температурах. Теплостойкость определяется падением модуля упругости материала с повышением температуры и характеризуется температурой, при которой жесткость образца снижается до предельно допустимого значения (материал перестает быть жестким).

Теплостойкость ПКМ повышается с возрастанием их температур стеклования или плавления. В меньшей степени на теплостойкость влияют степень кристалличности и наличие пространственной сетчатой структуры. Наиболее часто для оценки теплостойкости ПКМ используют такие характеристики, как температура размягчения термопластов по Вика (теплостойкость по Вика) и теплостойкость по Мартенсу [1].

Огнестойкими полимерными композиционными материалами иначе называют ПКМ с пониженной горючестью. Изделия из материалов на основе полимеров в процессе эксплуатации редко подвергаются воздействию пламени, и их способность

* Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (государственный контракт № П221 от 22.07.2009 г.).



Составы гибридных связующих

№ состава	Характеристика неорганического компонента (вид, CM=SiO ₂ /Na ₂ O)	Соотношение органического и неорганического компонентов в связующем ПИЦ:ЖС(ПН)
1	Жидкое стекло (ЖС), CM=2,8	75:25
2	Жидкое стекло, CM=3,1	80:20
3		70:30
4		60:40
5		80:20
6	Жидкое стекло, CM=3,7	80:20
7	Полисиликат натрия, CM=4,0	85:15
8	Полисиликат натрия, CM=4,5	85:15

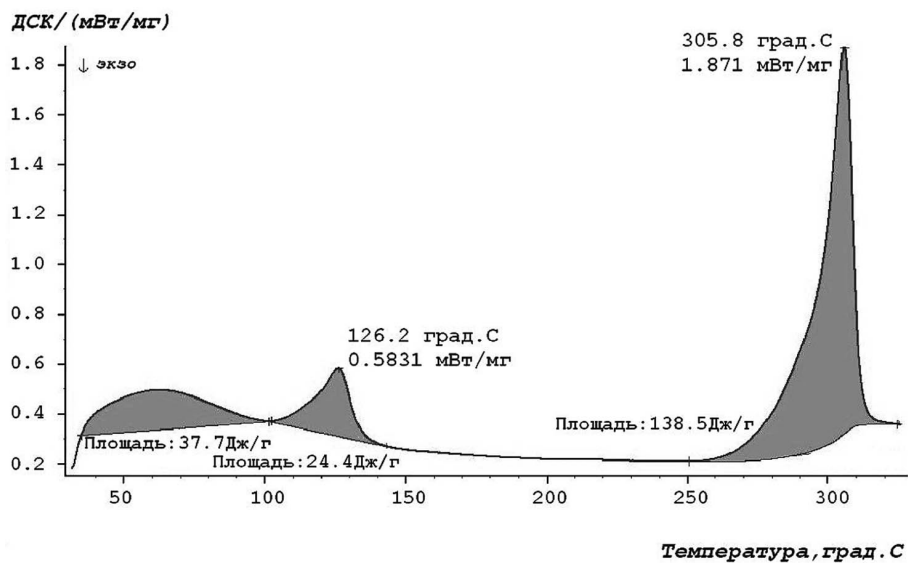


Рис. 1. ДСК для связующего ПИЦ:ЖС (CM=3,1) = 80:20 (состав 2)

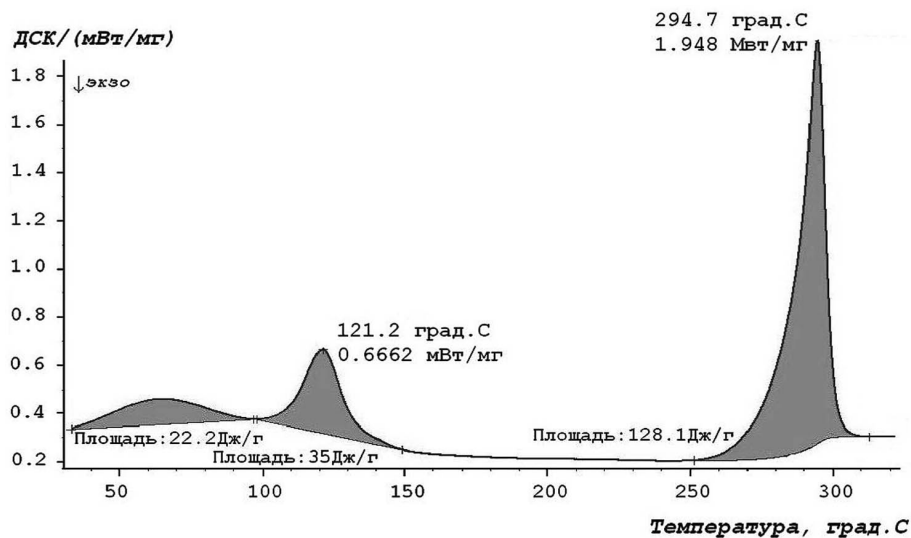


Рис. 2. ДСК для связующего ПИЦ:ЖС (CM=3,1) = 80:20 (состав 3)

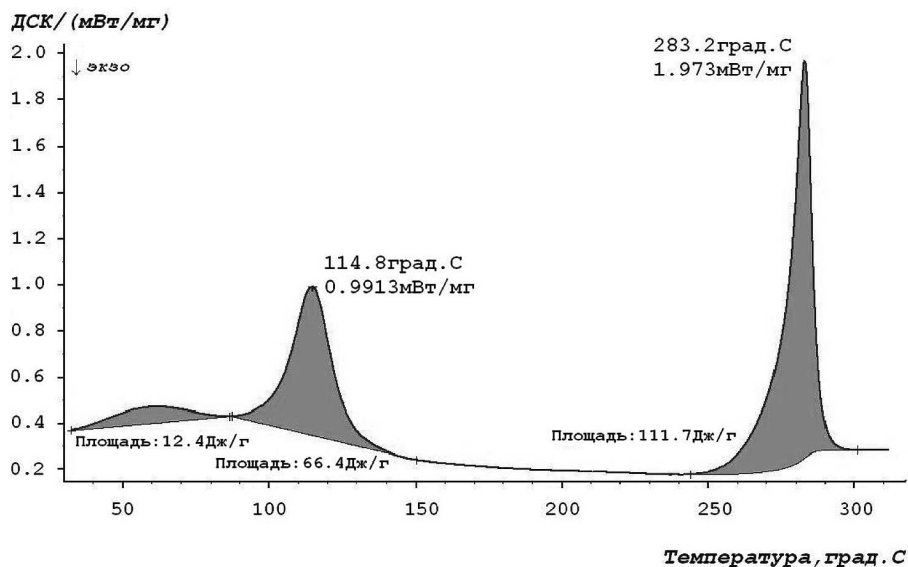


Рис. 3. ДСК для связующего ПИЦ:ЖС (СМ=3,1) = 80:20 (состав 4)

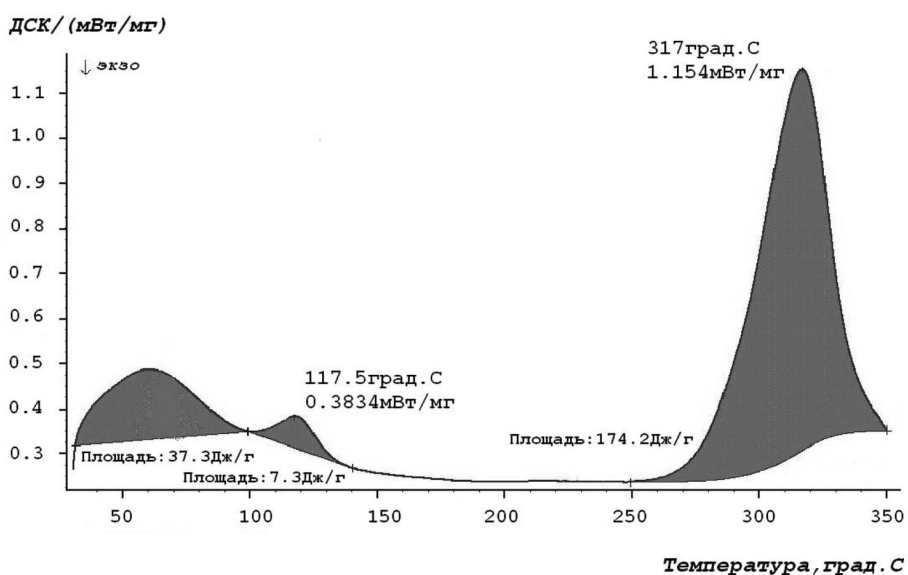


Рис. 4. ДСК для связующего ПИЦ:ПН (СМ=4,5) = 85:15 (состав 8)

Таблица 2

Данные термического анализа образцов, связующих на жидком стекле (СМ=3,1)

№	СМ	ПИЦ:ЖС	Первый эндозэффект		Второй эндозэффект		Третий эндозэффект	
			Т-ный интервал, °С	Потеря массы, %	Т-ный интервал, °С	Потеря массы, %	Т-ный интервал, °С	Потеря массы, %
1	3,1	80:20	50-100	4,3	100-150	3	250-320	13
2	3,1	70:30	50-100	3,7	100-150	3	250-310	12
3	3,1	60:40	50-100	6,3	85-140	6	245-300	11



противостоять горению становится важной характеристикой только в экстремальных условиях пожара. Тем не менее, повышенные требования по огнестойкости в настоящее время являются обязательными при применении полимерных материалов в строительстве, в авиа- и машиностроении, электротехнике и других областях промышленности.

Горючесть полимерных материалов заметно снижается при введении в них негорючих минеральных или стеклянных наполнителей. Однако для перевода материала из группы горючих в группу негорючих или самозатухающих материалов этого недостаточно. Для этого необходимо добавлять в полимерные композиции специальные вещества – антипирены. Наиболее часто с этой целью используют хлорпарафины и другие галогенсодержащие соединения в сочетании с оксидом сурьмы, гидроксиды металлов (в первую очередь, гидроксид алюминия), а также производные фосфорной и борной кислот.

Альтернативой использования наполнителей и антипиренов с целью снижения горючести и повышения термо- и теплостойкости ПКМ, на наш взгляд, может быть разработка гибридных органических связующих.

Ранее нами были разработаны составы гибридных связующих на основе полиизоцианата и водных растворов силикатов натрия (жидких стёкол и полисиликатов) с разным силикатным модулем (СМ), изучены их технологические, физико-механические характеристики [2, 3], исследована структура [5]. Установлено [4, 5], что отверждение связующих сопровождается сложными физико-химическими взаимодействиями, в результате которых в состав отверждённых систем входят: полимочевины, полиуретан, триизоцианурат и непрореагировавший изоцианат.

Целью данной работы является исследование поведения отверждённых гибридных связующих при воздействии повышенных температур с привлечением универсальных термоаналитических методов: дифференциальной сканирующей калориметрии, термического и термомеханического анализа.

Для исследований были выбраны составы связующих с соотношением реакционных групп – NCO к –ОН около 1:1 (табл. 1). Для оценки влияния соотношения реакционных групп были исследованы составы 2-4 (на жидком стекле с СМ=3,1) с соотношением NCO:ОН 1:1, 1:2 и 1:3 соответственно.

Отверждение связующих проводили путём ступенчатой тепловой обработки при 80-100 °С после предварительной выдержки в течение 10-16 ч. при комнатной температуре (20-25 °С).

Из представленных данных дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 1-4) видно, что образцы отверждённых связующих имеют два ярко выраженных эндотермических максимума: первый – в области 100-150 °С, второй – в интервале температур 250-350 °С.

Ещё один небольшой эндотермический эффект наблюдается в области температур 50-100 °С. Второй эндотермический максимум (100-150 °С), скорее всего, связан с расстекловыванием полиуретановой составляющей. Третий эндотермический максимум сопровождается термоокислительную деструкцию мочевиновых групп.

Температурные интервалы и потери массы на этих стадиях для образцов связующих на жидком стекле с СМ=3,1, представлены в табл. 2.

Совместный анализ ДСК-данных для образцов, содержащих различное количество ЖС (СМ=3,1) (рис. 2-4), и данных термического анализа (табл. 2) позволяет сделать следующие выводы. При увеличении содержания ЖС в композиции оба эндотермических максимума смещаются в область более низких температур. Так, при увеличении ЖС с 20 до 40 % пик второго теплового эффекта смещается со 126,2 °С до 114,8 °С, а третьего теплового эффекта – с 305,8 °С до 283,2 °С.

Следует также отметить значительное увеличение относительной площади второго теплового эффекта при росте доли ЖС. Напротив, площадь третьего теплового эффекта с увеличением доли ЖС уменьшается. Такие изменения площадей тепловых эффектов связаны с изменением соотношения соединений, совершающих те или иные переходы в указанных температурных интервалах (100-150 °С и 250-350 °С).

Таблица 3

Изменение относительного содержания полимерных продуктов реакций в процессе отверждения связующих при 100 °С

№ состава	Относительное содержание органических продуктов (суммарное количество продуктов реакций принято за 100 %), %, до тепловой обработки/после			
	Полиуретан	Продукт деструкции	Полимочевина	Триизоцианурат
2	48/11	-	20/45	32/44
4	77/17	0/11	18/37	5/35
7	65/9	-	7/40	28/51
8	67/10	-	9/37	28/53

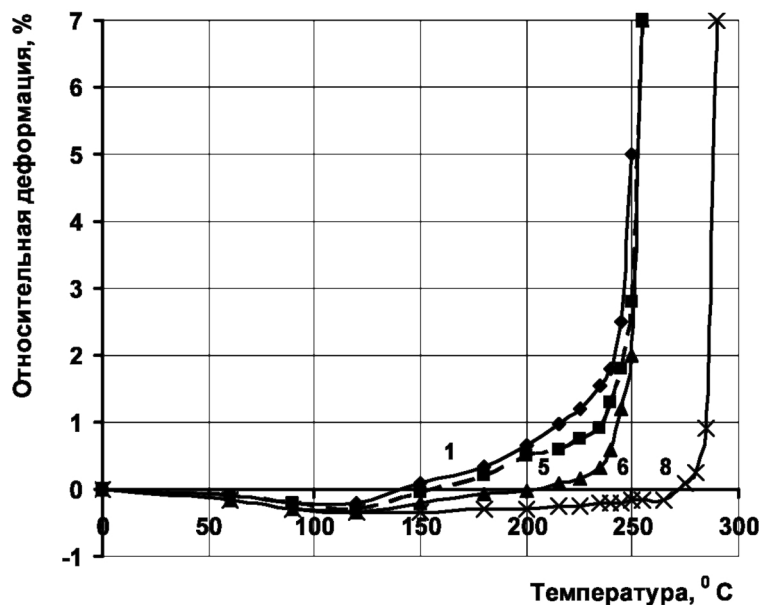


Рис. 5. Термомеханические кривые отверждённых связующих составов 1, 5, 6 и 8 (соотношение NCO:OH=1:1)

Действительно, по данным ИК-спектроскопии, приведённым в табл. 3, в отверждённой композиции, содержащей 40 % ЖС, уретан образуется в большом количестве и появляется новый продукт, содержащий кетонные или альдегидные группы, термическая устойчивость которых также невысока. В то же время при увеличении содержания ЖС с 20 до 40 % доля образующейся полимочевины снижается с 45 до 37 %, несколько снижается и количество образующегося триизоцианурата (термически более устойчивого).

Максимальное смещение в область высоких температур третьего теплового эффекта наблюдается для образца, содержащего полисиликат натрия с $CM=4,5$ в количестве 15 % (NCO:OH = 1:1) (рис. 4) – пик приходится на 317 °C.

На рис. 5 представлены термомеханические кривые (ТМК) отверждённых связующих на жидком стекле с $CM=2,8, 3,5, 3,7$ и полисиликате натрия с $CM=4,5$ (составы 1,5,6 и 8 соответственно).

Из анализа ТМК следует, что наибольшей термостойкостью обладают композиции, содержащие наименьшее количество неорганического компонента, но с высоким CM (рис. 4, состав 8). Это обусловлено преобладанием в продуктах отверждения состава 8 триизоциануратов и полимочевин (табл. 3), отличающихся высокой термостойкостью по сравнению с полиуретанами.

Таким образом, установлено, что отверждённые гибридные связующие на основе полиизоцианата и водных растворов силикатов натрия вполне стабильны при температурах до 200 °C. Потеря массы при нагреве связующих до 300-320 °C не превышает 20-23 %. Наиболее устойчивы по отношению к температурному воздействию образцы связующих, содержащие минимальное количество неорганического компонента

(15-20 %, NCO:OH = 1:1). Дальнейшее снижение содержания водного раствора силиката натрия (до 10 %) в составе связующего нецелесообразно вследствие формирования неоднородной структуры. Большой термической стабильностью при одном и том же соотношении реакционноспособных групп (NCO:OH= 1:1) обладают связующие на основе полисиликатов натрия.

Литература

1. Марков А.В. Принципы выбора полимерных материалов для изготовления изделий / А.В. Марков, С.В. Власов // Полимерные материалы. Изделия. Оборудование. Технологии, 2004, № 6-8. – С. 17-24.
2. Абдрахманова Л.А. Перспективы использования органических связующих в строительных материалах / Л.А. Абдрахманова, И.А. Старовойтова, В.Г. Хозин // Строительные материалы, 2007, № 9. – С. 2-4.
3. Старовойтова И.А. Изучение связующих на основе смесей реакционноспособных органических и неорганических олигомеров / И.А. Старовойтова, Л.М. Кузнецова, В.Г. Хозин, Л.А. Абдрахманова // Сб. тезисов Третьей международной школы по химии и физикохимии олигомеров. – Петрозаводск, 2007. – С. 130.
4. Ищенко С.С. Взаимодействие изоцианатов с водными растворами силикатов щелочных металлов / С.С. Ищенко, А.Б. Придатко, Т.И. Новикова, Е.В. Лебедев // Высокомолек. соед., Серия А, том 38, № 5, 1996. – С. 786-791.
5. Старовойтова И.А. Исследование структуры связующих на основе полиизоцианатов и водных растворов силикатов натрия / И.А. Старовойтова // Известия КазГАСУ, 2007, № 2. – С. 89-94.