

УДК 691.175

Халикова Р.А. – аспирант

E-mail: r.i.z.i.d.a@mail.ru

Старовойтова И.А. – кандидат технических наук

E-mail: irina-starovoitova@yandex.ru

Муртазина А.И. – студент

Хадеев Э.П. – студент

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Оптимизация технологических параметров приготовления модифицированных органо-неорганических связующих на основе полиизоцианата и полисиликата натрия

Аннотация

В работе изучено влияние технологических параметров (времени и скорости смешения компонентов) на фазовую структуру эмульсий на основе полиизоцианата и водных растворов силикатов натрия. Структура жидких связующих изучена методом оптической микроскопии на микроскопе Axioskop 40 A Pol при увеличении $500\times$ и $1000\times$. Скорость смешения варьировалась от 500 до 1500 об/мин, время смешения – от 1 до 5 мин. Выявлены диапазоны времени и скорости смешения компонентов, способствующие получению однородных тонкодисперсных эмульсий.

Ключевые слова: гибридные органо-неорганические связующие, полиизоцианат, полисиликат натрия, оптическая микроскопия, фазовая структура, эмульсия, микрогетерогенная структура, дисперсная система, дисперсионная среда, дисперсная фаза.

Свойства полимерных композиционных материалов во многом определяются их структурой. Для получения материала с заданными свойствами следует формировать его структурные параметры, обеспечивающие необходимый комплекс эксплуатационно-технических характеристик.

Традиционно структуру материалов изучают на трех уровнях: на макроуровне (макроструктура – строение материала, видимое невооруженным глазом); микроуровне (микроструктура – строение, видимое через микроскоп); на молекулярно-ионном уровне (физико-химические методы исследования – электронная микроскопия, термография, рентгеноструктурный анализ и др.).

Различают следующие типы макроструктуры твердых строительных материалов: конгломератная, ячеистая, мелкопористая, волокнистая, слоистая и рыхлозернистая (порошкообразная). Структура материала определяет его механическую прочность, твердость, тепло- и термостойкость, теплопроводность и другие характеристики.

В частности, механические свойства дисперсных систем определяются следующими основными параметрами структуры [1]:

- объемной долей дисперсной фазы;
- механическими свойствами дисперсной фазы и дисперсионной среды (непрерывной фазы);
- прочностью связи на межфазной границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- размером частиц дисперсной фазы;
- формой частиц дисперсной фазы.

В свою очередь, на структуру материалов оказывают влияние сырьевой состав и технологические режимы изготовления. Также и микроструктура дисперсных систем во многом определяется технологическими параметрами смешения исходных компонентов.

Объектом наших исследований являются гибридные органо-неорганические связующие, представляющие собой высокодисперсные системы. Поэтому целью данного этапа работы является оптимизация технологических параметров изготовления (времени и скорости смешения) гибридных связующих на основе полиизоцианата и полисиликата натрия. При изготовлении связующих был использован полиизоцианат марки «Лупранат

М20S» производства ООО «Эластокам» (г. Нижнекамск), полисиликат натрия с $CM=4,0$ производства ООО «НОМАК» (г. Казань).

Для улучшения технологических и эксплуатационно-технических характеристик в качестве модифицирующих добавок были использованы:

- Пластификатор С-3 – органическое синтетическое вещество на основе продукта конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида;
- АРОС – продукт на основе сульфированных ароматических отходов промышленности органического синтеза ТУ 025739-008-39389126-02 (натриевая соль продуктов конденсации сульфированных отходов производства фенола формальдегидом, содержащий SO_3 -группы в составе бензольного кольца);
- Кремнезоль (КЗ) – коллоидный раствор кремнезема, стабилизированный щелочью. Содержание SiO_2 – 30 %; плотность – $1,2 \text{ г/см}^3$; рН при 20°C – 10,44;
- Алюмозоль (АЗ) – коллоидный раствор оксигидроксида алюминия, модифицированный уксусной кислотой. Содержание $AlOON$ – 0,24 %; плотность – $1,013 \text{ г/см}^3$; рН при 20°C – 4,5 [2].

Скорость смешения варьировалась от 500 об/мин до 1500 об/мин, время смешения – от 1 мин до 5 мин.

Дисперсная система – это образование из двух или более фаз (тел), которые совершенно или практически не смешиваются и не реагируют друг с другом химически.

Дисперсная система классифицируется по следующим признакам:

- по агрегатному состоянию: твердая, жидкая и газообразная;

- по дисперсности: грубодисперсные системы, частицы с размерами $< 10^{-7}$ см относятся к коллоидным и образуют молекулярные или ионные растворы (суспензии, эмульсии), высокодисперсные системы, частицы которых практически не оседают (не всплывают) и не видимы в оптический микроскоп;

- по структуре: свободнодисперсные, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут перемещаться свободно (суспензии, эмульсии, золи и аэрозоли). Они, в свою очередь, делятся на ультрамикрорегетерогенные (от 1 до 100 нм), микрорегетерогенные (от 0,1 до 10 мкм), грубодисперсные ($> 10^{-3}$ см). Связнодисперсные, в которых одна из фаз не перемещается свободно, поскольку структурно закреплена. Она классифицируется по М.М. Дубинину на микропористые (< 2 нм), переходнопористые (от 2 до 200 нм) и макропористые (> 200 нм);

- по межфазному взаимодействию: лиофильные – характерно сильное межмолекулярное взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой, лиофобные – характерно слабое межмолекулярное взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой [3].

Наши системы по агрегатному состоянию являются жидкими, по дисперсности – грубодисперсные системы, по структуре – свободнодисперсные и микрорегетерогенные, по межфазному взаимодействию – лиофильные.

Методом оптической микроскопии было установлено, что в жидком состоянии модифицированные органо-неорганические связующие представляют собой двухфазные микрорегетерогенные эмульсии. Дисперсионной средой является органический олигомер – полиизоцианат, а дисперсные частицы сферической формы представлены неорганическим компонентом – водным раствором силиката натрия (рис. 1).

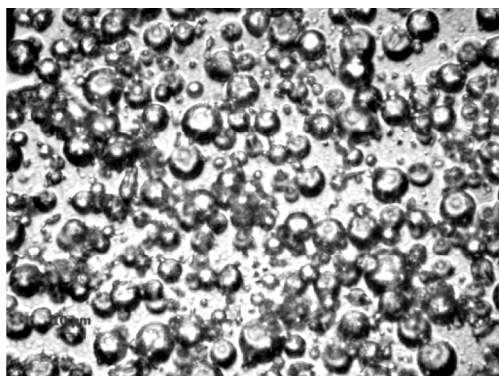


Рис. 1. Микрофотография эмульсии ПИЦ – ПН при увеличении 1000^{\times}

Эмульсии обычно классифицируются по двум признакам:

- по концентрации дисперсной фазы: разбавленные (количество дисперсной фазы менее 0,1 %), концентрированные (количество дисперсной фазы от 0,1 % до 74 %), высококонцентрированные (количество дисперсной фазы более 74 %);
- по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды: эмульсии I рода (прямые), эмульсии II рода (обратные) [4, 5].

Модифицированные органо-неорганические связующие являются высококонцентрированными прямыми эмульсиями.

В зависимости от состава и технологических режимов приготовления средний размер частиц дисперсной фазы изменяется от 1-2 мкм до 10-12 мкм.

На первом этапе работы было изучено влияние скорости смешения на технологические свойства гибридных связующих (вязкость, время гелеобразования, время отверждения при тепловой обработке). Были выбраны 4 скоростных режима приготовления связующих – 500 об/мин, 800 об/мин, 1200 об/мин и 1500 об/мин. На рисунке 2 показаны зависимости вязкости органо-неорганических связующих от времени после приготовления (при различных скоростях смешения).

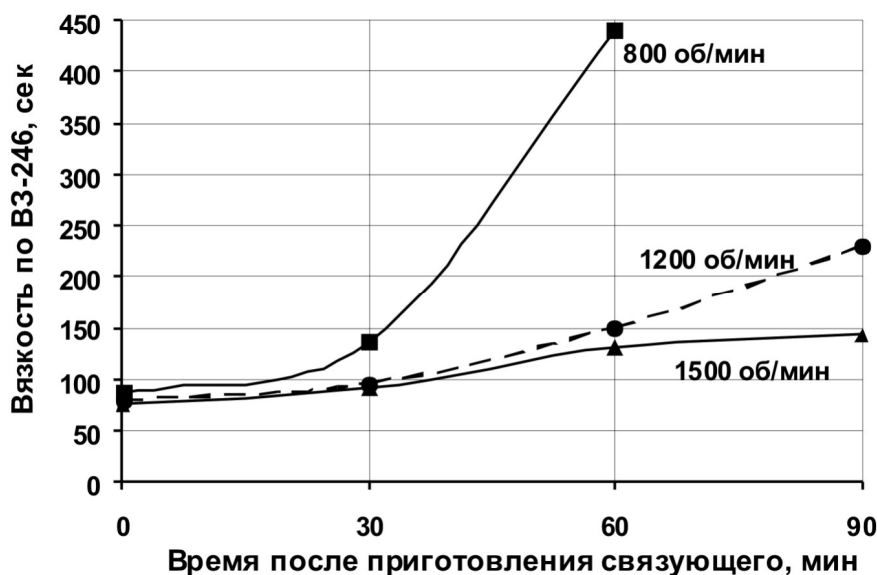


Рис. 2. Зависимость вязкости связующих от скорости смешения с течением времени

Из графика видно, что вязкость с течением времени увеличивается, а с увеличением скорости – уменьшается. При низких скоростях смешения (500 об/мин и 800 об/мин) образуются неоднородные системы, проявляющие склонность к расслоению, то же самое наблюдается и при малом времени смешения (1-2 мин).

Экспериментально установлено, что стабильные однородные эмульсии получают при скорости смешения 1000 об/мин и выше, и время смешения не менее 2,5-3 мин. При дальнейшем увеличении времени смешения компонентов (с 3 до 5-7 мин) размер частиц дисперсной фазы не уменьшается. В качестве оптимальной скорости смешения компонентов была принята скорость, при которой эмульсии наиболее однородные, а размер частиц дисперсной фазы минимальный.

Для приготовления гибридного связующего без модификатора оптимальная скорость смешения составляет 1500 об/мин, время смешения – 3 мин (рис. 3). Из гистограммы видно, что значительное количество частиц дисперсной фазы находится в диапазоне от 0 до 2 мкм, частиц более 10 мкм в системе нет.

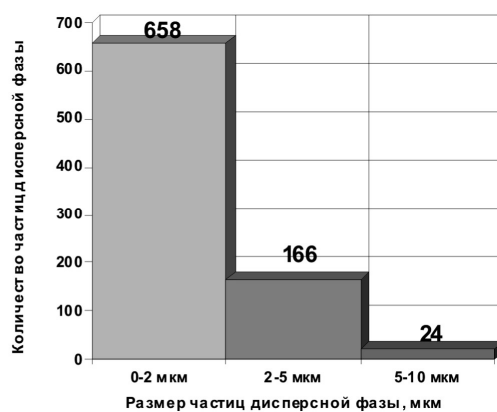


Рис. 3. Микрофотография эмульсии ПИЦ – ПН при увеличении 500^x (скорость смешения – 1500 об/мин, время смешения – 3 мин)

Введение модифицирующих добавок из числа ПАВ (С-3 и АРОС) приводит к снижению оптимальной скорости смешения компонентов до 1100-1200 об/мин, что следует об увеличении площади поверхности и снижении межфазного натяжения (рис. 4, рис. 5). При введении 0,3 масс. % С-3 около 85 % частиц дисперсной фазы имеют размер от 0 до 2 мкм. При введении 0,2 масс. % АРОС более 85 % частиц дисперсной фазы имеют размер от 2 до 10 мкм. При дальнейшем увеличении скорости смешения наступает быстрое гелеобразование, что делает связующее менее технологичным (рис. 6).

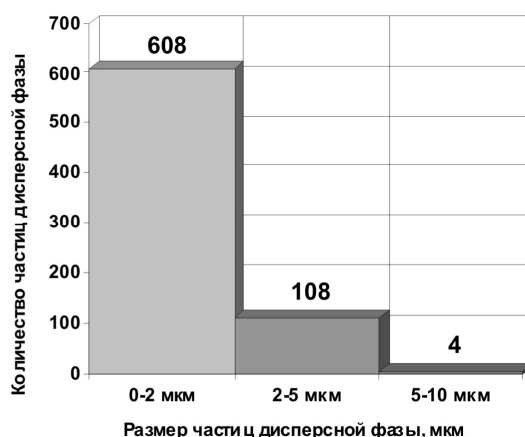
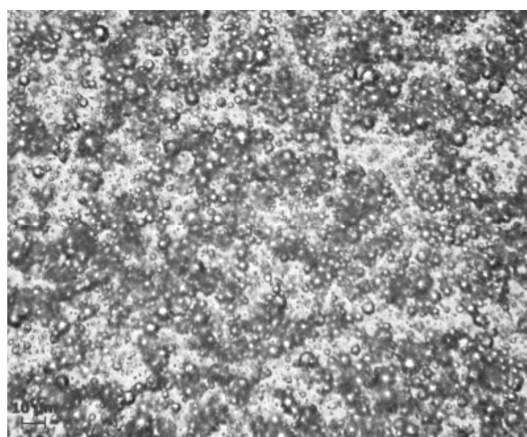


Рис. 4. Микрофотография эмульсии ПИЦ – ПН с С-3 при увеличении 500^x (скорость смешения – 1100 об/мин, время смешения – 3 мин)

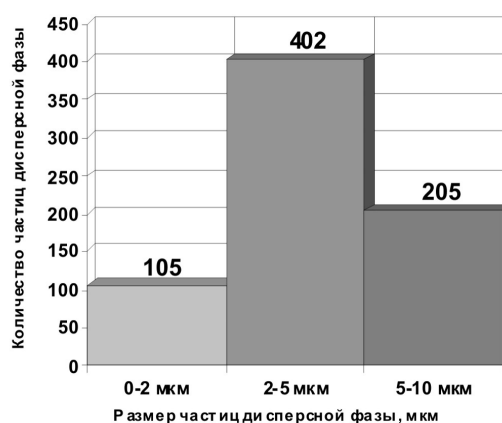
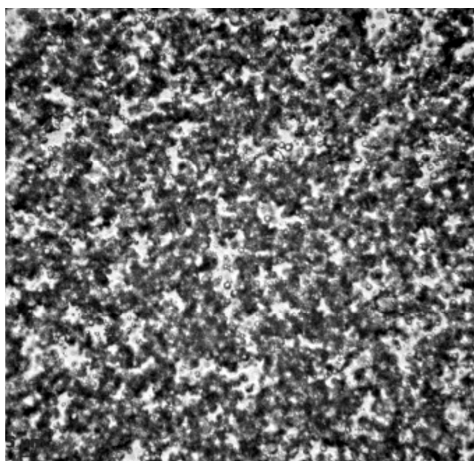
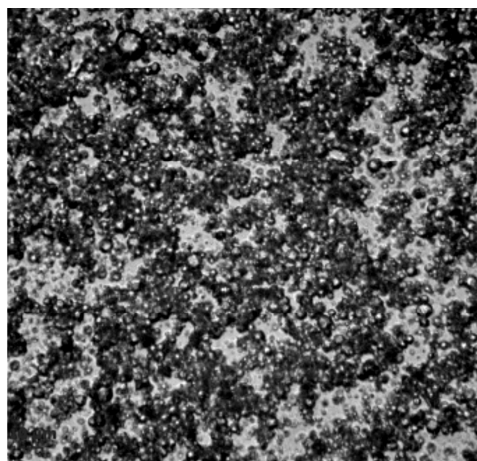


Рис. 5. Микрофотография эмульсии ПИЦ – ПН с АРОС при увеличении 500^x (скорость смешения – 1200 об/мин, время смешения – 3 мин)



Скорость смешения – 200 об/мин,
время смешения – 3 мин



Скорость смешения – 1500 об/мин,
время смешения – 3 мин

Рис. 6. Микрофотография эмульсии ПИЦ – ПН с С-3 при увеличении 500^x

Введение кремнезоля и алюмозоля практически не влияет на средний размер частиц дисперсной фазы. При их введении оптимальная скорость смешения составляет 1500 об/мин, время смешения – 3 мин (рис. 7, рис. 8). При введении 0,3 масс. % кремнезоля и алюмозоля 80 % частиц дисперсной фазы находится в диапазоне от 0 до 2 мкм. Дальнейшее увеличение скорости и времени смешения не влияет на размер частиц дисперсной фазы.

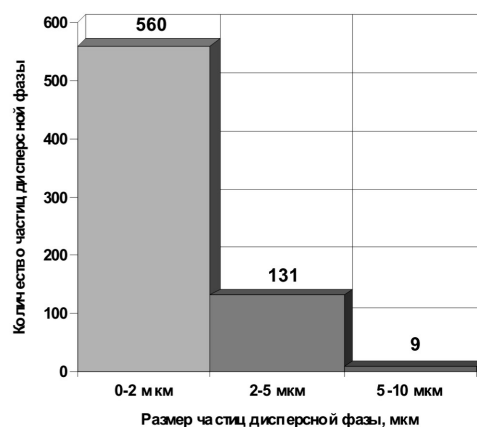


Рис. 7. Микрофотография эмульсии ПИЦ – ПН, модифицированной кремнезолом, при увеличении 500^x, (скорость смешения – 1500 об/мин, время смешения – 3 мин)

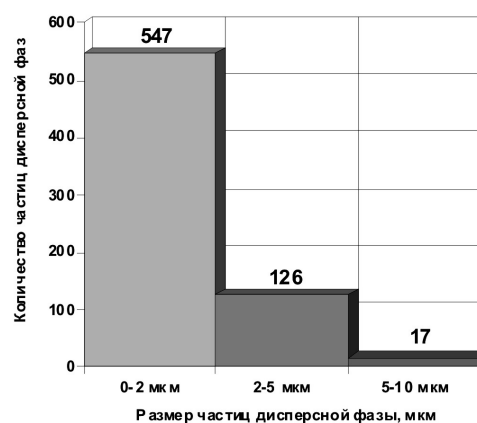


Рис. 8. Микрофотография эмульсии ПИЦ – ПН, модифицированной алюмозолом, при увеличении 500^x (скорость смешения – 1500 об/мин, время смешения – 3 мин)

Таблица

Оптимальные технологические параметры смешения

Состав связующего	Оптимальные технологические параметры смешения		Средний размер частиц дисперсной фазы, мкм
	Скорость смешения, об/мин	Время смешения, мин	
Базовый состав	1500	3	1,8
С-3, 0,3 %	1100	3	1,2
АРОС, 0,2 %	1200	3	3,6
Кремнезоль, 0,3 %	1500	3	1,6
Алюмозоль, 0,3 %	1500	3	1,5

Оптимальные технологические параметры смешения гибридных связующих приведены в таблице. Из представленных данных следует, что наиболее тонкодисперсные эмульсии получены при использовании в качестве модификатора поверхностно-активного вещества С-3 (0,3 масс. %). Снижение размера частиц дисперсной фазы наблюдается также при введении кремнезоля и алюмозоля в количестве 0,3 масс. %. Введение АРОС приводит к укрупнению среднего размера частиц дисперсной фазы в 2 раза.

Список литературы

1. Гюль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. Изд. 2-е, перераб. и доп. Учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. школа, 1972. – 320 с.
2. Старовойтова И.А., Хозин В.Г., Пилипенко Н.А., Халикова Р.А. Влияние модифицирующих добавок на свойства гибридных связующих на основе полиизоцианата и полисиликата натрия // Известия КГАСУ, 2011, № 2 (16). – С. 229-234.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 464 с.: ил.
4. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Учеб. для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1984. – 368 с., ил.
5. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. 4-е изд., стер. – СПб.: Издательство «Лань», 2008. – 336 с.: ил.

Khalikova R.A. – post-graduate student

E-mail: r.i.z.i.d.a@mail.ru

Starovoitova I.A. – candidate of technical sciences

E-mail: irina-starovoitova@yandex.ru

Murtazina A.I. – student

Khadeev E.P. – student

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

**Optimization of the technological parameters
of the preparation of the modified organic-inorganic binders on the basis
of polyisocyanate and polysilicate of sodium**

Resume

The properties of polymer composite materials are largely determined by their structure. To obtain a material with the given properties, we should develop its structural parameters providing necessary complex of operational and technical characteristics.

Traditionally, the material structure is studied in three levels: the macro-level (the macro-structure – the structure of the material is visible with the naked eye); micro-level (micro-structure – the structure is visible through a microscope); the molecular-ion level (physical and chemical methods of research – electron microscopy, thermal imaging, x-ray analysis, etc.).

In turn, raw materials composition and technological modes of manufacture influence on the structure of materials. The microstructure of disperse systems is largely determined by the technological parameters of the mixing of the initial components.

Therefore, the aim of this stage of work is the optimization of the technological parameters of production (the time of mixing and speed of the mixing) of disperse systems on the basis of polyisocyanate and polysilicate of sodium.

The methods of optical microscopy, it was established that in the liquid state modified organo-inorganic binders are a two-phase micro-heterogeneous leoprofile emulsion. Dispersion medium is organic oligomer of resin, and disperse particles of spherical form presented the inorganic component water solution of sodium silicate.

Keywords: hybrid organic-inorganic binders, polyisocyanate, polysilicate of sodium, optical microscopy, phase structure, emulsion, micro-heterogeneous structure, the dispersion medium, disperse phase.

References

1. Giul V.E., Kuleznev V.N. Structure and mechanical properties of polymers. 2-nd edition, revised and expanded textbook for higher Educational institutions. – M.: Higher school, 1972. – 320 p.
2. Starovoitova I.A., Khozin V.G., Pilipenko N.A., Khalikova R.A. The influence of modification additives on the properties of hybrid binders on the base of polyisocyanate and polysilicate of // *Izvestija KGASU*, 2011, № 2 (16). – P. 229-234.
3. Frolov Iu.G.. Course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems. Textbook for institutes of higher education. 2-nd edition, revised and complemented. – M: Chemistry, 1988. – 464 p., il.
4. Fridrisberg D.A. Course of colloid chemistry. Text book for institutes of higher education. 2-nd edition, revised and added. – L.: Chemistry, 1984. – 368 p., il.
5. Gelfman M.I., Kovalevich O.V., Yustratov V.P. Colloid chemistry. 4-th edition, Baxter. – SPb.: Publishing House «LAN», 2008. – 336 p.: il.