

УДК 691.175

Солдатов Д.А. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: dimsol@kgasu.ru

Абдрахманова Л.А. – доктор технических наук, профессор

E-mail: laa@kgasu.ru

Старовойтова И.А. – кандидат технических наук

E-mail: irina-starovoitova@yandex.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Модификация гибридных связующих для получения теплоизоляционных и конструкционных материалов

Аннотация

В работе приведены результаты исследований свойств гибридных связующих на основе полиизоцианата и водного раствора силиката натрия. Изучено влияние различных модифицирующих добавок (реакционноспособные олигомеры, ПАВ, наномодификаторы). В качестве перспективных направлений практического использования обозначены теплоизоляционные материалы, армированные пластики, клеи, герметики и покрытия. Даны рекомендации по рецептурно-технологическим параметрам изготовления теплоизоляционных и конструкционных материалов на гибридных связующих.

Ключевые слова: гибридное связующее, полимерные композиционные материалы, теплоизоляционные материалы, армированные пластики, модификация.

Перспективным направлением улучшения технологических, физико-механических, теплофизических и других свойств композиционных материалов строительного назначения является разработка и применение комплексных вяжущих, среди которых особый интерес представляют органо-неорганические композиции. Представителями таких композиций являются гибридные органо-неорганические связующие, которые позволяют получать композиционные материалы, обладающие свойствами, присущими как органическим полимерам, так и неорганическим материалам.

При использовании в качестве неорганического компонента водных растворов силикатов щелочных металлов в композициях содержится значительное количество воды. В связи с этим в качестве модификаторов силикатных композиций можно рассматривать изоцианатсодержащие соединения (ИСС), обладающие высокой реакционной способностью по отношению к воде. С точки зрения структурообразования композиции на основе изоцианатов и водных растворов силикатов щелочных металлов изучались достаточно подробно в Институте химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины [1, 2]. В системах на основе жидких стёкол и изоцианатов протекает целый ряд химических реакций, в результате которых композиции содержат: дизамещённые мочевины, уретаноподобные продукты, изоцианураты, амины, поликремниевую кислоту и натриевые соли угольной и органических кислот.

Анализ литературных источников в области получения и исследования композиций на основе жидких стёкол и изоцианатов позволяет сделать следующие выводы: в качестве неорганического компонента обычно используются низкомолекулярные растворы силикатов натрия, отверждение систем протекает в течение длительного периода времени (около 1 мес), а в полученных материалах содержится значительное количество свободных изоцианатных групп. Практическое использование гибридных связующих на основе изоцианатов и водных растворов силикатов щелочных металлов ограничивается клеевыми составами, лакокрасочными материалами, стабилизаторами неустойчивых грунтов при подземных строительных работах, хотя перспективных направлений использования значительно больше.

Проведённые нами исследования [3, 4] показали, что в зависимости от рецептурно-технологических факторов приготовления гибридных связующих характеристики

отверждённых связующих изменяются в широком диапазоне: плотность изменяется от 0,1-0,6 г/см³ (в случае использования низкомолекулярных жидких стёкол и катализаторов отверждения – третичных аминов, ответственных за ускорение реакции между полиизоцианатом и водой, приводящей к вспениванию композиции) до 1,0-1,3 г/см³ (третичные амины в составе отсутствуют); прочность при сжатии варьируется в диапазоне от 2-8 МПа до 40-100 МПа; теплостойкость по Вика составляет 190-270 °С (теплостойкость по Вика определялась только для плотных связующих, характеризующихся малой микропористостью). Следует отметить, что наибольшей прочностью и теплостойкостью характеризуются связующие на основе высокомолекулярных жидких стёкол (полисиликатов). При этом технологические характеристики (вязкость, время гелеобразования и время отверждения) также изменяются в широком диапазоне и могут быть адаптированы под различные технологии изготовления строительных композитов. В связи с этим можно сделать вывод, что в настоящее время в строительном материаловедении высокий технический потенциал гибридных связующих на основе ИСС и водорастворимых силикатов (как основы теплоизоляционных, конструкционных и др. материалов) ещё не полностью реализован. На наш взгляд, перспективными направлениями практического использования таких гибридных композиций при изготовлении строительных материалов являются:

- теплоизоляционные материалы, в том числе пенопласты и грубоволокнистые ТИМ;
- одноосноориентированные армированные пластики – базальто-, стекло- и углепластиковая арматура;
- клеи, герметики, покрытия.

Главными техническими преимуществами полимерных композитов на гибридном связующем будут являться повышенные тепло- и огнестойкость (по сравнению с ПКМ на традиционных полимерных связующих). Выбор состава и технологических режимов приготовления гибридного связующего будет зависеть от вида материала, в котором оно будет использоваться.

В качестве основных сырьевых компонентов для изготовления гибридных органо-неорганических связующих выбраны: полиизоцианат (ПИЦ), как наименее токсичный в ряду изоцианатных соединений, и водные растворы силикатов натрия (жидкое стекло и полисиликаты) в связи с их доступностью и более низкой стоимостью. Следует отметить, что системы на основе щелочных металлов являются катализаторами образования изоциануратов, обладающих повышенными прочностными характеристиками, тепло- и термостойкостью.

При использовании разработанных связующих в качестве компонента теплоизоляционных материалов в числе основных критериев применимости выбраны: невысокая вязкость, максимальная скорость отверждения при комнатной температуре и высокая доля неорганического компонента (для более эффективного снижения горючести теплоизоляционного материала). С учётом перечисленных критериев для теплоизоляционных материалов предпочтительно использовать составы связующих, содержащих жидкое стекло с силикатным модулем 2,8-3,2 и целевые добавки.

При изготовлении грубоволокнистых ТИМ в качестве целевой добавки (катализатора отверждения) в гибридное связующее вводили третичные амины (смесь оснований Манниха в соотношении ОМ1:ОМ2:ОМ3 = 17:66:17) в количестве от 2 до 6 масс. %. По данным пенообразования (таблица 1) в качестве оптимального соотношения ПИЦ к ЖС выбрано 1:0,7. Данная композиция также характеризуется максимальной степенью конверсии –NCO-групп (через 8 суток выдержки при комнатной температуре достигает 48 %) и наибольшей водостойкостью.

На основе оптимального состава поризованного гибридного связующего получен ТИМ с использованием в качестве наполнителя рубленой соломы. Для его получения использовали следующую методику. Предварительно растительный наполнитель смешивался с ЖС, затем вводилась органическая составляющая. Таким образом, формирование пенопласта происходило непосредственно в среде наполнителя.

Таблица 1

Данные пенообразования и плотность композиций ПИЦ-ЖС-третичные амины

Содержание ЖС в связующем (ПИЦ:ЖС)	Кратность вспенивания композиции	Время подъема пены, сек	Плотность пенопласта, кг/м ³
1:0,5	10	105	200
1:0,6	13	85	160
1:0,7	14	77	150
1:1	12	78	220
1:1,5	4	115	650

В зависимости от соотношения растительного наполнителя и связующего плотность ТИМ составляет от 320 до 500 кг/м³, прочность на сжатие при 10%-ной деформации – 0,8-2,9 МПа, прочность при изгибе – 1,5-4,2 МПа, водопоглощение за 24 часа – 12-13 %, коэффициент теплопроводности 0,056-0,076 Вт/м·К. По горючести полученные материалы относятся к классу трудногорючих.

При изготовлении модифицированных пенополиуретанов на первой стадии готовилось гибридное связующее с соотношением компонентов ПИЦ:ЖС = 80:20 (СМ=2,8-3,0), в которое последовательно вводили дисперсный наполнитель и полиэфир. После смешения всех компонентов на лопастной мешалке в течение 20-30 секунд смесь заливалась в металлические формы, где протекали процессы вспенивания и отверждения. Время вспенивания ППУ-композиции на гибридном связующем составляет 160 сек, при введении дисперсных наполнителей (полуводного гипса и алюмонатриевых отходов, состоящих на 90 % из Al(OH)₃) время вспенивания увеличивается до 200-250 сек. Плотность наполненных ППУ на гибридном связующем монотонно возрастает с увеличением степени наполнения (рис. 1), а зависимости прочности при сжатии от содержания наполнителей носят экстремальный характер (рис. 2). Максимальной прочностью при сжатии обладают ППУ, модифицированные алюмонатриевыми отходами в количестве 20 масс. %. Время самостоятельного горения закономерно снижается при увеличении содержания наполнителей. При оптимальном содержании наполнителей (20 масс. %) время самостоятельного горения не превышает 4-7 сек.

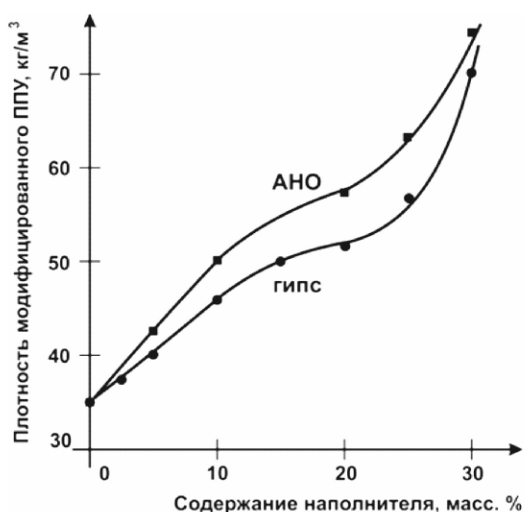


Рис. 1. Зависимость плотности ППУ на гибридном связующем от содержания наполнителей

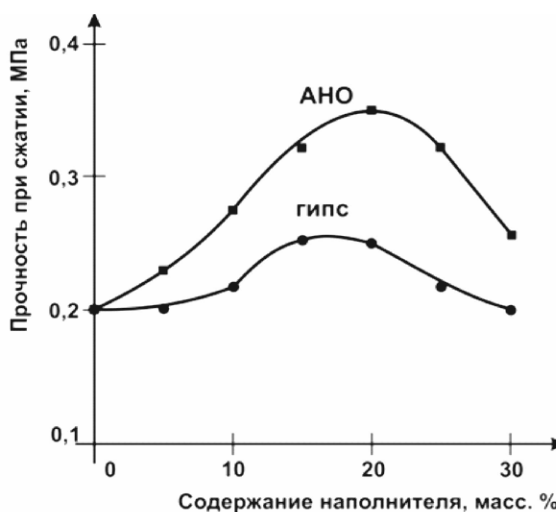


Рис. 2. Зависимость прочности при сжатии ППУ на гибридном связующем от содержания наполнителей

При использовании гибридных систем в качестве связующих для стекло-, базальто- и углепластиков основными критериями применимости будут являться технологичность (невысокая вязкость, достаточное для пропитки волокнистого наполнителя время жизнеспособности, хорошая смачиваемость по отношению к волокну) и высокие технические показатели, в первую очередь, прочность, химическая стойкость и теплостойкость. С точки зрения технологичности и максимизации физико-механических характеристик, тепло- и водостойкости в качестве основы армированных пластиков

рассматриваются системы на основе полиизоцианата и полисиликата натрия. Для отверждения гибридных связующих в данном случае целесообразно использовать тепловую обработку при 80-100 °С, предусмотренную в технологиях изготовления армированных пластиков методами пултрузии и нидтрузии. В качестве модифицирующих добавок в данном случае были рассмотрены поверхностно-активные вещества и наномодификаторы [5-6]. Составы, рекомендуемые нами для использования при изготовлении одноосноориентированных пластиков методом пултрузии, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства модифицированных связующих на основе ПИЦ и ПН

Наименование показателя	Значение показателя для контрольного состава (ПИЦ:ПН = 80:20) и составов, модифицированных:				
	контрольный состав	С-3 (0,3 %)	Алюмозоль (0,3 %)	Кремнезоль (0,3 %)	УНТ* (0,1 %)
Время гелеобразования, мин	270	300	285	250	150
Время отверждения в условиях тепловой обработки, ч	8,5	7,0	3,5	2,0	5,0
Степень конверсии –NCO-групп, %	75	92	85	88	-
Плотность, г/см ³	1,10	1,11	1,15	1,12	1,10
Прочность при сжатии, МПа	70	105	85	70	125
Водопоглощение за 24 ч, масс. %	1,66	0,96	2,55	4,0	-
Теплостойкость, °С	260	283	290	293	280

* УНТ – углеродные нанотрубки, вводились в связующее в виде твёрдого концентрата многослойных УНТ торговой марки Graphistrength C S1-25 производства фирмы Arkema (Франция).

Из представленных данных следует, что введение в гибридное связующее модифицирующих добавок приводит к увеличению механической прочности и теплостойкости. С точки зрения достижения максимальных прочностных характеристик наилучшими модифицирующими добавками являются поверхностно-активное вещество С-3 и система, содержащая углеродные нанотрубки (УНТ). Для получения тепло- и термостойких композитов перспективными модификаторами являются коллоидные растворы оксидов кремния и алюминия.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили технологическую целесообразность и эффективность разработки и практического использования гибридных связующих в составах полимерных композиционных материалов различного функционального назначения. Широкие возможности физической, физико-химической и химической модификации разработанных связующих создают необходимые условия для адаптации рецептурно-технологических параметров их изготовления под различные технологии производства строительных композитов.

Список литературы

1. Веселовский Р.А., Ищенко С.С., Новикова Т.И., Файнерман А.А. Изучение взаимодействия в системе 2,4-толуилдиизоцианат – жидкое стекло методом ИК-спектроскопии // Композиционные материалы, 1987, № 33. – С. 56-61.
2. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. Взаимодействие изоцианатов с водными растворами силикатов щелочных металлов // Высокомолек. соед., серия А, т. 38, 1996, № 5. – С. 786-791.
3. Солдатов Д.А. Теплоизоляционные материалы на основе растительного сырья и органоминеральных поризованных связующих // Автореферат канд. дисс. на соискание степени канд. техн. наук. – Казань, 2000. – 18 с.
4. Старовойтова И.А. Гибридные связующие на основе полиизоцианатов и водных растворов силикатов натрия для композиционных материалов строительного назначения // Автореферат канд. дисс. на соискание степени канд. техн. наук. – Казань, 2008. – 25 с.
5. Старовойтова И.А., Хозин В.Г., Халикова Р.А., Пилипенко Н.А. Влияние модифицирующих добавок на свойства гибридных связующих на основе полиизоцианата и полисиликата натрия // Известия КГАСУ, 2011, № 2 (16). – С. 229-234.

6. Starovoitova I.A., Khozin V.G., Suleymanov A.M. Optimization of compositions and modification by nanoparticles of hybrid organic-inorganic binders // Nano-technology for green and sustainable construction – Proceedings of the IV International Conference, Cairo, Egypt, 2012. – P. 64-74.

Soldatov D.A. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: dimsol@kgasu.ru

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

E-mail: laa@kgasu.ru

Starovoitova I.A. – candidate of technical sciences

E-mail: irina-starovoitova@yandex.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

Modification of hybrid binders for insulation and construction materials

Resume

Perspective directions practical application in the manufacture of hybrid binders building materials are:

- insulation materials;
- pultruded reinforced plastics – basalt, glass and carbon fiber reinforcement;
- adhesives, sealants, coatings.

As the organic component of the hybrid binder is selected polyisocyanate as an inorganic component – water solution of sodium silicate (water glass and polysilicate).

Our studies have shown that, depending on the formulation and technological factors production of hybrid binders hardened composites characteristics change over a wide range: the density varies from 0,1-0,6 g/cm³ to 1,0-1,3 g/cm³, strength compression varies from 2-8 MPa to 40-100 MPa, heat stability – 190-270 °C.

Effective thermal insulation materials with high compression strength and low thermal conductivity were obtained on the basis a polyisocyanate and water glass.

Regularities of influence of modification additives on technological and operational properties of hybrid binders on the base of polyisocyanate and polysilicate of sodium are studied.

Optimum compositions are recommended for use as binders for pultruded reinforced plastics.

Keywords: hybrid binder, polymer composite materials, thermal insulating materials, reinforced plastics, modification.

References

1. Veselovskii R.A., Ishenko S.S., Novikova T.I., Fainerman A.A. Studying of interaction in system 2, 4-tolyilendiisocyanate-liquid glass by IR-spectroscopy // Composite materials, 1987, № 33. – P. 56-61.
2. Ishenko S.S., Pridatko A.B., Novikova T.I., Lebedev E.V. Interaction isocyanates with water solutions of silicates alkaline metals // Vysokomolekulyarnye soedineniya, series A, 1996, t. 38, № 5. – P. 786-791.
3. Soldatov D.A. Thermal insulation materials based on plant materials and organic porous binders // Ph.d. thesis on competition ph.d. degree technical sciences. – Kazan, 2000. – 18 p.
4. Starovoitova I.A. Hybrid binders on the base of polyisocyanate and water solutions of polysilicate of sodium for composite building materials // Ph.d. thesis on competition ph.d. degree technical sciences. – Kazan, 2008. – 25 p.
5. Starovoitova I.A., Khozin V.G., Khalikova R.A., Pilipenko N.A. The influence of modification additives on the properties of hybrid binders on the base of polyisocyanate and polysilicate of sodium // News of the KSUAE, 2011, № 2 (16). – P. 229-234.
6. Starovoitova I.A., Khozin V.G., Suleymanov A.M. Optimization of compositions and modification by nanoparticles of hybrid organic-inorganic binders // Nano-technology for green and sustainable construction – Proceedings of the IV International Conference, Cairo, Egypt, 2012. – P. 64-74.