



УДК 691.175-405.8

И.А. Старовойтова – аспирант

Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций

Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КазГАСУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛИКАТОВ НАТРИЯ

АННОТАЦИЯ

В работе изучены гибридные связующие на основе полиизоцианатов и водных растворов силикатов натрия. Структура связующих исследована методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Совместимость органического и неорганического компонентов исследована методом оптической интерферометрии. Наиболее равномерная фазовая структура установлена для связующих на жидких стёклах с силикатным модулем 3,7-4,5. Высокие физико-механические характеристики, водостойкость и максимальная теплостойкость характерны для связующих на жидких стёклах с силикатным модулем 3,7-4,0.

I.A. Starovojtova – post-graduate student

Technologies of the Building Materials, Product and Designs department

Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUAE)

THE RESEARCH OF STRUCTURE OF BINDERS ON THE BASIS OF POLYISOCYANATES AND WATER SOLUTIONS OF SODIUM SILICATES

ABSTRACT

In the work hybrid binders on the basis of polyisocyanates and water solutions of sodium silicates are studied. The structure of binders is investigated by methods of the IR-spectroscopy and scanning electronic microscopy. The compatibility of organic and inorganic components is investigated by the optical interferometry. The most uniform phase structure is established for binders on liquid glasses with the silicate module of 3,7-4,5. The high durability, water resistance and the maximum temperature are characteristic for the binders on liquid glasses with the silicate module of 3,7-4,0.

Целью нашей работы является создание гибридных связующих на основе органических и неорганических олигомеров для полимерных композиционных материалов. Ранее [1] были исследованы зависимости технологических (время жизнеспособности, вязкость, смачивающая способность) и физико-механических (твёрдость, прочность при сжатии и изгибе, модуль упругости) свойств связующих от компонентного состава и температурно-временных условий получения.

Комплекс свойств полимерных композиционных материалов во многом определяется формирующейся в процессе отверждения химической и фазовой структурой, на которую, в свою очередь, оказывает влияние компонентный состав. В связи с этим в данной работе исследована молекулярная и фазовая структура связующих. Кроме того, изучено изменение вязкости связующих во времени, а также теплостойкость и водостойкость отверждённых композитов.

Связующие представляли собой бинарные системы, одним компонентом в которых являлся полиизоцианат, а другим – жидкое стекло или полисиликат натрия. Полиизоцианат (ПИЦ) – вязкая

жидкость тёмно-коричневого цвета с молекулярной массой около 1000 и содержанием NCO-групп порядка 30-32%. В качестве жидкого стекла применялся водный раствор силиката натрия с плотностью 1,3-1,5 г/см³, силикатным модулем ($CM=SiO_2/Na_2O$) 2,8-3,8 и содержанием воды 55-65%. Полисиликат натрия представлял собой водный раствор силиката натрия с плотностью 1,2-1,3 г/см³, силикатным модулем 4,0-4,5 и содержанием воды более 65%.

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 в течение 16-20 часов осуществлялось путём ступенчатого нагрева до 100° с выдержкой при максимальной температуре от 2 до 7 часов (в зависимости от состава).

Совместимость компонентов связующего была изучена методом оптической интерферометрии [3]. Для исследования молекулярной структуры связующих был использован метод ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на двухлучевом ИК-спектрофотометре

Spesord M80 в области частот от 4000 до 400 см⁻¹. Фазовая структура связующих изучалась методом электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips SEM-500 с разрешающей способностью 20 нм. Для более полной и точной обработки данных электронной микроскопии была использована программа автоматического анализа структуры материалов «Система компьютерной обработки изображений» (КОИ), разработанная в Томском политехническом университете. Для исследования теплофизических свойств связующих применялся метод определения теплостойкости по Вика. Водопоглощение связующих определяли путём кипячения образцов в воде с последующим

определением изменения массы. Необходимость исследования водопоглощения связана с ограниченной водостойкостью материалов, полученных с использованием в качестве связующих жидких стёкол [2].

В области исследуемых составов гетерогенность возникает уже на стадии смешения компонентов. Для выявления совместимости компонентов был использован метод оптической интерферометрии. В процессе диффузии одного компонента в среду другого, в последнем возникает градиент показателя преломления, что, в свою очередь, вызывает искажение интерференционной картины. Отсутствие искажения интерференционной картины (рис.1а и 1б) свидетельствует о полной

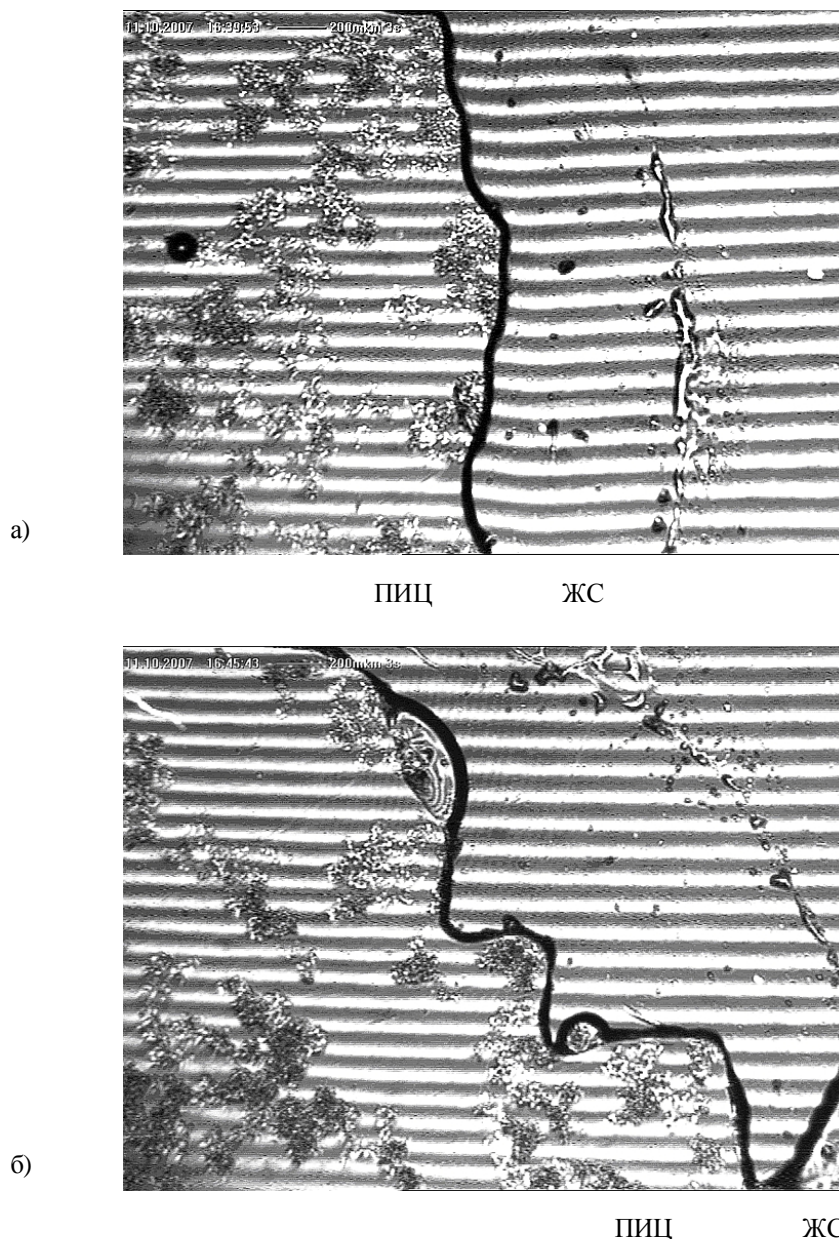


Рис.1. Интерферограммы сопряжённых фаз ПИЦ-ЖС через:
а) 2-3 мин после совмещения, б) 8-10 мин после совмещения



несовместимости полиизоцианата и жидкого стекла.

При совмещении ПИЦ с водными растворами силикатов и полисиликатов натрия достаточно быстро начинает протекать реакция взаимодействия NCO-групп с водой с образованием мочевины и выделением углекислого газа. По данным ИК-спектроскопии, через 12-15 часов после смешения количество свободных NCO-групп составляет менее 50%. Расходование воды жидкого стекла или полисиликата на реакцию с ПИЦ приводит к уменьшению числа молекул воды, приходящихся на один кремнийкислородный анион. Выделившийся при образовании мочевины углекислый газ взаимодействует с ионами натрия, образуя соду. Уменьшение щёлочности раствора и количества молекул воды, приходящихся на один кремнийкислородный анион, ведёт к полимеризации последних. В результате образуются поликремниевая кислота и полисиликаты натрия.

В ходе реакций увеличивается вязкость композиций. Высокая вязкость технологически затрудняет применение композиций в качестве связующих. Для определения возможного времени использования композиций в качестве связующих (время до гелеобразования) исследовалось изменение вязкости с течением времени. На рис.2 представлены полученные данные для связующих на ЖС с силикатным модулем 2,8.

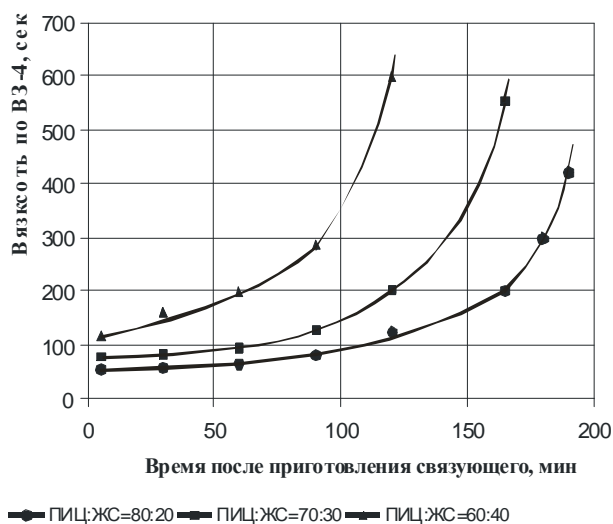


Рис.2. Изменение вязкости связующих в течение времени в зависимости от соотношения ПИЦ:ЖС (СМ=2,8)

При изменении содержания ЖС от 20 до 40% исходная вязкость композиций по ВЗ-4 увеличивается с 55 до 110 сек. Рекомендуемое время использования композиций в качестве связующих с увеличением доли ЖС в составе сокращается. При 20, 30 и 40%-ном содержании ЖС время гелеобразования составляет 170 мин, 130 мин и 75

мин соответственно. Высокая вязкость и меньшее время гелеобразования композиций с 40%-ным содержанием ЖС связаны с большей концентрацией ионов натрия, взаимодействие которых с углекислым газом приводит к быстрой желатинизации системы. Исследования связующих на жидком стекле с СМ=3-3,8, а также на полисиликатах натрия с СМ=4 и 4,5 выявили тот же характер увеличения вязкости и сокращения времени гелеобразования с увеличением доли неорганического компонента. При одном и том же содержании неорганического компонента с увеличением СМ наблюдается незначительное снижение вязкости и увеличение времени гелеобразования. Это связано с уменьшением количества ионов натрия в композиции ($СМ=SiO_2/Na_2O$) и увеличением содержания воды.

Наиболее интенсивно процессы отверждения связующих протекают в первые 10-12 часов после приготовления, затем общий ход процессов замедляется. Методом ИК-спектроскопии установлено, что при нормальных условиях отверждения расходование NCO-групп продолжается в течение 18-25 суток, а отверждённая композиция содержит около 20% свободного изоцианата. Для интенсификации отверждения связующих применена тепловая обработка. Применение тепловой обработки ступенчатого режима позволило сократить время отверждения связующих до 3-8 часов, увеличить степень конверсии NCO-групп до 90-99% (в зависимости от состава). Кроме того, тепловая обработка позволила повысить прочностные характеристики в 2-3 раза и теплостойкость на 50-70°[4].

Анализ ИК-спектров продуктов реакции показал [4], что в их состав входят мочевина, изоцианурат, амины и непрореагировавший изоцианат, о чём свидетельствует наличие в спектрах характеристических полос поглощения (1640 cm^{-1} , 1420 и 1710 cm^{-1} , 3340 cm^{-1} и 2272 cm^{-1} соответственно). Согласно литературным данным [5,6], возможно также образование уретаноподобных соединений. Особый интерес представляет изучение соотношения образующихся полимерных компонент (полимочевина : изоцианурат : уретаноподобное соединение : изоцианат) в зависимости от соотношения компонентов и СМ раствора силиката. Работа в этом направлении ещё продолжается.

Изучение фазовой структуры методом сканирующей электронной микроскопии показало, что связующие в отверждённом состоянии представляют собой гетерофазные системы, состоящие из непрерывной полимерной матрицы и дисперсной фазы (рис.3).

С увеличением содержания ЖС в композиции увеличивается доля дисперсной фазы в виде частиц сферической формы. Увеличение содержания ЖС в

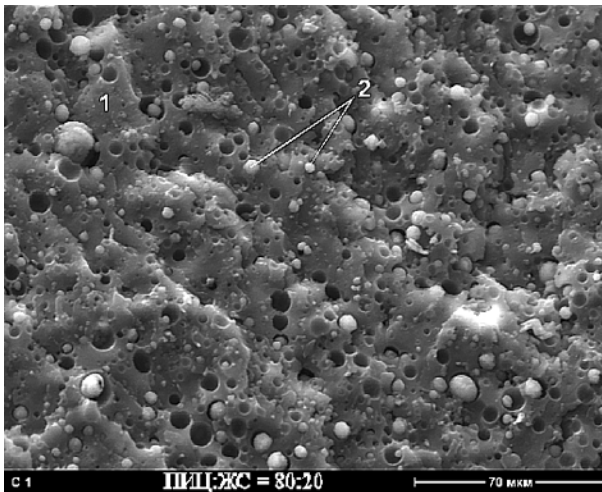


Рис. 3. Микрофотография отверждённого связующего на ЖС с силикатным модулем 3,7:

- 1 – дисперсионная среда (органические продукты);
- 2 – дисперсная фаза (продукты поликонденсации ЖС)

композите приводит к увеличению размера сферических частиц. Очевидно, что дисперсная фаза в исследуемом композите образуется продуктами поликонденсации ЖС.

С помощью программы автоматического анализа структуры материалов «КОИ» были определены такие параметры её, как: процентное

содержание фаз, средний размер частиц, коэффициент вариации, дисперсия и распределение частиц по размерам. В таблице 1 представлены полученные данные для связующих на ЖС с силикатным модулем 2,8 и 3,7.

Из представленных данных следует, что с увеличением содержания ЖС в композиции растёт доля дисперсионной фазы и увеличивается её средний размер (с 6,5 мкм – для 20%-ного содержания ЖС в связующем до 7,7 мкм – для 40%-ного содержания ЖС). Для связующего с 20%-ным содержанием ЖС размер 50% частиц дисперсионной фазы составляет 0-4 мкм, с 30% содержанием ЖС – около 60% частиц имеет размер 2-8 мкм, с 40%-ным содержанием ЖС – 65% частиц имеет размер от 2 до 10 мкм.

Для состава на ЖС с $CM=3,7$ отклонение содержания дисперсионной фазы, полученное в результате обработки данных электронной микроскопии, от расчётного объёмного содержания наиболее значительно. Так, содержание дисперсионной фазы, по данным электронной микроскопии, составляет 17,09%, а расчётное объёмное содержание жидкого стекла – 22,3%. Очевидно, что часть жидкого стекла в процессе химического взаимодействия между компонентами переходит в дисперсионную среду и оказывает влияние на свойства отверждённого композита. Следует отметить и более равномерную фазовую структуру связующего данного состава с дисперсионной фазой строго

Таблица 1

Результаты компьютерной обработки данных электронной микроскопии

Интервал (мкм)	Количество частиц дисперсионной фазы (%) в указанном интервале для состава ПИЦ:ЖС (СМ):			
	80:20 (2,8)	70:30 (2,8)	60:40 (2,8)	80:20 (3,7)
0-2	21,6	15,8	11	38
2-4	24,9	16,95	15,6	41,3
4-6	17,5	21,4	19,5	14,7
6-8	16,3	18,7	15,4	5,6
8-10	8,2	13,5	15,7	0,4
10-12	4,7	7,95	14	-
12-14	3,3	2,8	5,7	-
14-16	1,1	1,7	1,3	-
16-18	0,4	0,21	0,23	-
18-20	1,95	0,24	1,5	-
Содержание дисперсионной фазы в связующем (%)	15,23	22,89	36,34	17,09
Средний размер частиц дисперсионной фазы, мкм	6,5	6,4	7,7	3,1
Коэффициент вариации	0,57	0,47	0,47	0,54
Дисперсия	13,77	9,19	12,84	2,85



Таблица 2

Теплостойкость и водопоглощение связующих на основе ПИЦ и водных растворов силикатов натрия

СМ раствора силиката натрия	ПИЦ:ЖС (масс.%)	Теплостойкость по Вика, °С	Водопоглощение после кипячения в воде, масс.%
2,8	80:20	242	0,43
2,8	70:30	224	0,27
2,8	60:40	207	0,1
2,8	55:45	190	0,1
3,1	80:20	265	0,7
3,1	70:30	260	0,5
3,1	65:35	242	0,5
3,1	60:40	235	0,44
3,5	80:20	265	0,75
3,5	75:25	260	0,67
3,5	70:30	242	0,5
3,7	80:20	267	0,77
3,7	75:25	258	0,7
3,7	70:30	234	0,8
4	85:15	280	1,57
4	80:20	272	1,03
4	75:25	255	1,65
4,5	85:15	265	1,59
4,5	82,5:17,5	260	1,53
4,5	80:20	254	1,45

сферической формы. Средний размер дисперсной фазы значительно меньше, чем для составов на ЖС с СМ=2,8 – около 3 мкм. С увеличением СМ раствора силиката дальнейшего уменьшения размеров дисперсной фазы не наблюдается. При использовании полисиликатов натрия (СМ=4-4,5) средний размер дисперсной фазы также составляет 3 мкм. Формирование равномерной фазовой структуры обеспечивает высокие физико-механические характеристики отверждённых связующих.

Значительное содержание в составе связующих неорганического компонента позволяет предположить их более высокую теплостойкость по сравнению с традиционными органическими смолами (эпоксидными, полиэфирными и др.). В табл.2 представлена теплостойкость по Вика для всего ряда исследованных связующих.

Из анализа полученных данных следует, что наибольшей теплостойкостью обладают композиции, содержащие наименьшее количество неорганического компонента, но с высоким силикатным модулем. В рамках одного СМ максимальной теплостойкостью обладают композиции с минимальным содержанием раствора силиката натрия. Это связано с большей степенью

конверсии NCO-групп в процессе отверждения связующих, т.е. с большей глубиной протекания реакций в органической фазе.

При одном и том же соотношении компонентов (ПИЦ:ЖС=80:20) с увеличением СМ с 2,8 до 4 наблюдается рост теплостойкости. Очевидно, это связано с изменением состава органических продуктов реакций при изменении СМ.

Все исследуемые составы являются водостойкими. Водопоглощение после кипячения в течение 1 часа для большинства исследуемых составов связующих не превышает 1 масс.% (табл.2). Малое водопоглощение композиций на ЖС с СМ=2,8 при его содержании 40-45% объясняется вымыванием водорастворимых соединений (в первую очередь, Na_2CO_3). Наибольшим водопоглощением обладают композиции на растворах полисиликатов натрия – около 1,5%.

Таким образом, для получения полимерных композиционных материалов, обладающих тепло- и водостойкостью, а также высокими физико-механическими характеристиками следует применять связующие на водных растворах силикатов натрия с СМ=3,7-4,0 и содержанием неорганического компонента 15-20%.



Литература

1. Старовойтова И.А., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Солдатов Д.А. Гибридные связующие нового поколения для полимерных композиционных материалов // Сборник статей X Академических чтений РААСН «Достижения, проблемы и направления развития теории и практики строительного материаловедения». – Пенза-Казань, 2006. – С. 371-374.
2. Бодо Мюллер, Ульрих Пот. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. / Перевод с немецкого С.А.Яковлева, под ред. проф. А.Д. Яковлева. – М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. – 237 с.
3. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов В.В., Корогченко Д.П. Оптический диффузиометр «ОДА-2» // Методическое пособие. – М.: ИФХ РАН, 1996. – 34 с.
4. Абдрахманова Л.А., Старовойтова И.А., Хозин В.Г. Перспективы использования органоминеральных связующих в строительных материалах // Строительные материалы, 2007, №9. – С. 2-4.
5. Веселовский Р.А., Ищенко С.С., Новикова Т.И., Файнерман А.А. Изучение взаимодействий в системе 2,4-толуилендиизоцианат – жидкое стекло методом ИК-спектроскопии // Композиционные полимерные материалы, 1987, №33. – С. 56-61.
6. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. Взаимодействие изоцианатов с водными растворами силикатов щелочных металлов // Высокомолек. соед. Т.38А, 1996, №5. – С. 786-791.