

УДК 691.175

Старовойтова И.А. – кандидат технических наук, ассистент

Хозин В.Г. – доктор технических наук, профессор

Абдрахманова Л.А. – доктор технических наук, профессор

Ушакова Г.Г. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: irina-starovoitova@yandex.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СВЯЗУЮЩИЕ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ, И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ*

АННОТАЦИЯ

В статье представлен краткий обзор исследований в области гибридных систем и связующих. Приведены результаты экспериментальных исследований гибридных органо-неорганических связующих на основе полиизоцианатов, жидких стёкол и полисиликатов натрия. Показана эффективность применения разработанных связующих в полимерных композиционных материалах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: гибридные органо-неорганические связующие, золь-гель технология, структура, свойства, полимерные композиционные материалы.

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

Khozin V.G. – doctor of technical sciences, professor

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

Ushakova G.G. – candidate of the technical sciences, assistant professor

Kazan State University of Architecture and Engineering

HYBRID ORGANIC-INORGANIC BINDERS RECEIVED BY A SOL-GEL PROCESS AND THEIR PRACTICAL APPLICATION IN COMPOSITION MATERIALS

ABSTRACT

In the article the brief review of researches in the field of hybrid systems and binders are presented. Results of experimental researches hybrid organic-inorganic binders on the base of polyisocyanates, liquid glasses and polysilicates of sodium are resulted. Efficiency of application developed binders in polymeric composition materials is shown.

KEYWORDS: hybrid organic-inorganic binders, sol-gel process, structure, properties, polymeric composition materials.

В современном материаловедении понятие гибрида присутствует на различных уровнях структурной организации. К группе макроскопических структур относятся композиционные материалы (КМ), которые зачастую называют гибридными, так как при получении таких материалов смешивают вещества, отличающиеся друг от друга по составу и фазовой природе. Дж. Люблин [1] и ряд других зарубежных авторов [2, 3] гибридными называют композиционные материалы, в которых используются слои из двух и более типов армирующих волокон.

К группе материалов с микронными и нанометровыми размерами фазовых включений относятся гибридные связующие, гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты (металлополимерные и полимер-керамические), органо-неорганические гибридные системы.

Первая попытка сформулировать понятие о гибридных связующих была сделана Ю.С. Липатовым [4, 5]. К гибридным связующим или матрицам для полимерных композитов он отнёс системы следующих типов: 1) смеси двух или более линейных полимеров – термопластичные связующие или матрицы; 2) смеси линейных и сетчатых полимеров – так называемые

* 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.).

полувзаимопроникающие полимерные сетки (полу-ВПС); 3) сетчатые полиблочные полимеры; 4) взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС); 5) сегрегированные, или взаимосвязанные сетки.

Это отнесение было сделано на основании одного общего признака таких систем: в гибридных связующих в ходе их отверждения или протекания реакций поперечного сшивания и формирования фрагментов сетки возникает термодинамическая несовместимость компонентов, следствием которой является незавершённое микрофазовое разделение системы. Гибридная полимерная матрица, в которой произошло выделение микрообъёмов составляющих компонентов вследствие незавершённого микрофазового разделения, может рассматриваться как самоармированная (наполненная) дисперсно-упрочнённая система, в которой размер, свойства и распределение областей микрофазового разделения является функцией термодинамической несовместимости компонентов и определяется фазовой диаграммой.

На сегодняшний день предпринимаются многочисленные попытки синтезировать новые органо-неорганические композиты с целью достижения уникального сочетания свойств органического и неорганического компонента контролируемым способом [6, 7].

Синтезируют органо-неорганические гибридные системы различными методами (путём механического смешения нано- и микроразмерных частиц с полимерами и олигомерами, их микрокапсулированием в полимерную оболочку, «экстракционным замещением» и т.д.). Достаточно широко распространены химические способы синтеза органо-неорганических гибридных систем, заключающиеся в разложении прекурсоров в присутствии полимеров, восстановлении ионов металлов различными методами.

Привлекающим внимание и успешным методом синтеза органо-неорганических гибридных систем является золь-гель метод.

Золь-гель технология позволяет получать как монолитные материалы (например, стёкла), так и высокодисперсные порошки, обладающие пористой структурой [8]. Сам переход из золь в гели лежит в основе многих современных технологий, связанных с производством волокнистых материалов, стёкол, покрытий, мембран, плёнок, изоляционных материалов, катализаторов и адсорбентов, керамики, композиционных и лакокрасочных материалов и т.д.

В качестве основного компонента при синтезе гибридных систем по золь-гель технологии выступают алкоксиды кремния, алкоксиды металлов и силикаты (рис. 1).

В качестве органического компонента при синтезе гибридных систем и материалов используются различные гидрофильные и гидрофобные полимеры, некоторые из которых представлены на рис. 1.

Процесс получения материалов и композиций на основе золь-гель технологии состоит из нескольких стадий [8].

Стадия 1 – гидролиз мономерных соединений кремния. Растворы мономера могут быть получены гидролизом галогенидов сложных эфиров кремниевых кислот или неорганических солей – силикатов щелочных металлов. В результате гидролиза и поликонденсации происходит образование золя.

Стадия 2 – формование. Золь заливают в форму.

Стадия 3 – образование геля, т.е. превращение свободнодисперсной системы (золя) в связнодисперсную. Образованию геля предшествует повышение вязкости системы. Продукты гидролиза (вода, спирт, соли) остаются в трёхмерной пространственной структуре геля. На ранних стадиях процесса, когда система сохраняет вязкотекучие свойства, из гелей можно формовать основу волокнистых материалов.

Стадия 4 – старение (созревание) геля. На этой стадии происходит синерезис – выделение воды в ходе продолжающейся химической реакции поликонденсации, уплотнение структуры геля. При этом возрастает прочность геля.

Стадия 5 – сушка – удаление жидкости из пространственной структуры геля. На стадии сушки капиллярные силы приводят к растрескиванию пространственной структуры геля. Для снижения капиллярного давления сушку геля предпочтительно проводить под вакуумом, а также путём обработки геля химическими реагентами (поверхностно-активными веществами, органическими кислотами и спиртами, формамидом и др.). Эти вещества влияют на все стадии процесса перехода золя в гель, уменьшают межфазное натяжение в порах и снижают действие капиллярных сил при сушке.

Стадия 6 – дегидратация кремнезёма путём удаления поверхностных силанольных групп. Одним из способов дегидратации является обработка геля хлорсианом с целью химического замещения силанольных групп кремнезёма.

Стадия 7 – уплотнение геля. Гель термообработывают при повышенной температуре. При температуре $> 850^{\circ}\text{C}$ изолированные силанольные группы взаимодействуют друг с другом, происходит удаление хемосорбированной воды. Процесс сопровождается вязким течением системы, происходит её спекание.

В зависимости от целевого назначения получаемого материала процесс может быть закончен на любой стадии.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ

Алкоксиды кремния	Алкоксиды металлов	Силикаты (водные растворы) щелочных металлов
<ul style="list-style-type: none"> ● Органически модифицированные силикаты ● Силсесквиоксановые мономеры 	<ul style="list-style-type: none"> ● Алкоксиды Ti ● Алкоксиды Al ● Алкоксиды W и др. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Жидкие стёкла ● Полисиликаты ● Кремнезоли

ОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ

Гидрофильные	Гидрофобные	Реакционноспособные по отношению к воде
<ul style="list-style-type: none"> ● Поливинилпирролидон ● Поливинилкапролактан ● Поливиниловый спирт ● Полиакриловая кислота ● Полиакрилонитрил ● Др. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Полипропилен ● Полиамид ● Полиимид ● Полиэферы ● Полиуретан ● Различные сополимеры и др. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Изоцианатсодержащие соединения

Рис. 1. Компоненты для получения гибридных систем по золь-гель технологии

Однако, на наш взгляд, интерес представляют соединения, проявляющие реакционную способность по отношению к воде, например, изоцианатсодержащие соединения.

Нами были разработаны составы и технологические режимы получения гибридных связующих на основе полиизоцианата (ПИЦ) и водного раствора силиката натрия, выявлены закономерности структурообразования и зависимости технологических и эксплуатационно-технических характеристик связующих от рецептурно-технологических параметров (режимов смешения компонентов и отверждения, соотношения органического и неорганического компонентов, силикатного модуля раствора силиката натрия) [9, 10].

Структура связующих была изучена методами оптической и сканирующей электронной микроскопии.

Связующие на основе ПИЦ и раствора силиката натрия представляют собой микрогетерогенные системы, как в жидком состоянии, так и в отверждённом (рис. 2). Микрогетерогенная структура эмульсий включает дисперсионную среду органического олигомера и дисперсные частицы сферической формы с размером от 1-2 до 7-8 мкм. Дисперсная фаза, в свою очередь, представляет дисперсию коллоидного кремнезёма в растворе щёлочи. Морфологическая структура исходных эмульсий «наследственно» переходит в структуру отверждённых композитов (рис. 2).

Дисперсионная среда отвержденного связующего представлена органическими продуктами протекающих в системе реакций (полимочевина, полиуретан, триизоцианурат), а дисперсная фаза – продуктами поликонденсации раствора силиката и солями натрия.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что увеличение силикатного модуля (СМ) раствора силиката с 2,8-3,5 до 4-4,5, т.е. переход из области жидких стёкол в область полисиликатов, приводит к образованию более однородной фазовой структуры и снижению средних размеров частиц дисперсной фазы с 6,5-8 мкм до 3-3,5 мкм.

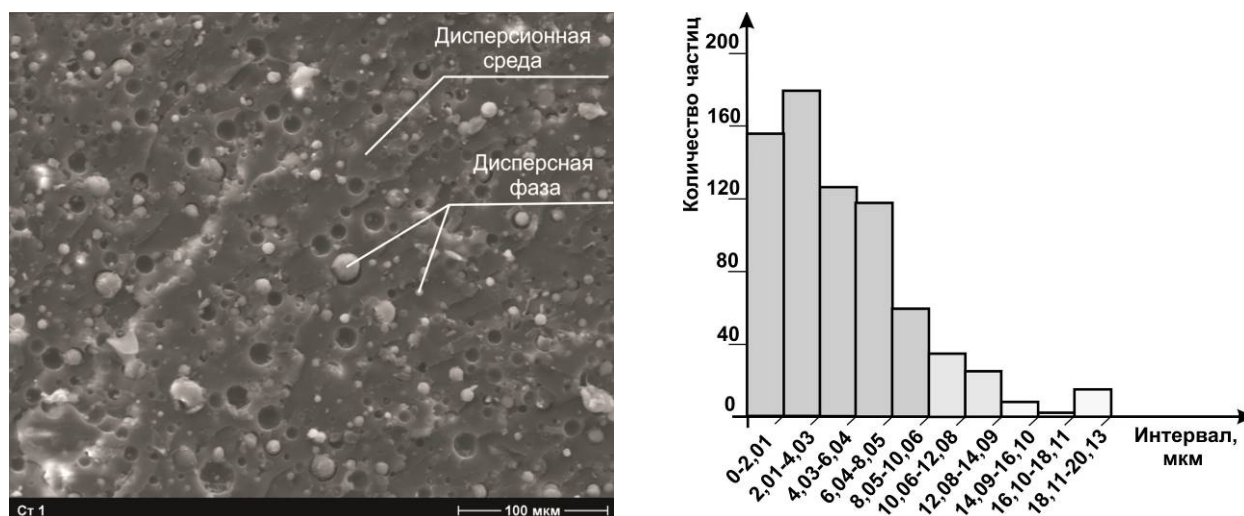


Рис. 2. Микрофотография отверждённого связующего ПИЦ-ЖС и гистограмма распределения частиц дисперсной фазы по размерам

В зависимости от состава технологические и эксплуатационно-технические свойства связующих изменяются в достаточно широком диапазоне: вязкость изменяется от 40 с до 200 с по ВЗ-4, время гелеобразования составляет от 30-40 мин. до 180-240 мин., время тепловой обработки (при отверждении связующих) – от 2-3 ч до 8-10 ч, прочность при сжатии изменяется в диапазоне 40-110 МПа, модуль упругости – 350-1330 МПа, теплостойкость – 190-280 °С.

В каждом конкретном случае выбор состава связующего зависит от вида и технологии изготовления материала, в котором оно будет использоваться. Разработанные нами связующие были использованы при изготовлении теплоизоляционных материалов и конструкционных пластиков, а именно неметаллической арматуры.

При использовании разработанных связующих в качестве компонента вспененных материалов пенополиуретанового типа основными критериями применимости являлись: низкая вязкость, максимальная скорость отверждения, высокая доля неорганического компонента (для более эффективного снижения горючести теплоизоляционного материала). С этой точки зрения, для теплоизоляционных материалов нами были выбраны связующие на жидком стекле с невысоким СМ (2,8-3,0).

Установлено оптимальное содержание гибридного связующего в пенополиуретановой композиции – 5-10 %: при этом ячеистая структура материала однородна, коэффициент конструктивного качества максимален (4,5-5,5), прочность достаточно высока (0,2 МПа), а плотность составляет 30-40 кг/м³. Для эффективного снижения горючести и увеличения прочностных характеристик пенополиуретанов (ППУ), модифицированных гибридным связующим, в качестве наполнителей были использованы алюмонатриевые отходы (содержание Al(OH)₃ более 90 %) и полуводный гипс. В случае наполнения ППУ алюмонатриевым отходом минимальная горючесть (время самостоятельного горения – 4 с) и высокая прочность (0,3 МПа) наблюдаются при содержании наполнителя 25 % (доля гибридного связующего – 10 %). При введении гипса в состав ППУ оптимальное содержание наполнителя – 20 % (доля гибридного связующего – 5 %). При этом время самостоятельного горения составляет 17 с, прочность при сжатии – 0,28 МПа.

Широкий спектр требований, предъявляемых к связующим для неметаллической арматуры (низкая вязкость, длительная жизнеспособность, щелочестойкость, прочность и теплостойкость), а также многокритериальность задачи оптимизации затрудняют выбор конкретного состава без привлечения специальных методов анализа. Составы гибридных связующих для базальтопластиковой арматуры (БПА) были оптимизированы с привлечением методов анализа многомерных данных. Оптимизация составов гибридных связующих для базальтопластиков с привлечением данных методов позволила получить составы связующих, обладающие высокой теплостойкостью (290 °С) и

низкой вязкостью при сохранении высоких прочностных показателей и степени конверсии NCO-групп более 90 % – это связующие с содержанием полисиликата натрия ($SM=3,9-4,04$) от 10 до 15 % [10].

Испытания БПА на оптимизированных составах связующих проводили параллельно с испытаниями БПА «Гален», выбранной в качестве промышленного аналога. Сравнительный эксперимент показал, что по механическим характеристикам разработанные составы БПА не уступают аналогу (прочность при изгибе полученной БПА составляет 900-1020 МПа, а прочность при растяжении – 1040-1100 МПа). Для оценки коррозионной стойкости определяли степень сохранения прочности образцов БПА после выдержки в щелочной среде. Этот показатель у БПА разработанных в 1,5-2 раза выше, чем у БПА «Гален». Температура разрушения образцов разработанных составов при воздействии изгибающей нагрузки (составляющей 10 % от разрушающей) – 215-235 °С, а у БПА «Гален» всего 100-105 °С.

Таким образом, показана высокая эффективность использования разработанных составов гибридных связующих в композиционных материалах различного функционального назначения. В дальнейшем представляется целесообразным исследование влияния различных модификаторов на свойства гибридных связующих и композиционных материалов на их основе, а также расширение спектра практического использования связующих.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дж. Люблин. Справочник по композиционным материалам: Кн.1. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.
2. Chaims C.C. and Lark R.F. Hybrid composites – state and art review: Analysis, Design, Application and Fabrication. Report NASA/ Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, 1977.
3. Zweben C.H. Tensile strength of hybrid composites // J. Science, 12, 1977. – P. 1325-1337.
4. Липатов Ю.С. Особенности структуры полимерных гибридных матриц, обусловленные механизмом микрофазового разделения // Механика композитных материалов, № 5, 1983. – С. 771-780.
5. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров: монография. – М.: Химия, 1991. – 264 с.
6. 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.
7. Chiang, C-L., M. Ma C-C. Synthesis, characterization and thermal properties of novel epoxy containing silicon and phosphorus nanocomposites by sol-gel method // Eur. Polym. J., V. 38, 2002. – P. 2219-2224.
8. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезёма: монография. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.
9. Старовойтова И.А., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Кузнецова Л.М., Ягунд Э.М. Исследование структуры и свойств гибридных органо-неорганических связующих термоаналитическими методами // Известия КазГАСУ, 2009, № 2(12). – С. 269-273.
10. Starovoitova I.A., Khozin V.G., Abdrachmanova L.A., Rodionova O.Ye., Pomerantsev A.L. Application of nonlinear PCR for optimization of the hybrid binder used in construction materials // Journal Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 97, 2009. – P. 46-51.