

УДК 691.175

**Старовойтова И.А.** – кандидат технических наук, ассистент

E-mail: [irina-starovoitova@yandex.ru](mailto:irina-starovoitova@yandex.ru)

**Хозин В.Г.** – доктор технических наук, профессор

E-mail: [khozin@kgasu.ru](mailto:khozin@kgasu.ru)

**Абдрахманова Л.А.** – доктор технических наук, профессор

E-mail: [laa@kgasu.ru](mailto:laa@kgasu.ru)

**Кузнецова Л.М.** – старший преподаватель

**Ягунд Э.М.** – кандидат химических наук, доцент

E-mail: [emj@rambler.ru](mailto:emj@rambler.ru)

**Фахрутдинова В.Х.** – кандидат химических наук, доцент

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИБРИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ \*

#### АННОТАЦИЯ

В настоящей работе представлены закономерности влияния модифицирующей добавки на химическую структуру гибридных связующих на основе полиизоцианата и полисиликата натрия. Методом ИК-спектроскопии установлены степень конверсии –NCO-групп и основные направления химических реакций.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** гибридные связующие, полимерные композиционные материалы, модифицирование, химическая структура, ИК-спектроскопия.

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

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

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

**Kuznetsova L.M.** – senior lecturer

**Yagund E.M.** – candidate of chemical sciences, assistant professor

**Fakhrutdinova V.H.** – candidate of chemical sciences, assistant professor

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

#### RESEARCH OF STRUCTURE MODIFIED HYBRID BINDERS BY IR-SPECTROSCOPY

#### ABSTRACT

In the present research regularities of influence of modification additive on the chemical structure of hybrid binders on the base of polyisocyanate and polysilicate of sodium are presented. The degree of conversion –NCO-groups and basic directions of reactions by IR-spectroscopy is established.

**KEYWORDS:** hybrid binders, polymeric composition materials, modification, chemical structure, IR-spectroscopy.

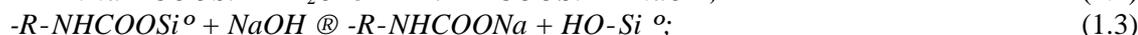
#### Введение

В работе [1] было изучено влияние различных модифицирующих добавок (анионактивных ПАВ, алюмозоля и кремнезоля) на комплекс технологических и эксплуатационно-технических характеристик гибридных связующих на основе полиизоцианата (ПИЦ) и полисиликата натрия (ПН). Установлено, что с позиций достижения максимальных значений большинства эксплуатационно-технических свойств наиболее эффективной модифицирующей добавкой является суперпластификатор С-3. В связи с этим представляет интерес изучение химической структуры гибридных связующих, модифицированных данным ПАВ.

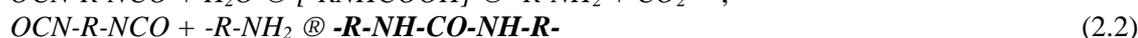
\* Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (государственный контракт № П221 от 22.07.2009 г.)

Согласно литературным данным [2-4], в системах на основе изоцианатов и жидких стёкол (водных растворов силикатов натрия) возможно протекание следующих основных реакций:

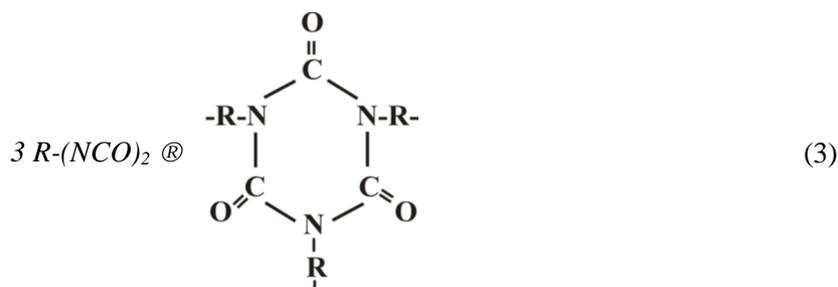
- уретанообразование:



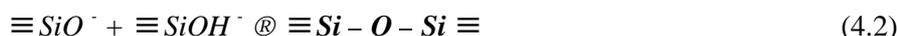
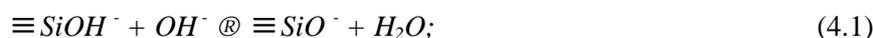
- мочевинообразование:



- циклотримеризация полиизоцианата:



- образование поликремниевой кислоты (поликонденсация):



Следует отметить, что из-за несовместимости полиизоцианата и жидкого стекла практически все реакции протекают на границе раздела фаз. При этом конверсия изоцианатных ( $-NCO-$ ) групп не превышает 70-75 %.

Отличие наших систем от исследованных авторами работ [2-4] состоит в следующем:

- во-первых, в качестве неорганического компонента связующего нами выбран полисиликат натрия ( $CM = 4-4,1$ );

- во-вторых, для отверждения связующих использовалась тепловая обработка;

- в-третьих, для улучшения комплекса характеристик нами были использованы модифицирующие добавки – С-3, АРОС, алюмогель и кремнегель.

### Методика приготовления образцов и методы исследования

Полиизоцианат и полисиликат натрия (водный раствор силиката натрия с  $CM=4,0$ ) смешивались в течение 2-3 минут на лопастной мешалке (1000-1500 об/мин). При приготовлении модифицированного связующего С-3 смешивали с полисиликатом натрия в течение 3-5 минут, затем добавляли полиизоцианат и перемешивали ещё 2-3 минуты. Тепловую обработку связующих проводили после 15-20 часов выдержки при комнатной температуре согласно режиму: 0,5-1 ч – 80 °С, 5-8 ч – 100 °С.

Для изучения кинетики протекающих реакций, идентификации образующихся органических соединений, степени конверсии  $-NCO-$  групп был использован метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре марки Spectrum 65 производства PerkinElmer (США) в области частот от 4000 до 450  $cm^{-1}$ .

За ходом реакции следили по изменению интегральной интенсивности полосы 2272  $cm^{-1}$ , отвечающей за колебания изоцианатной группы. В качестве «внутреннего стандарта» была

выбрана общая интегральная интенсивность полос в области  $1568-1623\text{ см}^{-1}$ , отвечающих поглощению бензольных ядер.

Спектры связующих в жидком состоянии, которые представляют собой микрогетерогенные эмульсии, снимали между окнами KBr (сразу после приготовления, через 1, 3, 5, 7, 10 и 15-20 часов после приготовления). Каждый спектр снимали на образце, взятом из объема отверждающейся смеси. Образцы отверждённого связующего для исследования измельчали на вибрационной мельнице до получения тонкодисперсного порошка. Их спектры снимали в вазелине между окнами KBr через каждый час тепловой обработки.

### Экспериментальная часть

В ИК-спектре, снятом сразу после смешения компонентов, присутствуют полосы поглощения изоцианатных ( $2272\text{ см}^{-1}$ ), гидроксильных ( $3422\text{ см}^{-1}$ ) и уретановых ( $1700-1730\text{ см}^{-1}$ ) групп (рис. 1, спектр 1). При комнатной температуре через 3-5 часов в спектре 2 (рис. 1) появляется полоса поглощения  $1650-1660\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о появлении в системе мочевиновых групп. После тепловой обработки в области поглощения карбонильных групп (C=O) проявляется сложный контур (рис. 1, спектр 4), состоящий из нескольких налагающихся друг на друга полос (диапазон частот поглощения изменяется от  $1640\text{ см}^{-1}$  до  $1730\text{ см}^{-1}$ ). Наличие диапазона связано со смещением полосы поглощения карбонильной группы в зависимости от типа соединения, в которое она входит. Появление в системе полосы поглощения триизоциануратных циклов (с максимумом при  $1680-1690\text{ см}^{-1}$ ) между полосами поглощения мочевиновых и уретановых групп приводит к наложению этих полос и образованию сложного контура.

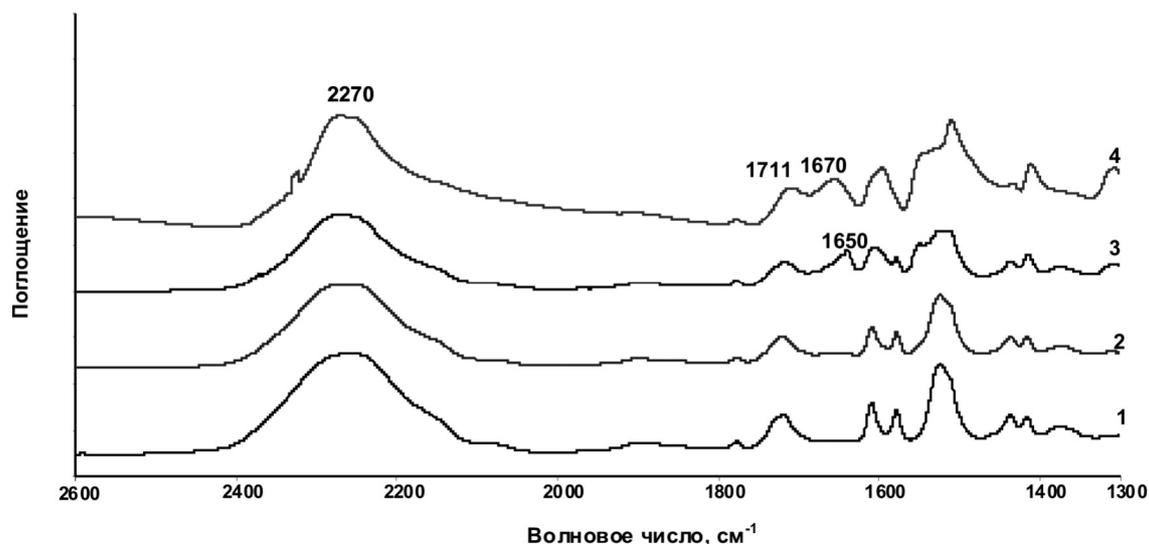


Рис. 1. ИК-спектры поглощения образцов связующих:  
1 – через 10-15 мин после смешения компонентов; 2 – через 5 часов после смешения;  
3 – через 16-18 часов после смешения; 4 – после тепловой обработки

Преимущественным направлением реакций сразу после смешения компонентов (в течение первых 3-5 часов) является уретанообразование (реакции 1.1-1.2), которое сопровождается постепенным накоплением в системах диамина (реакции 1.3-1.4 и 1.5) и выделением углекислого газа. Кроме того, начинает протекать реакция образования поликремниевой кислоты (ПКК), сопровождающаяся выделением воды (реакции 4.1-4.2). Через 3-5 часов в системах начинает интенсивно протекать реакция мочевинообразования, что обусловлено выделением при поликонденсации силиката воды и возросшей концентрацией диамина. Непосредственно перед тепловой обработкой (через 15-20 часов после смешения компонентов, спектр 3, рис. 1) количество непрореагировавших изоцианатных групп составляет 75-90 %, в системах присутствуют уретан, мочевина, диамин, триизоцианурата нет. Тепловая обработка уже при  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  значительно ускоряет расходование  $-\text{NCO}$ -групп, в системах появляется триизоцианурат. В процессе тепловой обработки значительно возрастает доля триизоцианурата, при этом относительное содержание уретана и мочевины уменьшается.

На рис. 2 представлена кинетика расходования изоцианатных групп в процессе отверждения для четырёх составов связующих. Из представленных данных следует, что введение в гибридное связующее модифицирующей добавки С-3 в количестве 0,3-0,5 масс. % (кривые 2, 3 на рис. 2) приводит к более интенсивному расходованию  $-NCO$ -групп, как в процессе выдержки при комнатной температуре, так и в условиях тепловой обработки при 80-100 °С. При этом количество непрореагировавших  $-NCO$ -групп сокращается в 2,5 раза – с 25 % (для немодифицированного связующего) до 8-10 % (для связующего, содержащего С-3 в количестве 0,3-0,5 масс. %). Дальнейшее увеличение содержания модификатора нецелесообразно ввиду уменьшения степени конверсии и увеличения количества непрореагировавших изоцианатных групп до 20 % (кривая 4, рис. 2).

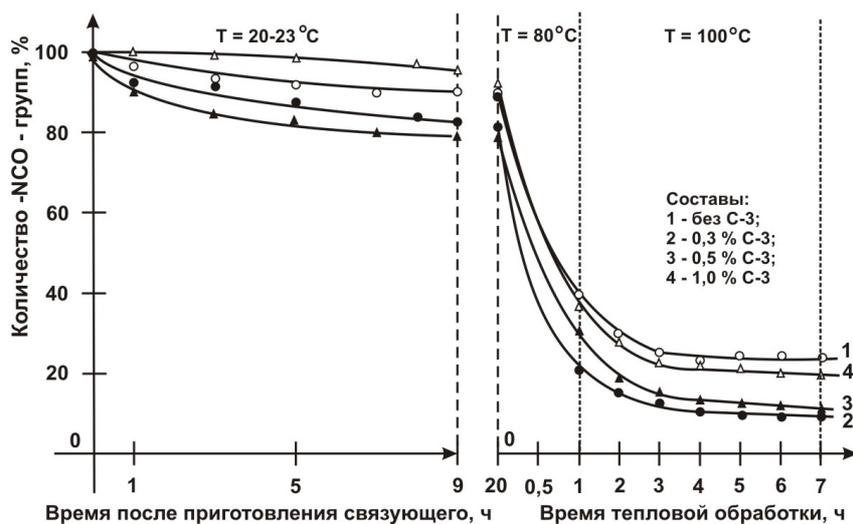


Рис. 2. Кинетика расходования изоцианатных групп в процессе отверждения связующих

Далее был изучен состав основных органических продуктов взаимодействия полиизоцианатов и водных растворов силикатов натрия в отверждённых связующих.

Из образующихся органических продуктов наибольшей прочностью, тепло- и термостойкостью обладают триизоцианураты, а наименьшими характеристиками – уретаны, ввиду содержания слабого алкоксильного кислорода с низкой энергией активации разрыва этой связи.

Разделение сложного контура полосы Амид I на составляющие проводилось с помощью программного комплекса для регистрации и обработки ИК-спектров «ВИАЛ». В качестве начального приближения задавался контур, состоящий из трёх гауссовых пиков с максимумами и интенсивностями, наиболее точно приближёнными к их значениям в экспериментальном спектре. Аппроксимация реального спектра осуществлялась программой по методу наименьших квадратов до тех пор, пока значение среднеквадратичного отклонения между исследуемым и аналитическим распределением не становилось менее 0,01.

Зависимость вклада компонент полосы Амид I от содержания С-3 в отверждённых гибридных связующих представлена в таблице.

Оптимальной с точки зрения комплекса свойств будет являться молекулярная структура, включающая максимальное количество триизоцианурата и минимальное – уретана. Следует отметить, что при введении С-3 в количестве от 0,05 до 1,0 масс. % в состав связующего доля триизоцианурата значительно возрастает. Каталитическое воздействие модифицирующей добавки на реакцию циклотримеризации в условиях повышенных температур обусловлено высоким содержанием в С-3 солей натрия, которые являются катализаторами данной реакции. По полученным данным (таблица) оптимальной молекулярной структурой характеризуется образец гибридного связующего, содержащий 0,3 масс. % С-3. Минимальное количество триизоцианурата характерно для образца связующего без модифицирующей добавки. Максимальное количество уретана наблюдается у немодифицированного связующего и связующего, содержащего 0,05 масс. % С-3. Оптимальная молекулярная структура коррелирует с максимальной степенью конверсии  $-NCO$ -групп (рис. 2), т.к. максимальной степенью конверсии (90-92 %) характеризуются составы связующих, содержащих 0,3-0,5 масс. % С-3.

Таблица

## Результаты разложения полосы Амид I (C=O) на составляющие

№ п/п	Содержание С-3, масс. %	Относительное содержание, %:		
		уретановых групп	триизоцианурата	мочевинных групп
1	0	46,4	35,8	17,8
2	0,05	47,0	47,0	6,0
<b>3</b>	<b>0,3</b>	<b>30,6</b>	<b>64,0</b>	<b>5,4</b>
4	0,5	41,0	48,0	11,0
5	1,0	44,3	51,5	4,2

Таким образом, изучение кинетики протекающих реакций и химического строения продуктов совмещения полиизоцианата и полисиликата натрия методом ИК-спектроскопии подтверждает протекание реакций (1-3) и позволяет сделать следующие выводы:

1. После смешения компонентов связующего (полиизоцианата и полисиликата натрия) в системах начинает протекать реакция уретанообразования, через 3-5 часов – начинает образовываться полимочевина, а в процессе тепловой обработки связующих при 80-100 °С в системах появляется триизоцианурат, что обусловлено протеканием реакции циклотримеризации;
2. Конверсия –NCO-групп зависит от содержания в гибридном связующем модифицирующей добавки: введение С-3 в количестве 0,3-0,5 масс. % приводит к максимальной степени конверсии изоцианатных групп – 92 %;
3. После 4 часов тепловой обработки при 100 °С (с предварительной выдержкой в течение 1 ч при 80 °С) расходование –NCO-групп прекращается, что свидетельствует об отверждении связующего;
4. Относительное содержание органических продуктов, образующихся в процессе химических взаимодействий, зависит от содержания в связующем С-3. Оптимальная молекулярная структура, характеризующаяся максимальной долей триизоциануратов и минимальной – уретанов в продуктах отверждения, формируется при содержании модифицирующей добавки 0,3 масс. %.

Полученные данные хорошо согласуются с данными физико-механических и теплофизических испытаний, представленных в работе [1]: максимальной прочностью (100-105 МПа), твёрдостью (235-270 кг/см<sup>2</sup>) и теплостойкостью (283 °С) обладают гибридные связующие, содержащие С-3 в количестве 0,3-0,5 масс. %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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 КазГАСУ, 2011, № 2 (16). – С. 229-234.
2. 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.
3. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. Взаимодействие изоцианатов с водными растворами силикатов щелочных металлов // Высокомолек. соед., серия А, 1996, т. 38, № 5. – С. 786-791.
4. Веселовский Р.А., Збанацкая Н.Л. Исследование процессов формирования композита на основе полиизоцианата и жидкого стекла // Пластические массы, 1998, № 9. – С. 21-27.

## REFERENCES

1. Starovoitova I.A., Khozin V.G., Pilipenko N.A., Khalikova R.A. Influence of modifying 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.
2. Veselovskii R.A., Ishenko S.S., Novikova T.I., Fainerman A.A. Studying of interaction in system 2,4-tolylenidiisocyanate – liquid glass by IR-spectroscopy // Composite materials, № 33, 1987. – P. 56-61.
3. 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.
4. Veselovskii R.A., Zbanazzkaya N.L. Processes of formation of composite on the basis of polyisocyanate and liquid glass research // Plasticheskie Massy, 1998, № 9. – P. 21-27.