

УДК 691.175

Старовойтова И.А. – кандидат технических наук, ассистент

E-mail: irina-starovoitova@yandex.ru

Хозин В.Г. – доктор технических наук, профессор

E-mail: khozin@kgasu.ru

Пилипенко Н.А. – инженер

Халикова Р.А. – инженер

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

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОЦИАНАТА И ПОЛИСИЛИКАТА НАТРИЯ *

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе представлены закономерности влияния модифицирующих добавок на технологические и эксплуатационные свойства гибридных связующих на основе полиизоцианата и полисиликата натрия.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: гибридные связующие, полимерные композиционные материалы, модифицирование, добавки, вязкость, время гелеобразования, плотность, прочность, твёрдость, теплостойкость.

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

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

Pilipenko N.A. – engineer

Khalikova R.A. – engineer

Kazan State University of Architecture and Engineering

THE INFLUENCE OF MODIFICATION ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF HYBRID BINDERS ON THE BASE OF POLYISOCYANATE AND POLYSILICATE OF SODIUM

ABSTRACT

In the present research regularities of influence of modification additives on technological and operational properties of hybrid binders on the base of polyisocyanate and polysilicate of sodium are presented.

KEYWORDS: hybrid binders, polymeric composition materials, modification, additives, viscosity, gelatination time, density, compression strength, hardness, thermal stability.

В настоящее время разработке и исследованиям структуры и свойств органо-неорганических систем и материалов уделяется значительное внимание [1-4]. В материаловедении основной целью таких исследований является получение композитов, обладающих уникальным сочетанием свойств полимерных и неорганических материалов. Ранее [5] нами были разработаны гибридные органо-неорганические связующие и композиционные материалы на их основе, обладающие высокими физико-механическими характеристиками, водостойкостью, тепло- и термостойкостью.

Технологическим недостатком разработанных связующих при их использовании в составах композиционных материалов (в частности, армированных пластиков) является длительное время отверждения – до 30-40 суток, обусловленное протеканием в гибридных системах целого ряда конкурирующих химических реакций (поликонденсация силиката, уретанообразование, мочевинообразование, тримеризация полиизоцианата и др.). Тепловая обработка гибридных

* 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.)

связующих (после предварительной выдержки при комнатной температуре в течение 16-20 часов) позволила уменьшить время отверждения композиций до 8-10 часов.

В качестве органического компонента в составах гибридных связующих был использован полиизоцианат производства ООО «Эластокам» (г. Нижнекамск) с содержанием реакционноспособных NCO-групп 31-32 %, а в качестве неорганического компонента – водные растворы силиката натрия производства НПЦ «Номак» (г. Казань) с $CM=2,8-5,0$ и содержанием воды 55-75 %.

Разработанное гибридное связующее является типичной высокодисперсной системой как на стадии приготовления (эмульсия – прямая или обратная), так и после отверждения (твёрдый композит матричного типа с высокой удельной поверхностью раздела фаз). Поэтому свойства гибридного связующего не могут не зависеть от межфазной границы и межфазного взаимодействия, которые можно изменять добавками поверхностно-активных веществ (ПАВ) или наноразмерных систем, например, различными золями, а также интенсивным механическим воздействием (акустическим, гидродинамическим, вибрационным и др.).

В связи с этим для улучшения комплекса свойств гибридных связующих и дополнительной интенсификации процессов отверждения в данной работе были апробированы модифицирующие добавки различной природы:

- суперпластификатор С-3 – (ТУ 6-36-0204229-625-90*) – анионоактивное поверхностно-активное вещество (ПАВ), представляющее смесь олигомерных и полимерных соединений, образующихся при конденсации сульфокислот нафталина с формальдегидом. Содержание активного вещества в пересчете на сухой продукт по ТУ 6-36-0204229-625-90* не менее 69 %, рН (2,5 %-ного водного раствора) – 7-9, содержание воды не более 10 %;

- суперпластификатор АРОС – продукт на основе сульфированных ароматических отходов промышленности органического синтеза (ТУ 025739-008-39389126-02), представляет собой натриевую соль продуктов конденсации сульфированных отходов производства фенола с формальдегидом, содержит SO_3 -группы в составе бензольного кольца;

- алюмозоль – коллоидный раствор оксида алюминия производства ОАО «КазХимНИИ» (г. Казань) с рН=4,7 и плотностью $1,013 \text{ г/см}^3$ (размер частиц – 3,5-4 нм);

- кремнезоль – коллоидный раствор оксида кремния производства ОАО «КазХимНИИ» (г. Казань) с рН=9,9-10,0 и плотностью $1,128 \text{ г/см}^3$ (диаметр частиц 8 нм).

Приготовление модифицированных гибридных связующих осуществлялось следующим образом. Модифицирующие добавки вводились в раствор полисиликата натрия в количестве от 0,05 до 2,0 масс. % (от массы связующего), смесь перемешивали в течение 3-5 мин. на лопастной мешалке со скоростью около 1500 об/мин. Затем добавляли полиизоцианат и смесь перемешивали в течение 2-3 мин. Тепловую обработку связующих проводили при 100°C (с предварительной выдержкой в течение 0,5-1 ч при 80°C).

На первом этапе было изучено влияние модифицирующих добавок на технологические свойства гибридных связующих: вязкость, время гелеобразования, краевой угол смачивания и время отверждения при тепловой обработке.

Вязкость бинарных и модифицированных гибридных связующих с течением времени постепенно возрастает, вплоть до полной потери текучести. Для выявления периода времени, в течение которого композиции могут использоваться в качестве связующих при изготовлении композиционных материалов, было определено время гелеобразования связующих (рис. 1) и изменение вязкости во времени.

При введении С-3 и АРОС время гелеобразования связующих значительно сокращается с увеличением содержания добавок – с 270 мин. (для бинарного связующего) до 60-100 мин. (при 2%-ном содержании добавок). Введение кремнезоля практически не влияет на время гелеобразования связующего, а введение алюмозоля приводит к экстремальному изменению времени гелеобразования с увеличением содержания добавки.

Вязкость связующих при введении пластифицирующих добавок (С-3 и АРОС) монотонно возрастает в течение 2 часов после приготовления, далее наблюдается резкий рост вязкости, связанный с приближением к точке гелеобразования. Вязкость связующих при введении гидрозолей кремния и алюминия в течение 1,5-2 часов после приготовления практически не изменяется, далее наблюдается резкий рост вязкости, связанный с наступлением гелеобразования.

Пластифицирующие добавки (С-3 и АРОС) в исследуемых системах играют роль поверхностно-активных веществ и концентрируются на границе раздела фаз. Снижение поверхностного натяжения полисиликата натрия и формирование ориентированного слоя из отрицательно заряженных

силанольных групп на поверхности частиц кремнезёма способствует лучшей диспергации последнего в объёме органической фазы (дисперсионной среды). Таким образом, введение этих добавок приводит к образованию тонкодисперсных эмульсий и стабилизирует их оптимальную дисперсность.

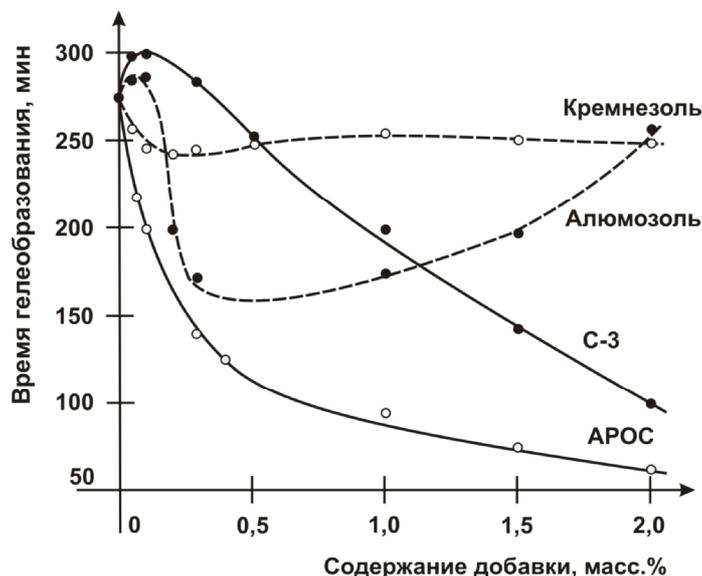


Рис. 1. Зависимость времени гелеобразования связующих от содержания модифицирующих добавок

Смачивающая способность связующих оценивалась по краевому углу смачивания жидкими композициями стеклянной и металлической пластин. Во всём диапазоне концентраций модифицирующих добавок (0,05-2 %) краевой угол смачивания связующих составляет 20-30°, что свидетельствует о хорошей смачивающей способности разработанных композиций.

Время тепловой обработки при введении всех модифицирующих добавок сокращается (рис. 2), что обусловлено ускорением физико-химических процессов отверждения связующих.

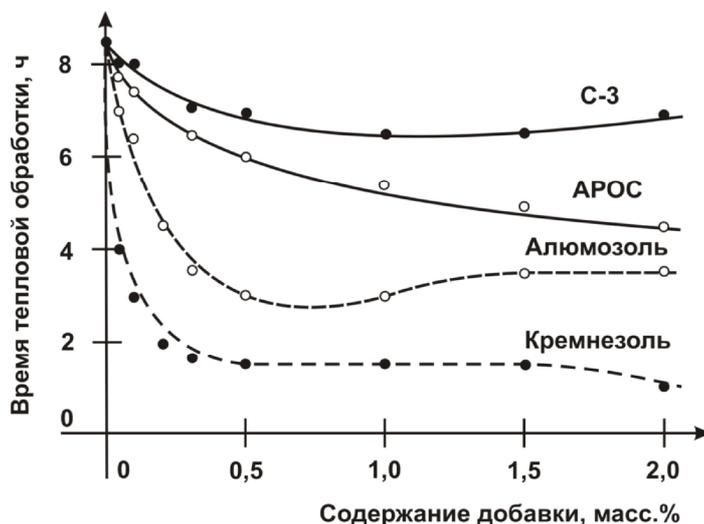


Рис. 2. Зависимость времени тепловой обработки связующих от содержания модифицирующих добавок

Наиболее резко время тепловой обработки сокращается при введении алюмозоля и кремнезоля – с 8-8,5 часов до 1-3 часов, что свидетельствует о каталитическом влиянии указанных добавок на протекающие химические реакции в условиях повышенных температур.

На втором этапе было изучено влияние модифицирующих добавок на комплекс свойств отверждённых связующих: плотность, прочность при сжатии, твёрдость, теплостойкость по Вика и водостойкость.

Плотность всех исследованных составов отверждённых связующих составляет 0,90-1,16 г/см³, твёрдость и водопоглощение приведены в таблице. Из представленных данных следует, что твёрдость связующих при введении пластифицирующих добавок (С-3 и АРОС) в количестве до 0,5 масс. % возрастает, а затем снижается. Введение коллоидных растворов оксида алюминия и оксида кремния приводит к некоторому снижению твёрдости связующих и значительному увеличению их водопоглощения. Водопоглощение связующих при введении С-3 и АРОС в количестве 0,3-0,5 масс. % уменьшается на 35-60 %.

Таблица

Твёрдость и водопоглощение связующих

Наименование модифицирующей добавки	Содержание модифицирующей добавки, масс. %	Твёрдость, кг/см ²	Водопоглощение за 24 ч, масс. %
Без модификатора	-	189	1,66
С-3	0,05	185	1,2
	0,1	207	1,18
	0,2	210	1,09
	0,3	235	0,96
	0,5	273	0,69
	1,0	173	2,00
	1,5	157	2,43
	2,0	143	2,44
АРОС	0,05	170	0,92
	0,1	173	0,90
	0,2	188	1,82
	0,3	240	0,80
	0,5	272	1,10
	1,0	226	1,45
	1,5	155	1,55
	2,0	138	1,77
Алюмозоль	0,05	155	2,97
	0,1	148	3,29
	0,2	136	3,68
	0,3	134	2,55
	0,5	140	2,00
	1,0	132	3,04
	1,5	118	3,34
	2,0	107	3,50
Кремнезоль	0,05	196	3,12
	0,1	204	3,52
	0,2	200	5,23
	0,3	188	4,6
	0,5	192	4,0
	1,0	185	3,7
	1,5	179	3,0
	2,0	164	2,66

Зависимости прочности при сжатии и теплостойкости от содержания модифицирующих добавок носят экстремальный характер (рис. 3, 4).

Максимальной прочностью при сжатии характеризуются образцы, содержащие 0,2-0,3 масс. % модификаторов. В области изученных составов наибольшей прочностью обладают связующие, модифицированные С-3 (100-102 МПа), а наименьшей – связующие, модифицированные кремнеземом (60-63 МПа).

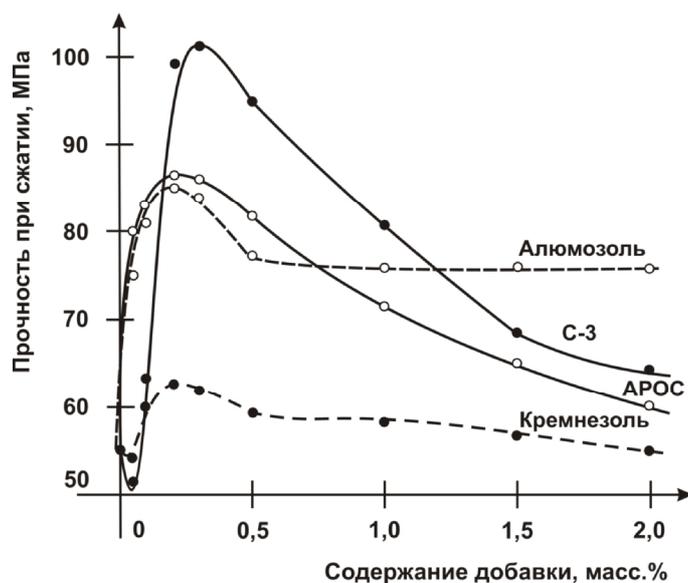


Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии связующих от содержания модифицирующих добавок

При введении С-3, алюмозоля и кремнезоля до 0,3-0,5 масс. % теплостойкость связующих резко возрастает на 25-40⁰, а затем снижается, что, очевидно, связано с изменением количественного соотношения полимерных продуктов (полиуретана, полимочевины и полиизоцианурата), составляющих матрицу композита. Наибольшей теплостойкостью обладают связующие, содержащие в составе кремнезоль (около 300⁰С) и алюмозоль (285⁰С). Введение АРОС до 0,3 масс. % практически не влияет на теплостойкость связующего, а дальнейшее увеличение его содержания приводит к монотонному снижению теплостойкости.

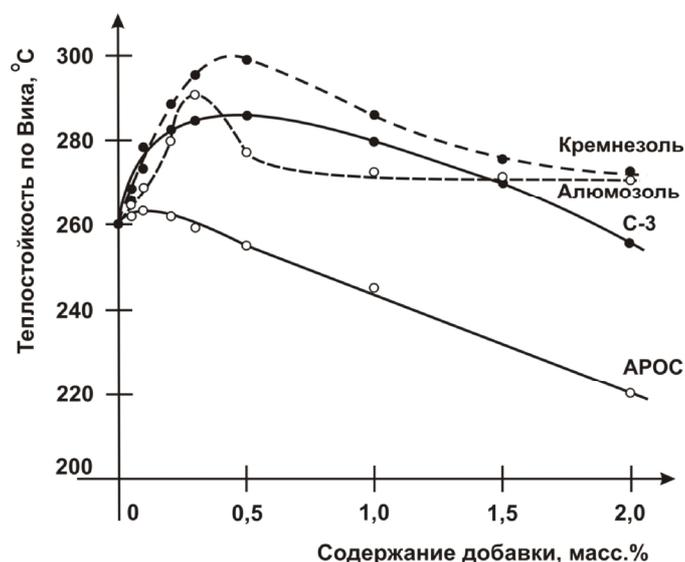


Рис. 4. Зависимость теплостойкости по Вика от содержания модифицирующих добавок

Таким образом, введение в состав гибридных связующих модифицирующих добавок (С-3, АРОС, алюмозоля и кремнезоля) оказывает значительное влияние на технологические характеристики связующих и технические свойства отверждённых композитов. С позиций достижения максимальных значений всех эксплуатационно-технических характеристик наиболее эффективной модифицирующей добавкой является С-3. С точки зрения достижения высоких прочностных характеристик эффективными модификаторами являются также АРОС и алюмозоль. Для создания тепло- и термостойких композиционных материалов интерес представляют гибридные связующие, модифицированные кремнезолью: теплостойкость достигает 300⁰С (при 0,5 %-ном содержании добавки).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chujo H., Saegusa T. Organic polymer hybrids with silica gel formed by means of sol-gel method // *Adv. Polym. Sci.*, V. 100, 1992. – P. 11-29.
2. 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.
3. Ahmad Z., Mark J.E. Polyimide-ceramic hybrid composites by the sol-gel route // *Chem. Mater.*, V. 13, 2001. – P. 3320-3330.
4. Chen S., Sui J., Chen L. Positional assembly of hybrid polyurethane nanocomposites via incorporation of inorganic building blocks into organic polymer // *Colloid. Polym. Sci.*, V. 283, 2004. – P. 66-73.
5. 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.

REFERENCES

1. Chujo H., Saegusa T. Organic polymer hybrids with silica gel formed by means of sol-gel method // *Adv. Polym. Sci.*, V. 100, 1992. – P. 11-29.
2. 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.
3. Ahmad Z., Mark J.E. Polyimide-ceramic hybrid composites by the sol-gel route // *Chem. Mater.*, V. 13, 2001. – P. 3320-3330.
4. Chen S., Sui J., Chen L. Positional assembly of hybrid polyurethane nanocomposites via incorporation of inorganic building blocks into organic polymer // *Colloid. Polym. Sci.*, V. 283, 2004. – P. 66-73.
5. Starovoitova I.A. Hybrid binders on the base of polyisocyanate and water solutions of polysilicate of sodium for composite building materials // *Avtoref. cand. diss.* – Kazan, 2008. – 25 p.