

Введение[1] В настоящее время весьма перспективным методом получения эпоксиуретановых полимеров является получение смесей и сплавов полимеров с различными функциональными группами, например получение полимера, содержащего одновременно изоцианатные и эпоксидные группы. Это направление определяет перспективные возможности получения полимеров с новыми химическими и эксплуатационно-техническими характеристиками. К этому методу относят получение взаимопроникающих и взаимодополняющих сеток полимеров, представляющих собой системы из двух и более трехмерных полимеров [1-3]. При модификации гибридного связующего эпоксидиановой смолой отверждение эпоксидной смолы может протекать по двум направлениям: реакция отверждения эпоксидной смолы полиизоцианатом по гидроксильным группам олигомера и отверждение эпоксидной смолы уретаном (является продуктом реакций взаимодействия полиизоцианата и полисиликата натрия), который способен реагировать с эпоксидными группами. В данной статье приведены результаты исследования технологических и технических характеристик гибридных связующих (модифицированных эпоксидной смолой), предназначенных для армированных пластиков строительного назначения. Экспериментальная часть В качестве основных компонентов были использованы: · Полиизоцианат (ПИЦ) марки «Lupranat M 20S» IsoPMDI 92140; · Полисиликат натрия (ПН) с модулем $n=4$ марки «Силикон ВН-М» по ТУ 2145-014-13002578-94; · Смола эпоксидиановая марки ЭД-20 согласно ГОСТ 10587-84. Технология изготовления модифицированных гибридных связующих заключалась в следующем. Сначала в полиизоцианат вводили эпоксидную смолу, смесь перемешивали на лопастной мешалке со скоростью 1500 об/мин в течение 3 мин. Затем добавляли полисиликат натрия и полученную смесь перемешивали на лопастной мешалке со скоростью 1200-1300 об/мин в течение 3 мин. Тепловую обработку связующих проводили по ступенчатому режиму: при 80 °С – в течение 0,5-1 ч, затем температуру повышали до 100 °С и выдерживали до полного отверждения. В результате проведенной работы (по комплексу технологических и технических характеристик) было подобрано оптимальное соотношение компонентов: полиизоцианата, полисиликата натрия и эпоксидной смолы. Эпоксидная смола вводилась в количестве 5, 8, 10, 12, 15, 18 и 20 масс. ч. (на 100 масс. ч. связующего). Соотношение полиизоцианата и полисиликата натрия (ПИЦ:ПН) варьировались от 70:30 до 85:15. На первом этапе работы были изучены технологические (вязкость, время гелеобразования, краевой угол смачивания, время тепловой обработки), а на втором – эксплуатационно-технические (плотность, прочность при сжатии) характеристики модифицированных гибридных связующих. Вязкость определяли на приборе ВЗ-246 – как время истечения (в сек.) 100 мл гибридного связующего. Время гелеобразования определяли косвенным методом, сущность которого заключается в определении времени, в течение которого связующее теряет

текучесть. Смачивающую способность связующих по отношению к стеклу оценивали по краевому углу смачивания, который измеряли с помощью прибора МИР-12. Окуляром микроскопа, снабжённым шкалой, определяли высоту и диаметр капли связующего. Краевой угол смачивания находили графическим построением. Определение предела прочности при сжатии проводили на разрывной машине Р-5 согласно ГОСТ 17177-94. Плотность определяли гидростатическим взвешиванием. Фазовая структура отвержденных связующих была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (SEM с микрозондовым рентгеноспектральным анализом). Исследования проводились на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Merlin. Образцы предварительно подвергались заморозке в жидком азоте. Проводился скол на указанном участке. На сколы объектов предварительно напыляли сплав Au/Pd в соотношении 80/20. При проведении количественного и качественного анализа золото было исключено. Зафиксированные на держатель образцы помещались в камеру электронного микроскопа и проводили зондирование с выбранных участков. Результаты и их обсуждение

На первом этапе работы было изучено влияние эпоксидной смолы на технологические свойства гибридных связующих, результаты исследований приведены в табл. 1. Вязкость бинарных и модифицированных гибридных связующих с течением времени постепенно возрастает, вплоть до полной потери текучести, это обусловлено высокой вязкостью самих эпоксидных смол при комнатной температуре. Для бинарных связующих (без модификатора) вязкость определялась на приборе ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм, для модифицированных связующих выбрано сопло диаметром 6 мм. Смачивающая способность связующих оценивалась по краевому углу смачивания жидкими композициями стеклянной пластины. Во всём диапазоне концентраций эпоксидной смолы (5-20 масс. ч.) краевой угол смачивания связующих составляет 20-300, что свидетельствует о достаточно хорошей смачивающей способности разработанных композиций. Для выявления периода времени, в течение которого композиции могут использоваться в качестве связующих при изготовлении композиционных материалов, также было определено время гелеобразования связующих. Установлено, что при увеличении содержания эпоксидной смолы в составе связующих время гелеобразования уменьшается. Время тепловой обработки при введении эпоксидной смолы сокращается (на 1-3 часа), что обусловлено ускорением физико-химических процессов отверждения связующих. Наиболее резко время тепловой обработки сокращается при введении 20 масс. ч. ЭД-20 при соотношении ПИЦ:ПН=80:20 – с 6 до 3 часов. На втором этапе работы было изучено влияние эпоксидной смолы на эксплуатационно-технические характеристики отверждённых связующих: плотность, прочность при сжатии.

Таблица 1 – Технологические характеристики модифицированных гибридных органосиликатных связующих

Соотно-шение ПИЦ:ПН:ЭД, масс.ч. Краевой угол

смачива-ния, град. Вязкость, сек. Время гелеобразования, мин. Время тепло-вой обра-ботки, ч. Соотношение ПИЦ:ПН = 70:30, масс.ч. 70:30:0 24 43 210 4 70:30:5 26 25 187 4 70:30:8 28 30 165 4 70:30:10 28 35 144 3,5 70:30:12 27 43 116 3,5 70:30:15 26 46 110 3,5 70:30:18 27 50 98 3,2 70:30:20 28 52 85 3,0 Соотношение ПИЦ:ПН = 75:25, масс.ч. 75:25:0 22 67 225 6 75:25:5 23 75 205 5,5 75:25:8 21 85 200 5,5 75:25:10 24 105 190 5 75:25:12 21 120 176 5 75:25:15 23 135 156 5 75:25:18 25 155 118 4,5 75:25:20 24 210 110 4,5 Соотношение ПИЦ:ПН = 80:20, масс.ч. 80:20:0 21 75 230 6 80:20:5 24 106 176 6 80:20:8 23 115 157 6 80:20:10 25 119 142 5,5 80:20:12 26 126 126 5,5 80:20:15 26 134 122 5 80:20:18 28 168 120 4,5 80:20:20 29 193 120 3 Соотношение ПИЦ:ПН = 85:15, масс.ч. 85:15:0 26 111 390 8 85:15:5 25 125 296 7,5 85:15:8 28 136 250 7,5 85:15:10 29 140 240 7 85:15:12 27 150 196 6,5 85:15:15 26 155 188 6,5 85:15:18 28 168 180 6 85:15:20 30 174 176 6

Плотность всех исследованных составов отверждённых связующих составляет 1,10-1,22 г/см³. При введении эпоксидной смолы до 12 масс. ч. в состав гибридного связующего прочностные характеристики увеличиваются, при дальнейшем увеличении содержания ЭД-20 – несколько снижаются (соотношение ПИЦ:ПН=85:15 и 75:25). При введение ЭД-20 в состав связующего при соотношении ПИЦ:ПН=70:30 во всем диапазоне концентраций добавки прочность падает, а при соотношении ПИЦ:ПН=80:20 прочностные показатели наоборот увеличиваются во всем диапазоне концентраций. Зависимости прочности при сжатии от содержания эпоксидной смолы представлены на рис. 1. Дальнейшее увеличение содержания ЭД-20 в составе связующего нецелесообразно, так как приводит к формированию неоднородной структуры отвержденных композитов, включающей значительное число пор, что ведёт к резкому снижению механической прочности. Рис. 1 Зависимости прочности при сжатии от содержания эпоксидной смолы

Высокой прочностью при сжатии характеризуются образцы при соотношении ПИЦ:ПН=85:15. В области изученных составов максимальной прочностью обладают связующие, содержащие 12 масс. ч. ЭД-20 при соотношении ПИЦ:ПН=85:15 (111 МПа) и 20 масс. ч. ЭД-20 при соотношении ПИЦ:ПН=80:20 (115 МПа). Рис. 2 Микрофотографии отвержденных связующих при увеличении 1000х. а) немодифицированное гибридное связующее (соотношение ПИЦ:ПН=80:20); б) гибридное связующее, модифицированное эпокидной смолой (соотношение ПИЦ:ПН:ЭД-20=80:20:20) На третьем этапе работы была изучена фазовая структура модифицированных гибридных связующих. Микрофотографии фазовой структуры бинарных и модифицированных гибридных связующих, полученные методом сканирующей электронной микроскопии представлены на рис. 2. Связующее будучи в исходном состоянии двухфазными системами [4], в отвержденном состоянии также представляют собой гетерофазные, но твердые системы, состоящие из непрерывной полимерной матрицы и дисперсной фазы в виде частиц сферической формы. Морфологическая структура «наследственно» переходит в

структуру отвержденных композитов. По данным микрозондового рентгеноспектрального анализа дисперсная среда обогащена С (72-74 %), N (12,8-13,7 %) и О (10-13,5 %), т.е. представлена органическими продуктами реакций, а дисперсная фаза обогащена Si (до 10-12 %), Na (до 3-5 %). При модификации связующих ЭД-20 фазовая структура становится более однородной и тонкодисперсной. Так, средний размер частиц дисперсной фазы составляет в случае: немодифицированного связующего – 4,4 мкм (размер дисперсной фазы изменяется от 0,8 до 11 мкм); модифицированного ЭД-20 – 2,3 мкм (максимальный размер частиц – 4,5 мкм). Выводы Таким образом, при введении в состав гибридных связующих эпоксидной смолы вязкость связующих с течением времени постепенно возрастает, вплоть до полной потери текучести, это обусловлено высокой вязкостью самих эпоксидных смол при комнатной температуре. Краевой угол смачивания связующих находится в диапазоне 20-300, что свидетельствует о хорошей смачивающей способности разработанных композиций. Максимальная прочность была достигнута при модификации 20 масс.ч. ЭД-20 при соотношении ПИЦ:ПН = 80:20 и составила 115 МПа. Введение в состав гибридного связующего эпоксидной смолы уменьшило размер частиц дисперсной фазы в 2 раза. [1] Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.132.21.1680 «Разработка экспериментально-теоретических основ наномодификации эпоксидных и органосиликатных связующих для создания конструкционных армированных пластиков строительного назначения».