

Р. А. Халикова, И. А. Старовойтова, А. И. Муртазина,
А. А. Абдулхакова, Э. П. Хадеев

МОДИФИКАЦИЯ ГИБРИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ЭПОКСИДНЫМ ОЛИГОМЕРОМ¹

Ключевые слова: полиизоцианат, полисиликат натрия, эпоксидная смола, модификация.

Изучено влияние эпоксидного олигомера на технологические и технические характеристики гибридных связующих на основе полиизоцианата и полисилката натрия. Установлено, что введение в состав гибридных связующих эпоксидной смолы оказывает значительное влияние на технологические характеристики связующих и технические свойства отверждённых композитов. Выявлено, что при модификации связующих ЭД-20 фазовая структура становится более однородной и тонкодисперсной.

Keywords: polyisocyanate, polysilicate of sodium, epoxy resin, modification.

The effect of the epoxy oligomer on the technological and technical characteristics of the hybrid binders based on polyisocyanate and polysilicate of sodium is studied. It is determined that the introduction of the epoxy resin hybrid binder influences significantly on the technological characteristics of the binder and the technical properties of the cured composites. Revealed that the modification of binders ED-20 phase structure becomes more homogeneous and fine.

Введение

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 эпоксиановой 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 полисилката 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 эпоксиановая 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, полисилката 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 полисилката 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

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».

МИР-12. Окуляр 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 20-30°, 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 отвержденных связующих: плотность, прочность при сжатии.

Таблица 1 – Технологические характеристики модифицированных гибридных органосиликатных связующих

Соотношение ПИЦ:ПН:ЭД, масс.ч.	Краевой угол смачивания, град.	Вязкость, сек.	Время гелеобразования, мин.	Время тепловой обработки, 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 отвержденных 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 введении 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. Даль-

нейшее 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.

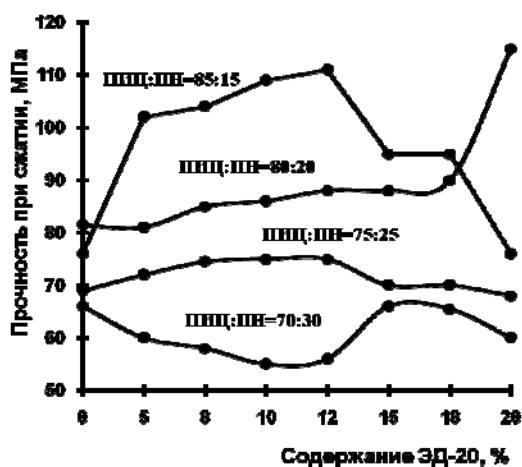


Рис. 1 - Зависимости прочности при сжатии от содержания эпоксидной смолы

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).

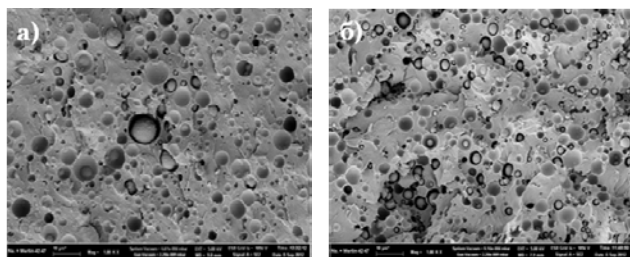


Рис. 2 - Микрофотографии отвержденных связующих при увеличении 1000^x. а) немодифицированное гибридное связующее (соотношение ПИЦ:ПН=80:20); б) гибридное связующее, модифицированное эпоксидной смолой (соотношение ПИЦ:ПН:ЭД-20=80:20:20)

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 состоя-

нии 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 20-30°, 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.

Литература

- [1] Бобрышев А.Н. Влияние эпоксидного модификатора на полиуретановые полимеры / Бобрышев А.Н., Жарин Д.Е., Бобрышев А.А. // Строительные материалы 6/2005. – С. 67-68.
- [2] Мухаммадиева Л.И. Модификация олигоэфиров эпоксидной смолой / Мухаммадиева Л.И., Светлаков Н.В. // Вестник Казан. технол. ун-та, 2011. – №10. – С. 92-95.
- [3] Гумаров А.Х. Модификация покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена эпоксидными олигомерами / Гумаров А.Х., Гарипов Р.М., Стоянов О.В. // Вестник Казан. технол. ун-та, 2011. – №14. – С. 138-140.
- [4] Халикова Р.А. Оптимизация технологических параметров приготовления модифицированных органических связующих на основе полиизоцианата и полисиликата натрия / Халикова Р.А., Старовойтова И.А., Муртазина А.И., Хадеев Э.П. // Известия КГАСУ, 2012 №2 (20). – С. 207-213.