

Органоминеральные композитные материалы на основе жидкого стекла, полиизоцианурата и эпоксидного олигомера

М.Г. БРУЯКО*, А.П. ПУСТОВГАР*, Е.С. САФОНОВА*, М.Д. ПЕТУНОВА**,
Е.С. АФАНАСЬЕВ**, О.В. КОВРИГА**, А.А. АСКАДСКИЙ*,**

*Московский Государственный строительный университет, г. Москва

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва
andrey@ineos.ac.ru

Получены органо-минеральные композиты на основе натриевого жидкого стекла, 2,4-толуиленидиизоцианата, эпоксидного олигомера и полиизоцианата. Сочетание полимера и неорганического компонента в композитах, полученных из исходных жидких составляющих, приводит к формированию мелкозернистой структуры и хорошим механическим и термическим свойствам. Модуль упругости достигает 1050 МПа, теплостойкость 265°C; композиты не проявляют хрупкости при сжатии. Материалы могут найти применение в строительной индустрии.

Ключевые слова: жидкое стекло, модуль упругости, предел вынужденной эластичности, 2,4-толуиленидиизоцианат, эпоксидный олигомер.

Organo-mineral composite materials based on sodium liquid glass, 2,4-toluene diisocyanate, epoxy oligomer and polyisocyanate have been prepared. The combination of the polymer and the inorganic component in the composites produced from liquid components, causes the formation of fine grain structure and good mechanical and thermal properties. The modulus of elasticity reaches to 1050 MPa, heat endurance 265°C; composites do not exhibit brittleness when compressed. The materials may find application in the building industry.

Keywords: liquid glass, modulus of elasticity, yield strength, 2,4-toluene diisocyanate, epoxy oligomer

Введение

Перспективным направлением улучшения технологических, физико-механических, теплофизических и других свойств композиционных материалов является разработка и применение комплексных вяжущих, среди которых особый интерес представляют гибридные органо-минеральные композиции [1–3]. Представителями таких композиций являются гибридные органо-неорганические связующие, которые позволяют получать композиционные материалы, обладающие свойствами, присущими как органическим полимерам, так и неорганическим материалам [4–5]. В работах [4–5] описаны органо-минеральные композитные материалы на основе целлюлозы и гидратированных фосфатов кальция, предназначенных для медицинских целей. Другой путь получения гибридных композитов заключается во введении в полимерную матрицу неорганических частиц, поверхность которых модифицирована привитыми органическими молекулами [6–7]. Это позволяет получать нанокompозиты, обладающие необычным комплексом свойств.

1. Разработка гибридных органо-минеральных связующих для полимерных композиционных материалов (ПКМ)

При использовании в качестве неорганического компонента водных растворов силикатов щелочных металлов в композициях содержится значительное количество воды. В связи с этим в качестве модификаторов силикатных композиций можно рассматривать изоцианатсодержащие соединения (ИСС), обладающие высокой реакционной способностью по отношению к воде. В случае использования водных растворов силикатов щелочных металлов в сочетании с ИСС возможно химическое взаимодействие между компонентами с образованием ковалентных связей. Практическое использование гибридных связующих на основе ИСС и водных растворов силикатов щелочных металлов сводится в основном к применению их в качестве клеевых составов и для закрепления грунтов при прокладке туннелей, хотя перспективных направлений их использования может быть больше. Их высокий технический потенциал в настоящее время ещё не полностью реализован.

Анализ литературы в области изучения композиций на основе водных растворов силикатов щелочных металлов и

ИСС позволяет сделать следующие выводы: в качестве неорганического компонента обычно используются низкомолекулярные растворы силикатов натрия, процессы отверждения таких композиций протекают в течение длительного времени (около 30 суток), а в полученных материалах содержится значительное количество свободных ОН-групп.

В данной работе для получения гибридных органо-минеральных связующих, обеспечивающих повышенные требования к таким эксплуатационным свойствам полимерных композиционных материалов (ПКМ), как теплостойкость, прочностные показатели, пониженная пожарная опасность, в качестве исходных компонентов были выбраны: натриевое жидкое стекло (ЖС), 2,4-толуиленидиизоцианат (ТДИ), полиизоцианат (ПИЦ) и катализатор, содержащий диметилбензиламин (ДМБА) и эпоксидный олигомер (ЭД). Выбранный катализатор приводит к образованию изоциануратных циклов в ходе нагревания смеси ТДИ и ПИЦ.

Составы изучаемых ПКМ приведены в таблице 1.

Табл. 1. Состав и механические свойства (модуль упругости E и предел вынужденной эластичности σ_y гибридных композитов).

Образец	Весовая доля, %				E , МПа	σ_y , МПа
	ЖС	ПИЦ	ЭД	2,4-ТДИ		
A4	28.0	46.3	19.8	5.9	850	32.0
A5	48.5	29.1	17.5	4.9	260	7.8
A6	34.5	43.1	17.2	5.2	670	21.5
A7	24.6	49.2	20.5	5.7	1050	30.7
A8	20.7	51.7	20.7	6.9	870	21.5

Смешение проводили с использованием верхнеприводной мешалки со скоростью 950 об/мин при комнатной температуре. После окончания смешения через 15–25 мин наблюдался саморазогрев композиций (примерно до 100°C), в которые был добавлен катализатор изоциануратообразования. Затем до полного отверждения композиции нагревались при 130°C в течение 3 часов.

2. Термические свойства

Для оценки теплостойкости полученных композиций были определены термомеханические кривые (зависимости деформации от температуры) на приборе ТМА Q400 (TA Instruments). Термомеханические кривые показаны на рис. 1а и отдельно показаны области развития больших деформаций

на рис. 1б. Из этих рисунков видно, что развитие больших деформаций при нагревании происходит при несколько различных температурах в зависимости от состава композиций. На рис. 1а и 1б приведена кривая для контрольного образца, который не содержит ТДИ и катализатор; таким образом, этот образец содержит только жидкое стекло и ПИЦ.

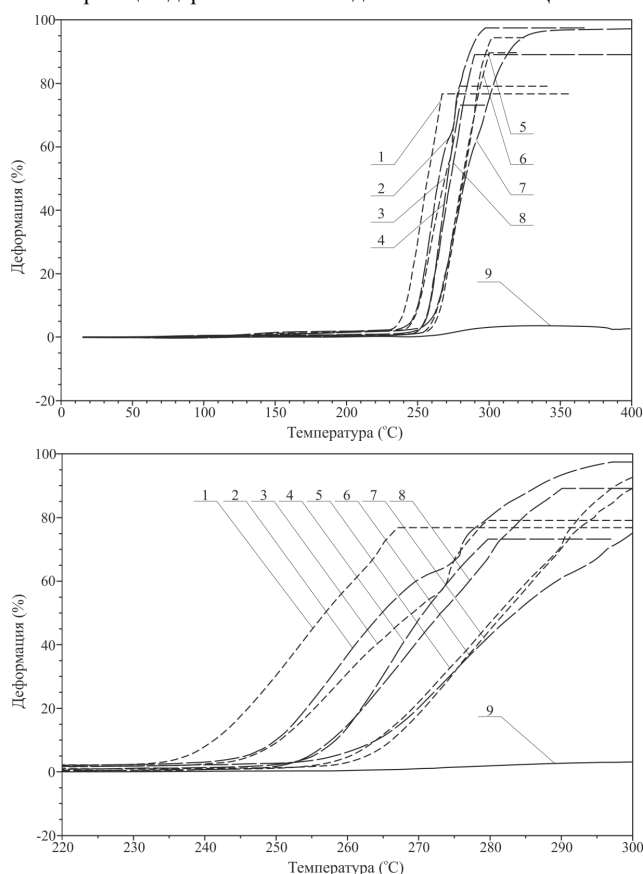


Рис. 1. Термомеханические кривые гибридных органо-минеральных полимеров в зависимости от количественного соотношения исходных компонентов. В скобках показаны составы композиций: (ЖС %: ТДИ %: катализатор %).

1 – (40:0:5), 2 – (40:0:10), 3 – (40:1:5), 4 – (40:3:10), 5 – (40:5:5), 6 – (40:3:5), 7 – (40:5:10), 8 – (40:1:10), 9 – (40:0:0). а) общий вид термомеханической кривой, б) области развития больших деформаций.

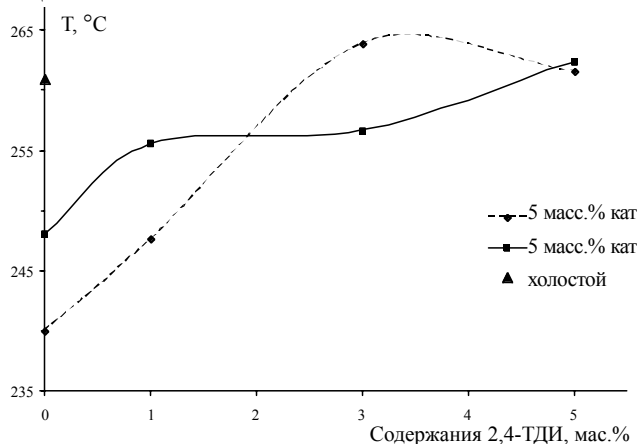


Рис. 2. Кривая изменения теплостойкости гибридных органо-минеральных полимеров в зависимости от содержания 2,4-толуилдизоцианатов.

На рис. 2. показаны зависимости температуры размягчения от содержания ТДИ для двух серий образцов. Первая серия содержит 5 масс. % катализатора, а вторая – 10 масс. %.

Наибольшая теплостойкость наблюдается для образца, содержащего 3 масс. % ТДИ и 5 масс. % катализатора. Примерно близкая температура размягчения наблюдается для образца, содержащего 5 масс. % ТДИ и 10 масс. % катализатора. Максимальная температура размягчения достигает 265°C.

Причина получения гибридного связующего заключалась в том, что образец, не содержащий добавок ТДИ и катализатора, обладал отчетливым фазовым расслоением. Образцы, содержащие добавки ТДИ и катализатора, получались более однородными и наилучшим образом соответствовали отделочным и строительным материалам, работающим при высоких температурах.

Проведение микрофотосъемки (поляризационный микроскоп POLAM-312P) показало, что образец, полученный в отсутствие добавок ТДИ и катализатора, обладал отчетливым фазовым расслоением (рис. 3а). Образцы, содержащие добавки ТДИ и катализатора, получались более однородными, работающими при высоких температурах (рис. 3б).

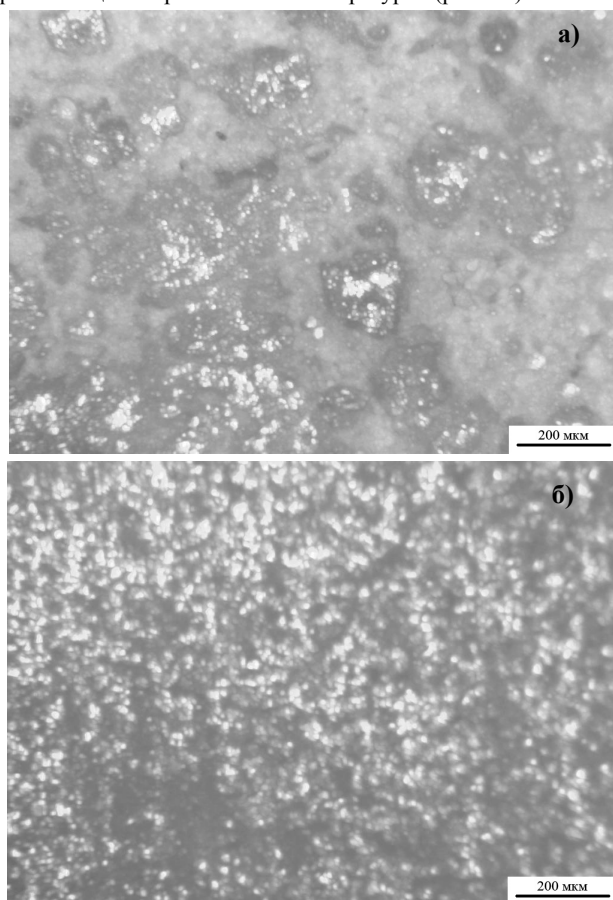


Рис. 3. Микрофотографии композита, содержащего ЖС (40 %) и ПИЦ (60 %) (а), и содержащего ЖС (40 %) и ПИЦ (60 %), 2,4-ТДИ и ДМБА+ЭД (5 % от суммарного количества ТДИ и ПИЦ) (б).

При добавлении в композицию большого количества 2,4-ТДИ также образуется более грубая структура, поскольку скорость реакции получения полиизоциануратной сетки возрастает, и равновесная структура не успевает сформироваться.

3. Механические свойства

Для оценки модуля упругости и предела вынужденной эластичности были определены кривые сжатия, показанные на рис. 4. Модуль упругости определялся по тангенсу угла наклона начальных участков кривой сжатия, а предел вынужденной эластичности – по точке пересечения касательных к начальному участку и следующему за ним второму участку с меньшим наклоном.

Испытания на сжатие осуществлялись на приборе для микромеханических испытаний конструкции Дубова-Регеля в режиме одноосного сжатия на образцах размером 4х4х6 мм с плоскопараллельными гранями. Сжимающее осевое усилие при проведении испытаний создается между двумя рабочими цилиндрами, верхний из которых связан с электродвигателем и может приводиться в возвратно-поступательное движение, а нижний служит для передачи усилий на силоизмеритель. Напряжения, действующие на образец, измеряются с помощью фотоэлектрооптического динамометра, показания которого преобразуются в электрический сигнал и регистрируются с помощью гальванометра.

Образцы нагружались со скоростью 0.187 мм/мин. Кривая сжатия регистрируется автоматически и записывается в ранее созданный файл. Испытание проводится до загиба кривой сжатия, т.е. до достижения значения напряжения, соответствующего пределу вынужденной эластичности материала.

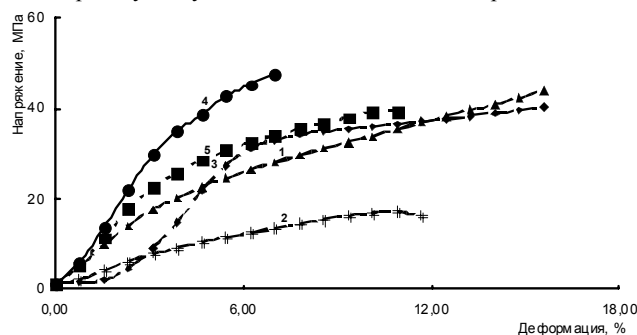


Рис. 4. Кривые сжатия образцов гибридных материалов. 1 – образец А6, 2 – образец А5, 3 – образец А4, 4 – образец А7, 5 – образец А8.

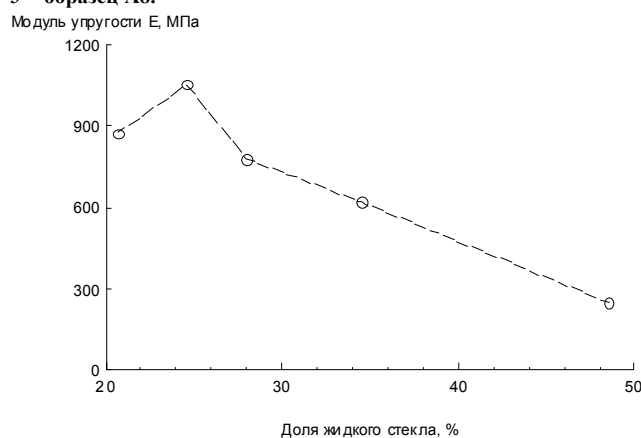


Рис. 5. Зависимость модуля упругости от процентного содержания жидкого стекла.

Модуль упругости E в целом падает с увеличением доли жидкого стекла, за исключением пика на зависимости E от доли жидкого стекла при малом его содержании (рис. 5). Как будет видно ниже, модуль упругости зависит не только от содержания жидкого стекла, но и от доли других компонентов в композиции. Так, модуль упругости возрастает с увеличением содержания полиизоцианурата, причем также образуется пик при большом его содержании (рис. 6). Модуль упругости имеет тенденцию к возрастанию с увеличением доли эпоксидной смолы (рис. 7), которая отверждается 2,4-толуиленизоцианатом и образует высокомодульную полимерную сетку. Однако и на этой зависимости образуются минимумы и максимумы, которые связаны с наличием других компонентов в композиции.

Зависимость модуля упругости от содержания 2,4-ТДИ на первом участке резко возрастающая, поскольку этот компо-

нент участвует в образовании полимерной сетки как за счет превращения в полиизоцианурат, так и за счет отверждения эпоксидной смолы (рис. 8).

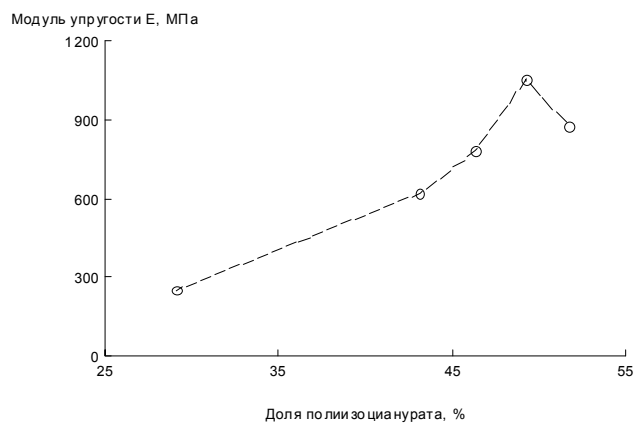


Рис. 6. Зависимость модуля упругости от процентного содержания полиизоцианурата.

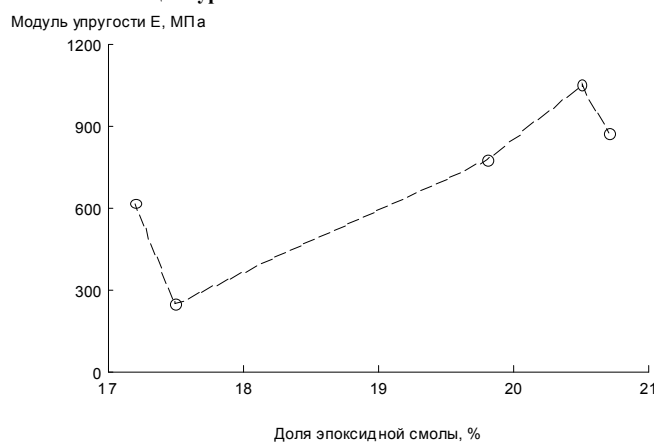


Рис. 7. Зависимость модуля упругости от процентного содержания эпоксидной смолы.

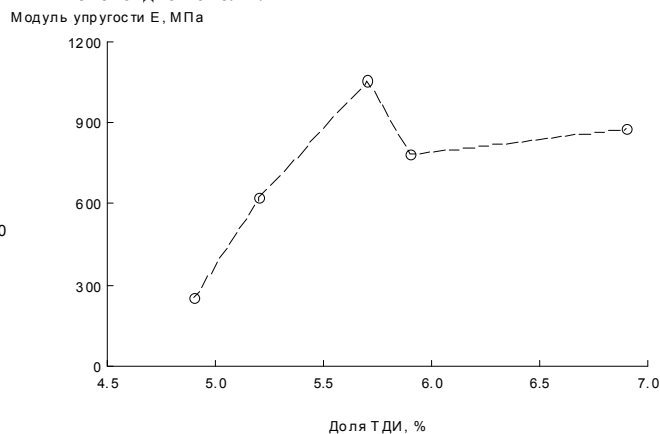


Рис. 8. Зависимость модуля упругости от процентного содержания ТДИ.

Предел вынужденной эластичности σ_y с увеличением доли жидкого стекла в композиции проходит через максимум, причем наибольшее значение σ_y наблюдается при содержании жидкого стекла 28 % (рис. 9). При большом содержании жидкого стекла σ_y быстро падает и достигает 7.85 МПа при доле жидкого стекла 48 %.

При возрастании содержания полиизоцианурата сначала предел вынужденной эластичности растет, но при его доле от 40 % и выше рост прекращается (рис. 10).

Зависимость предела вынужденной эластичности от содержания эпоксидной смолы носит такой же характер, как и

зависимость модуля упругости (рис. 11). Это объясняется влиянием других компонентов, которое проанализировано ниже. Предел вынужденной эластичности σ_y , МПа

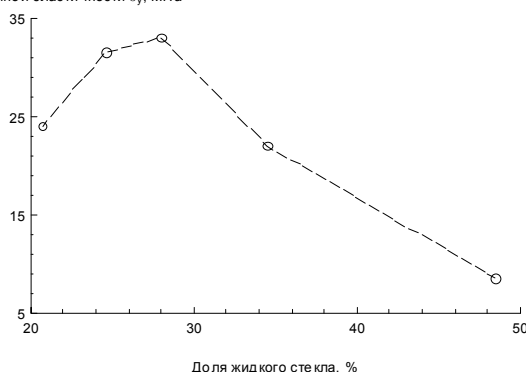


Рис. 9. Зависимость предела вынужденной эластичности от процентного содержания жидкого стекла.

Предел вынужденной эластичности σ_y , МПа

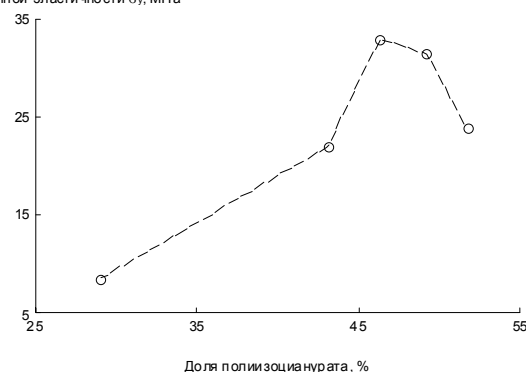


Рис. 10. Зависимость предела вынужденной эластичности от процентного содержания полиизоцианурата.

Предел вынужденной эластичности σ_y , МПа

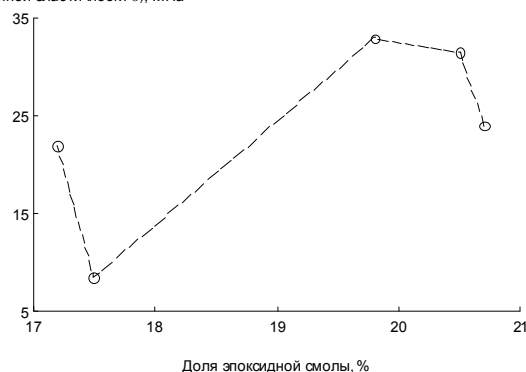


Рис. 11. Зависимость предела вынужденной эластичности от процентного содержания эпоксидной смолы.

Зависимость предела вынужденной эластичности от содержания ТДИ проходит через максимум; максимальное значение σ_y характерно для композиции, содержащей 5.9 % ТДИ (рис. 12).

Поскольку зависимости параметров механических свойств от содержания каждого компонента носят сложный характер, для учета взаимовлияния каждого компонента на эти параметры проведен регрессионный анализ.

Для анализа влияния состава композиций на модуль упругости и предел вынужденной эластичности составлена избыточная система линейных уравнений, которая выглядит следующим образом:

Для расчета модуля упругости

$$28.0x_1 + 46.3x_2 + 19.8x_3 + 5.9x_4 = 848$$

$$48.5x_1 + 29.1x_2 + 17.5x_3 + 4.9x_4 = 264$$

$$34.5x_1 + 43.1x_2 + 17.2x_3 + 5.2x_4 = 668$$

$$24.6x_1 + 49.2x_2 + 20.5x_3 + 5.7x_4 = 1054$$

$$20.7x_1 + 51.7x_2 + 20.7x_3 + 6.9x_4 = 866$$

Для расчета предела вынужденной эластичности

$$28.0x_1 + 46.3x_2 + 19.8x_3 + 5.9x_4 = 32$$

$$48.5x_1 + 29.1x_2 + 17.5x_3 + 4.9x_4 = 7.85$$

$$34.5x_1 + 43.1x_2 + 17.2x_3 + 5.2x_4 = 21.5$$

$$24.6x_1 + 49.2x_2 + 20.5x_3 + 5.7x_4 = 30.7$$

$$20.7x_1 + 51.7x_2 + 20.7x_3 + 6.9x_4 = 21.5$$

Вся процедура регрессионного анализа осуществлялась с помощью компьютерной программы Mathcad.

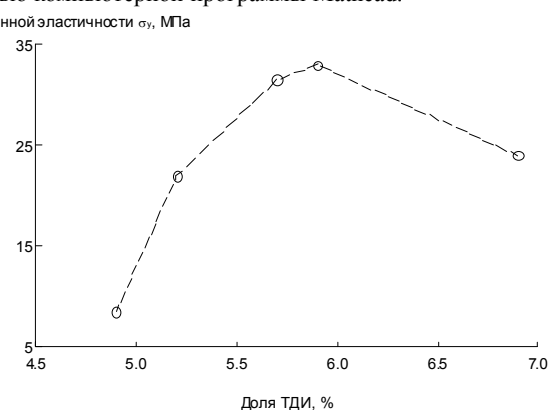


Рис. 12. Зависимость предела вынужденной эластичности от процентного содержания ТДИ.

В результате решения получены следующие значения x_n , показанные в таблице 2.

Табл. 2. Значения неизвестных избыточной системы уравнений.

Неизвестные	Модуль упругости	Предел вынужденной эластичности
x_1	-11.22	-0.22
x_2	24.80	1.03
x_3	77.38	2.69
x_4	-258.5	-11.73

Экспериментальные значения модулей упругости и предела вынужденной эластичности, полученные с помощью кривых сжатия, показаны в таблице 3. Там же содержатся расчетные значения этих величин, полученных с использованием коэффициентов x_n .

При решении избыточной системы уравнений для модуля упругости коэффициент корреляции $r = 1$, а для предела вынужденной эластичности $r = 0.925$. Это вполне естественно, поскольку модуль упругости определяется по наклону кривых сжатия на их начальном участке с большой точностью. В то же время, предел вынужденной эластичности определяется по пересечению касательных к двум ветвям кривой сжатия с гораздо меньшей точностью. В результате точность расчета также занижена. Однако тенденция влияния состава композиций на данные характеристики вполне адекватна.

Табл. 3. Экспериментальные и расчетные значения модулей упругости и предела вынужденной эластичности.

Образец	Модуль упругости, эксперимент	Модуль упругости, расчет	Предел вынужденной эластичности, эксперимент	Предел вынужденной эластичности, расчет
A 4	850	840	32.0	25.6
A 5	260	260	7.9	8.7
A 6	670	670	21.5	22.0
A 7	1050	1060	30.7	33.5
A 8	870	870	21.5	23.3

В целом, полученные гибридные композиционные материалы не обладают хрупкостью, деформируются при сжатии без разрушения и обнаруживают вынужденно-эластическую деформацию, т.е. размягчаются при больших напряжениях. Благодаря простой технологии их получения и прекрасным механическим свойствам эти материалы могут найти применение в строительной индустрии.

Литература

1. Meador M.A., Fabrizio E.F., Ilhan F., Dass A., Zhang G., Vassilarias P., Johnston J.C., Leventis N. // J.Chem. Mater., (2005), 17, pp.1085-1098
2. Boday D.J., Loy D.A. // Polymer Preprints, (2009), 50, p. 282.
3. Delozier D.M., Orwoll R.A., Cahoon J.F., Ladislav J.S., Smith J.G., Connell J.W. // Polymer, 2003, Vol. 44, 8, pp. 2231-2241.
4. Хрипунов А.К., Баклагина Ю.Г., Синяев В.А., Шустикова Е.С., Парамонов Б.А., Романов Д.П., Смыслов Р.Ю., Ткаченко А.А. // Физика и химия стекла, 2008, Т. 34, № 2, С. 192-200.
5. Wan Y.Z., Hong L., Jia S.R., Huang Y., Zhu Y., Wang Y.L., Jiang H.J. // Comp. Sci. Technol. 2006, V. 66, PP. 1825-1832.
6. Ролдугин В.И., Серенко О.А., Гетманова Е.В., Кармишина Н.А., Чвалун С.Н., Музафаров А.М. // Доклады Академии Наук, 2013, том. 449, № 5, с. 552-557.
7. Жильцов А.С., Мешков И.Б., Куркин Т.С., Горбачевич О.Б., Казакова В.В., Аскадский А.А., Серенко О.А., Озерин А.Н., Музафаров А.М. // Российские нанотехнологии, 2015, т. 8, № 9-10, с. 46-54.

УДК 678

Исследование влияния аппретирования полтитанатов калия аминуксусной кислотой на физико-химические и механические свойства эпоксидных композитов

А.С. МОСТОВОЙ, А.Н. ЛЕДЕНЕВ, Л.Г. ПАНОВА

Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А."
Mostovoy19@rambler.ru

Доказано, что модификация полтитаната калия аминуксусной кислотой изменяет его дисперсность, полидисперсность и равномерность распределения в матрице, что одновременно с установленным участием аминогрупп аминуксусной кислоты в формировании сетчатой структуры в процессе отверждения эпоксидного олигомера обеспечивает повышение физико-механических свойств эпоксидных композитов.

Ключевые слова: Эпоксидная смола, модификация, полтитанат калия, аминуксусная кислота, механические свойства

It is proved that the modification potassium polytitanate of aminoacetic acid changes its dispersion and polydispersity and uniform distribution in the matrix, that along with the established involving aminogroups of aminoacetic acid in the formation of a structure during curing epoxy oligomer enhances the physical and mechanical properties of epoxy composites.

Keywords: Epoxy resin, modification, potassium polytitanate, aminoacetic acid, mechanical properties

Введение

В настоящее время широко востребованы композиционные материалы, обладающие высокими прочностными свойствами и малым удельным весом. Области применения таких материалов обширны: авиастроение, кораблестроение, космическая промышленность, системы бронезащиты и др. Особое место среди высокопрочных композиционных материалов занимают композиты на полимерной основе. В полимерных материалах скрыт огромный потенциал, а низкая плотность этих материалов делает их одними из самых перспективных материалов для создания на их основе композиционных материалов [1-10].

Упрочнение полимеров с помощью наполнителей, в частности полтитанатов калия (ПТК), приводит к некоторому упрочнению, однако эффект упрочнения не высок, что объясняется склонностью наноматериалов на основе ПТК к агрегации, и невысокой их адгезионной способностью к полимерной матрице. Для уменьшения склонности к агрегации и повышении адгезионной способности наноматериалов на основе ПТК необходимо их функционализировать. Одним из

перспективных методов функционализации является обработка поверхности наполнителей соединениями, обеспечивающими химическое взаимодействие между наполнителем и полимерной матрицей и снижающими полидисперсность наполнителя, что способствует повышению физико-механических свойств полимерных композиционных материалов [4-6, 8-9].

Целью данной работы является повышение физико-механических свойств эпоксидных композитов за счет организации химического взаимодействия на границе наполнитель/полимерная матрица.

Объекты и методы исследования

В исследованиях использована эпоксидная смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93), модифицированная трихлорэтилфосфатом (ТХЭФ) (ТУ 6-05-1611-78), содержащим в составе ингибиторы горения – фосфор и хлор, структурирующими эпоксидный полимер при воздействии на него повышенных температур и обеспечивающими увеличение выхода карбонизованных структур [3, 4, 7].