

УДК 667.637.2

*Ігнатова І.В., канд. техн. наук,  
зав. лабораторією,  
ДП «Державний науково-дослідний інститут  
будівельних конструкцій», м. Київ*

## ТЕПЛОСТІЙКА ПОЛІМЕРСИЛКАТНА КОМПОЗИЦІЯ НА ОСНОВІ ПОЛІЗОЦІАНАТІВ

У зв'язку з експлуатацією приміщень і технологічного обладнання в складних умовах в хімічній, енергетичній, будівельній і інших галузях промисловості виникає необхідність створення нових матеріалів з високими захисними і механічними властивостями та підвищеною температурою застосування. Найбільш високими захисними та фізико-механічними властивостями характеризуються матеріали на основі полімерів. Однак вони мають ряд недоліків: горючість, низьку теплостійкість та атмосферостійкість, велику усадку тощо [1-3]. Зазначені недоліки значно звужують галузі їх застосування. Одним із перспективних методів усунення перелічених недоліків та одержання теплостійких матеріалів з високими фізико-механічними властивостями та хімічною стійкістю є введення мінеральних наповнювачів [4, 5]. Слід зазначити, що хімічна взаємодія між складовими є необхідною передумовою для створення ефективних композицій. Тобто мінеральна частина повинна бути активною складовою в утворенні композицій, і в процесі твердіння таких систем повинні утворюватися міцні зв'язки полімеру з наповнювачем, частинки якого ставатимуть центрами просторової сітки. Одночасне використання в системах органічних та мінеральних складових дозволяє одержати матеріали з принципово новими технічними характеристиками, що поєднують властивості, притаманні як органічній, так і неорганічній складовим. Так, одержані органомінеральні матеріали характеризуються високою міцністю та адгезією, атмосферостійкістю та стійкістю до дії хімічних реактивів тощо [5, 6].

Добре зарекомендували себе при поєднанні з мінеральними компонентами ізоціанатмісткі сполуки. Висока реакційна здатність ізоціанатів до води та силікатів, протікання реакцій до повного вичерпання вихідних компонентів, лужний катализ, утворення розгалужених тривимірних сіток визначили можливість широкого використання ізоціанатів та їх похідних (поліуретанів) у різних органомінеральних композиціях [6-8].

Аналіз попередніх робіт [6-8] дозволяє констатувати, що в результаті протікання реакцій між ізоціанатом та рідинним склом одночасно утворюються органічний полімер на основі полісечовини, ізоціануратних циклів, ізоціаната та неорганічний полімер, представлений кремнієкисневим каркасом, а також сполуки їх взаємодії, що мають уретаноподібну структуру ( $-\text{Si}-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-\text{R}$ ).

Досить перспективними є системи на основі поліізоціаната та мінеральних наповнювачів у вигляді дисперсних порошоків. Так, у КНУБА і НДІБК розроблена композиція на основі поліізоціанату, в якій як активний наповнювач використані гідратовані силікатні відходи [9]. У даній композиції спостерігається хімічна взаємодія між дисперсним наповнювачем і поліізоціанатом з утворенням штучного каменю, який має щільну структуру, високі фізико-механічні властивості та хімічну стійкість. Однак дана композиція недостатньо теплостійка, температура її застосування нижче 100 °C.

Для підвищення теплостійкості композицій на основі поліізоціанату та рідинного скла доцільним є введення до їх складу глин, причому попереднє випалювання вірогідно буде сприяти їх хімічній взаємодії з поліізоціанатом.

## БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ВИРОБИ ТА САНІТАРНА ТЕХНІКА

**Метою даної роботи** є розробка полімерсилікатних композиційних матеріалів на основі поліізоціанатів, що відрізняються високими фізико-механічними і захисними властивостями, і можуть експлуатуватися при підвищених температурах.

Результатами досліджень доведено, що введення до складу композицій на основі поліізоціанату алюмосилікатного наповнювача, представленого глинами, приводить до збільшення теплостійкості одержаних матеріалів. Міцність при стиску композицій на основі поліізоціанату, до складу яких входили природні бентонітова, каолінова, спонділова глина, у віці 14 діб, знаходиться в межах 46 – 73 МПа. При дії підвищеної температури (до 180 °С) міцність матеріалів зростає в 1,5-2 рази.

Значне покращення міцнісних характеристик матеріалів на основі поліізоціанату, в складі яких міститься глина, було виявлено при введенні попередньо випалених глин (табл. 1). Одержані результати пояснюються взаємодією компонентів, що утворилися в результаті попереднього випалювання глин, з поліізоціанатом та рідинним склом.

**Таблиця 1** – Вплив температури попереднього випалювання глин на міцність при стиску полімерсилікатних композицій

Найменування глини	Температура попереднього випалювання глини, °С	Міцність композицій на стиск, МПа,					
		в повітряно-вологих умовах тверднення	після теплової обробки впродовж 3 год. при температурі, °С				
			80	100	120	150	180
бентонітова	500	55	79	88	98	105	106
	850	81	110	120	121	124	127
	900	79	95	110	117	120	124
	950	77	98	109	113	114	111
спонділова	500	69	78	81	90	103	119
	850	74	90	93	121	125	126
	900	82	93	105	120	126	127
	950	57	97	107	114	133	115
каолінова	500	68	81	94	96	120	121
	700	79	91	102	111	123	124

Найбільш високими показниками характеризується композиція на основі поліізоціанату, до складу якої входить попередньо випалена спонділова глина. Оптимальна температура випалювання спонділової глини становить 900 °С (табл. 1).

Одержані результати пояснюються особливостями фізико-хімічного складу випаленої спонділової глини. Так, за допомогою диференційно-термічного аналізу встановлено, що при даній температурі випалювання в спонділовій глині розкладається карбонат кальцію (про що свідчить ендоефект при температурі 858 °С), з утворенням вільного оксиду кальцію, а також зберігаються нестабільні активні речовини. Наявність даних сполук у спонділовій глині і приводить до покращення міцнісних показників полімерсилікатних композицій. Різке зниження міцнісних показників композицій, до складу яких входила випалена при температурі 950 °С спонділова глина, пояснюється взаємодією та кристалізацією складових глини при її попередньому випаленні.

Використання розчинів лугів та солей сильних кислот у полімерсилікатних композиціях на основі поліізоціанату призводить до спінення систем та одержання матеріалів із пористою структурою (середньою густиною 620 – 945 кг/м<sup>3</sup>). Ступінь спучення полімерсилікатного матеріалу і його міцність при застосуванні сильних лугів та солей слабких кислот залежить від розчинності слабкої кислоти, яка утворюється при взаємодії вихідної солі з полімерними компонентами. Так, наприклад, оцтова кислота, яка утворюється при взаємодії поліізоціанату з оцтовокислим натрієм, вступає у подальшу взаємодію з поліізоціанатом з утворенням полімерних сполук та вуглекислого газу, що призводить до спінювання та поризації матеріалу. Кремнієва кислота – нерозчинна, і тому вона практично не взаємодіє з поліізоціанатом, створюючи умови для утворення щільного і високоміцного штучного каменю.

Як встановлено в результаті проведених експериментів, для одержання теплостійких матеріалів на основі поліізоціанатів з високими фізико-механічними властивостями необхідно використовувати в якості пластифікатору – олігоефір марки МГФ-9, як отверджувач – рідинне натрієве скло з силікатним модулем 2,8 і густиною 1,4 г/см<sup>3</sup> та як наповнювач – попередньо випалену при температурі 900 °С спонділову глину.

В результаті проведених експериментів встановлений оптимальний склад композиції, що дозволяє одержати штучний камінь міцністю на стиск 85–90 МПа. Покриття, створені на основі такої композиції, характеризуються цілісністю та відсутністю дефектів. При визначенні міцності зчеплення даної системи з поверхнею бетону марки Р<sub>50</sub> було виявлено руйнування по бетону, що свідчить про високі адгезійні властивості полімерсилікатної композиції.

Для обґрунтування значень фізико-механічних характеристик, теплостійкості та довговічності розроблених композицій були проведені дослідження з визначення фазового складу новоутворень у запропонованій системі. Фазовий склад продуктів тверднення складових розробленої системи представлено як реліктами вихідних речовин, так і новоутвореннями, у складі яких переважають амін та триізоціанурат.

Утворення в системі саме даних сполук приводить до покращення фізико-механічних властивостей розробленої композиції. Синтез у системі тримерів ізоціанату (триізоціануратів) за рахунок утворення термостійкої сітчастої розгалуженої структури приводить до підвищення міцності та теплостійкості матеріалу. Крім того, теплостійкість та довговічність композиції підвищується внаслідок наявності в системі амінів, які є запобіжниками старіння полімерних матеріалів.

Окрім амінів та тримерів ізоціанатів, у розробленій системі синтезується також низка органічних та мінеральних новоутворень. Так, в системі утворюються сечовина, полісечовина та уретаноподібні сполуки. Поряд із формуванням органічних сполук у полімерсилікатній композиції синтезуються і мінеральні новоутворення типу гідросилікатів кальцію перемінного складу. Утворення гідросилікатів кальцію відбувається в результаті взаємодії вільного оксиду кальцію з рідинним склом.

Формування структури полімерсилікатної композиції проходить шляхом синтезу органічних та мінеральних сполук в умовах наповнення системи алюмосилікатами попередньо випаленої глини, які стають центрами просторової сітки майбутнього каменю.

Як показали результати фізико-хімічних досліджень, крім зазначених сполук, в полімерсилікатній композиції також присутні релікти сировинних матеріалів, що не прореагували, кількість яких з часом зменшується. Тобто залишки вихідних компонентів з часом взаємодіють та утворюють нові сполуки, що ущільнюють структуру матеріалу.

Направлений синтез фазового складу новоутворень розглянутої системи забезпечується наявністю лужного середовища і попередньо випаленої глини, а також каталітичною дією сполук (аміну, лугу, олігоефіракрилату, оксиду кальцію), що містяться в складі розробленої композиції.

Таким чином, у розробленій композиції відбувається зміщення конкуруючих реакцій у бік формування сполук типу аміну, уретану, сечовини, триізоціанурату, які мають температуру

руйнування відповідно 220, 270, 290 та 370 °С, а також мінеральних новоутворень типу гідросилікатів кальцію перемінного складу, що і обумовлює підвищення температури застосування розробленої композиції до 200 °С. Утворення однорідної та відносно щільної структури композиції приводить до одержання матеріалу з високою міцністю.

Результати фізико-механічних та фізико-хімічних досліджень полімерсилікатних композицій на основі поліізоціанату дозволили обґрунтувати вибір попередньо випаленої при температурі 900 °С спонділової глини як активного наповнювача для створення теплостійких захисних полімерсилікатних систем.

Одержану композицію в подальшому було використано як базову для одержання покриттів та досліджено її властивості.

Результати дослідження властивостей розробленого покриття показали, що життєздатність розробленої системи становить 50–60 хв. Протягом даного часу композиція добре наноситься на поверхню та утворює якісне покриття (без борозен, тріщин та відшарувань).

Розроблена композиція характеризується високою міцністю на стиск, яка становить на 28 добу 90 МПа. Причому з часом міцність при стиску композиції збільшується (табл. 2). Подальший приріст міцності пояснюється ущільненням структури композиції внаслідок протікання залишкових реакцій зв'язування складових. Також у таблиці 2 наведені результати дослідження впливу дії води на міцнісні показники розроблених полімерсилікатних систем. При твердненні зразків у воді міцність при стиску композицій більша ніж міцність композицій, які тверділи на повітрі. Коефіцієнт водостійкості розробленої органосилікатної композиції перебуває в межах 1,01 – 1,08, що вказує на її високу водостійкість.

**Таблиця 2** – Кінетика набору міцності полімерсилікатної композиції

Термін випробування, днів	Границя міцності при стиску, МПа, композиції, що твердне	
	на повітрі	у воді
3	61	65
7	76	77
14	85	87
28	90	92
90	95	96
180	100	105
360	102	110

Розроблена композиція має також високу міцність на розтяг, що знаходиться в межах 10–12 МПа. Результати випробувань адгезійної міцності узгоджуються з результатами випробувань розроблених композицій на розтяг і показують, що їх міцність вища ніж міцність на розтяг бетону марки Р<sub>50</sub>. Висока міцність зчеплення з бетонною поверхнею досягається за рахунок просочування, твердіння у порях бетону основи композиції та її хімічної взаємодії з бетоном.

Під дією температури міцність композиції зростає з 89 МПа (при температурі 20 °С) до 127 МПа (при температурі 200 °С). Збільшення температури до 220 °С призводить до падіння міцності майже у три рази (до 42 МПа). Покриття на основі розробленої композиції, нанесене на бетонну основу, здатне компенсувати без виникнення тріщин внутрішні напруження, які виникають в досліджуваній системі при даних температурах. Одержані результати пояснюються тим, що при температурі вище 220 °С, в композиції починають розкладатися новоутворення. Підвищення міцнісних показників композиції відбувається за рахунок прискорення процесів структуроутворення та ущільнення структури матеріалу.

Аналіз результатів деформаційних змін вказує, що розроблені полімерсилікатні композиції мають не тільки достатньо високі міцнісні характеристики, але й малі деформації усадки. Так, у віці одного року усадка композиції становить 4,56 мм/м.

Низькі значення деформації усадки композиції забезпечують високу тріщиностійкість нанесеного на бетонну підложку покриття, тобто не виникає граничних внутрішніх напружень, які призвели б до самовільного розтріскування та відшарування покриття від підложки. Модуль пружності розробленої композиції становить  $(4,15 - 4,5) \times 10^3$  МПа.

Як показали результати досліджень, розроблена полімерсилікатна композиція має високу зносостійкість, згідно з ДСТУ Б В.2.7-212, що характеризується низькою втратою маси ( $0,066$  г/см<sup>2</sup>), що пояснюється особливостями фазового складу системи. Зносостійкість покриття, визначена за методикою для лакофарбових композицій, становить  $0,0047$  г/см<sup>3</sup> при 4 циклах та  $0,0085$  г/см<sup>3</sup> при 8 циклах.

Результати випробувань полімерсилікатних систем на корозійну стійкість (табл. 3), які проводили в розчинах солей та цукру, в розчинах луку та кислот протягом одного року, показують, що розроблена композиція має високий коефіцієнт стійкості, а також має незначну (до 5 %) зміну маси, що вказує на те, що система є стійкою до дії різних агресивних середовищ.

**Таблиця 3** – Корозійна стійкість полімерсилікатної композиції

Найменування показника	Час зберігання в агресивному середовищі, діб	Концентрація розчину							
		3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3% HCl	10% HNO <sub>3</sub>	3% NaOH	5% NaCl	10% морська сіль	5% MgSO <sub>4</sub>	5% цукор
Коефіцієнт корозійної стійкості	7	1,0	1,0	0,9	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9
	28	1,0	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9
	90	1,0	0,9	0,9	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9
	180	1,0	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9
	360	0,9	0,8	0,8	0,8	0,9	0,8	0,9	0,9
Зміна маси зразків, %	7	+3,9	+4,6	+5,0	+5,0	+4,3	+6,2	+4,7	+5,3
	28	+4,9	+3,2	+2,7	+4,1	+5,2	+7,2	+4,5	+4,6
	90	+3,9	+0,6	+0,1	+1,9	+5,4	+8,0	+4,4	+2,7
	180	+3,1	-4,1	-1,9	+1,5	+3,9	+6,0	+4,3	+3,2
	360	+3,5	-5,0	-2,0	+0,3	+4,1	+5,9	+3,9	+4,5

За результатами проведених досліджень, ударна міцність систем залежить від товщини покриття. При одношаровому нанесенні композиції товщина покриття становить 0,25 мм, при двошаровому – 0,5 мм. Найбільш сприятливі умови для формування структури та внаслідок цього збільшення ударної міцності композицій спостерігаються при нанесенні двошарового покриття. Так, ударна міцність одношарового покриття становить 9 кгс·см, а двошарового покриття – 20 кгс·см.

Аналіз результатів досліджень на водо- та паропроникність покриття на основі розробленої композиції, які були проведені за методикою для лакофарбових композицій, показав, що цементно-піщані зразки із нанесеним покриттям мають низьке водо- та паропоглинання, особливо порівняно з водопоглинанням та сорбційною вологістю незахищених цементно-піщаних зразків. Так, водопоглинання цементно-піщаних зразків, покритих розробленою композицією, зменшується майже в чотири рази, а також спостерігається покращення показників паронепроникності (табл. 4).

**Таблиця 4** – Водопоглинання і сорбційна вологість цементно-піщаних зразків

Цементно-піщані зразки	Товщина покриття, мм	Водопоглинання, %, у віці, год.					Сорбційна вологість, %, у віці, діб			
		1	3	6	24	72	1	3	5	10
без покриття	–	4,678	6,064	6,142	6,184	6,473	0,363	0,664	0,851	1,100
покриті розробленою композицією	0,25	0,407	0,522	0,759	1,313	1,863	0,152	0,454	0,627	0,908
	0,5	0,231	0,288	0,408	0,730	1,220	0,113	0,308	0,551	0,830

Висока міцність, добра адгезія до бетонної поверхні, низькі значення водо- та паропроникності розробленої композиції дозволили одержати на її основі композиційний матеріал та покриття по бетону, що відрізняються підвищеною морозостійкістю. Так, морозостійкість, визначена згідно з ДСТУ Б В.2.7-47 (ГОСТ 10060.0), ДСТУ Б В.2.7-49 (ГОСТ 10060.2) (третій метод), для композиції становить F300, а покриття – F200. Досліджена композиція має високу атмосферостійкість і після імітування 10 років експлуатації на їх поверхні відсутні будь-які зміни.

Отже, отримані результати дозволяють рекомендувати розроблену композицію для одержання покриттів та клею для склеювання бетонних поверхонь, та застосовувати їх, як при будівництві споруд, так і при ремонті будівельних конструкцій, які зазнають дії агресивного середовища, у тому числі і дії температури.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Чехов А.П. Противокоррозионные покрытия в строительстве. - К., 1974. - 208с.
2. Яковлева Р.А. Пластмасы в будівництві та їх пожежна небезпека. - Х.:Видавнича група „РА-Каравела”, 2000. - 159с.
3. Чекулаева Е.И., Радзевич В.Э., Соколов В.А., Черненко В.И. Защита строительных конструкций и химической арматуры от коррозии. – М.:Стройиздат, 1989. - 207с.
4. Рейбман А.И. Защитные лакокрасочные покрытия. - Л.:Химия, 1982. - 323с.
5. Керча Ю.Ю. Исследование структуры и свойств полиуретанов и влияние на них дисперсных наполнителей: Автореф.дисс...д-ра.хим.наук/ИХВМС. -К.,1972.-25с.
6. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. -М.:Химия,1997.-304с.
7. Збанацкая Н.Л. Формирование органоминеральной композиции на основе полиизоцианата и натриевого жидкого стекла: Дисс... канд. хим. наук: 02.00.16. - Киев,1990. - 139с.
8. Керча Ю.Ю. Исследование структуры и свойств полиуретанов и влияние на них дисперсных наполнителей: Автореф.дисс...д-ра.хим.наук/ИХВМС.-К.,1972.-25с.
9. Петрикова Є.М., Шейніч Л.О. Органосилікатні системи на основі поліізоціанату для подовження терміну експлуатації залізобетонних конструкцій // Будівельні конструкції: Міжвідомчий наук.-техн. зб. – Вип.58. – К.:НДІБК, 2003. – С.266-272.