



ЗАХИСНІ ОРГАНО-СИЛІКАТНІ КОМПОЗИЦІЇ

УДК 624.016;678.066

АВТОРЫ

СЛІСЕНКО О.В., Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України м. Київ, Україна

БЕЙ І.М., Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України м. Київ, Україна

БУДЗІНСЬКА В.Л. Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України м. Київ, Україна

АННОТАЦІЯ

Запропоновано метод одержання органосилікатних композицій прискороного тверднення на основі поліізоціанату та розчину силікату натрію для використання як стійких ущільнювачів та захисних покриттів для бетонних та цегляних поверхонь. Проведена оцінка впливу модифікування композицій реакційною домішкою на їх будову та основні властивості. Для одержаних композитів визначено міцність при стисканні, водопоглинання, адгезійні властивості.

The method of manufacturing of fast curable organic-silicate recipes based on polyisocyanate and aqueous sodium silicate for sealants and protective coatings for concrete surfaces has been proposed. An effect of modification of the composition by reactive additive on the structure and basic characteristics of the materials was evaluated. Compression strength, water sorption and adhesion behavior of composites obtained were determined.

КЛЮЧЕВІ СЛОВА

силікатні матеріали, органо-неорганічні композиції, модифікатор тверднення, захисні покриття

Розробка конструкційних матеріалів на основі поліізоціанату і силікату натрію з високими міцнісними характеристиками, відносною дешевизною, негорючістю є актуальним завданням впродовж останніх десятиліть [1, 2]. Завдяки високим показникам хімічної та механічної стійкості композиції на основі водного розчину силікату натрію знайшли своє застосування як ущільнювачі поверхонь мостів, стін, будівельних плит та блоків [3], для захисту та герметизації споруд з бетону або цегли, гідроізоляції басейнів, резервуарів для води, укріплення та захисту зовнішніх і внутрішніх поверхонь бетонних каналізаційних колекторів і труб від агресивних стічних вод. Силікатні композиції захищають бетони від дії води та органічних сполук за рахунок блокування пор на поверхні бетону. Проблему скорочення часу тверднення матеріалів на основі силікатів вирішують введенням в реакційну суміш каталізатора [4], який скорочує час тверднення композицій від декількох діб до декількох годин за кімнатної температури. Найчастіше в якості каталізатора використовують окремі третинні аміни або їх суміш в кількості, що не перевищує 3 % мас. Беручи за основу відомий механізм утворення аналогічних систем було запропоновано новий підхід до створення високоміцних захисних силікатних композицій. В роботі одержано органо-неорганічні композити (ОНК) на основі поліізоціанату (ПІЦ), силікату натрію (СН) та біфункціональної органосилікатної домішки, яка є реакційно здатною до обох складових композитів.

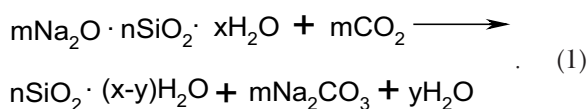
Для одержання ОНК використовували ПІЦ на основі дифенілмета-ндіізоціанату (48 мас.%) і поліізоціанату (52 мас.%, $M_w = 1070 - 1100$) зі вмістом NCO-груп 31 мас. %. Розчин СН має модуль (мольне співвідношення SiO_2/Na_2O) $2,85 \pm 0,05$, густину $1,49 \text{ г/см}^3$ і вміст вільної води близько 50 мас.%. В якості біфункціонального реагенту використовували 2-аміноетил-3-амінопропілтриметоксисилан (АПТС) виробництва фірми Merck KGaA. Співвідношення органічної (ПІЦ) та неорганічної (СН) складових для одержаних систем складало 60/40 мас.ч. Кількість органосилікатної домішки (АПТС) складала 0,5 мас.ч. на 100 мас.ч. суміші ПІЦ/СН. Синтез проводили змішуванням компонентів та витримкою зразків на повітрі для завершення тверднення композицій. Для порівняння було одержано композити на основі ПІЦ та СН, до яких в якості неререакційноздатної



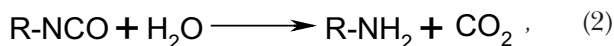
органосилікатної домішки було додано тетраетоксисилан (ТЕОС, 0,5 мас.ч. на 100 мас.ч.).

Формування ОНК відбувалося при змішуванні ПЦ та СН за рахунок хімічної взаємодії аміногруп АПТС з ізоціанатними групами ПЦ, а також сіланольних груп, що утворюються при гідролізі алкоксильних груп АПТС з функціональними групами СН, водний розчин якого за своєю природою є колоїдним розчином полікремнієвої кислоти. При формуванні органічно-неорганічної системи також спостерігається перебіг реакцій ізоціанатних груп з водою з утворенням полісечовини, що є типовим для композитів даного складу.

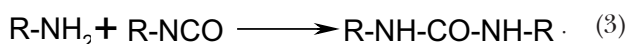
Процес силіцифікації при твердненні силікатних композицій, який ініційований CO_2 повітря, можна представити за схемою (1) [5]:



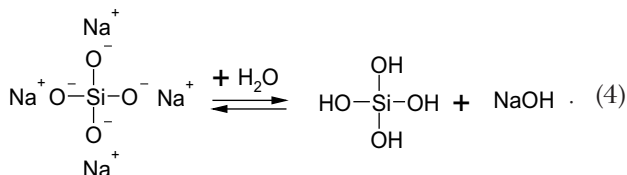
Гель, що утворюється в результаті конденсації полікремнієвої кислоти, являє собою мікрогетерогенну систему, що складається з губчастої твердої фази з молекулами води в її порах. Таким чином, гель можна віднести до класу гідрогелей або, що більш точно, до гідро/ксерогелей (в залежності від вмісту води). При змішуванні СН з ПЦ відбувається процес, який спрощено можна представити у вигляді реакції,



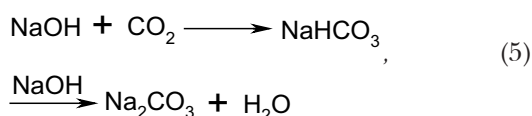
яка далі веде до утворення полісечовин в результаті взаємодії аміно- з ізоціанатними групами складових (процес швидкий та екзотермічний)



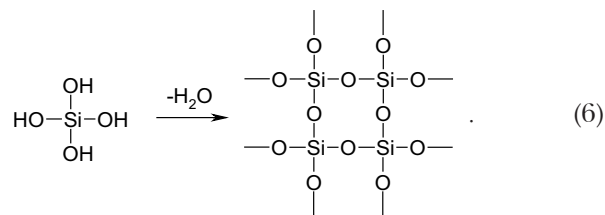
При твердненні органосилікатних композицій відбувається низка одночасних процесів, зокрема гідроліз натрієвої форми полікремнієвої кислоти



Результатом поглинання CO_2 повітря лужним продуктом реакції (NaOH) є утворення (гідро)карбонату натрію,



що веде до зрушення хімічної рівноваги в схемі (4) в бік утворення полікремнієвої кислоти. На наступній стадії відбувається конденсація полікремнієвої кислоти з утворенням силосанової сітки



Хімічну будову одержаних ОНК досліджено методом ІЧ-спектроскопії (дослідження зразків проводили на обладнанні Bruker Tensor 27 DTGS). Встановлено, що концентрація ізоціанатних груп в композиті ПЦ/СН/АПТС, яка визначена одразу після змішування компонентів, є майже вдвічі меншою ніж в зразку ПЦ/СН, та є наслідком хімічної взаємодії аміногруп АПТС з ізоціанатними групами ПЦ. Після витримки композитів на протязі 14...30 діб вказана різниця нівелюється в результаті тверднення.

Для випробування на стискання використовували зразки циліндричної форми при відношенні висота/діаметр = 1:3 (форма і лінійні розміри зразків регламентуються ГОСТ 25.503). Вимірювання проводили на розривній машині 1925ПА-10М, зі швидкістю пересування рухливого затиску 20мм/в. і навантаженні 10 кН. Випробування крихких матеріалів на стискання закінчується руйнуванням, тому по значенню руйнуючого навантаження визначали межу міцності при стисканні за рівнянням:

$$\sigma = \frac{P}{S},$$

де S - площа поперечного перетину зразку. Також були визначені показники залишкової деформації зразків композитів (Δl). Результати фізико-механічних випробувань наведені в табл. 1.

Характер деформації зразків при стисканні можна віднести до вибухоподібного руйнування. Цей тип руйнування передбачає утворення складного напруженого стану передруйнування за наявності значної накопиченої енергії пружної деформації в об'ємі зразка і спостерігається переважно для крихких і міцних зразків (гірських порід, скла). Проведені випробування показали, що модифікація композиції ПЦ/СН органосилікатною домішкою приводить до деякого покращення міцності зразків, причому залишкова деформація зразка практично не змінюється. Використання нереакційноздатної органосилікатної домішки – тетраетоксисилану (ТЕОС) в кількості 0,5 мас.ч. на 100 мас.ч. композиції знижує міцність зразка порівняння майже у 2 рази. Старіння зразків впродовж 30 діб помітно підвищує міцність зразків ОНК. Слід зазначити, що усадка, як важливий показник конструкційних матеріалів, для всіх досліджених зразків не перевищує 23 %.

Одержані матеріали також характеризуються низькими показниками водопоглинання (табл. 1). Кількість сорбованої води визначали за стандартною методикою (ГОСТ 12730.3), експозицію зразків проводили до досягнення різниці 0,1 % у двох послідовних вимірюваннях. Час витримки зразків становив 90 діб.



Таблиця 1. Механічні та експлуатаційні характеристики ОНК

Зразок	Водопоглинання зразків, %	Час експозиції, доба					
		7		14		30	
		Р, МПа	ΔI, %	Р, МПа	ΔI, %	Р, МПа	ΔI, %
ПЦ/СН	9,8	- ¹	- ¹	42,8	37	63,7	22
ПЦ/СН/АПТС	7,7	0,4	10	41,8	34	65,4	21
ПЦ/СН/ТЕОС	7,0	- ¹	- ¹	20,1	64	35,6	31

Примітки: 1 технічно неможливо провести вимірювання у вказаних умовах

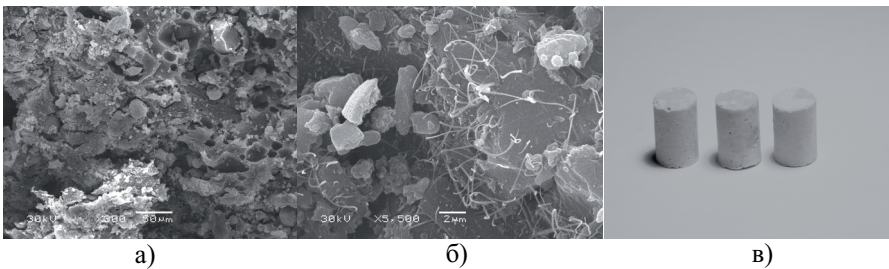


Рис. 1. Мікрофотографії ОНК складу ПЦ/СН (а) і ПЦ/СН/АПТС (б) та фото зразків ПЦ/СН/АПТС

Отже, введенням АПТС до складу ОНК можна вирішити проблему скорочення часу тверднення композитів ПЦ/СН від декількох діб до кількох годин за кімнатної температури (табл. 2), що сприятиме розширенню галузей їх використання. Як було встановлено, час схоплення для ПЦ/СН становив 6 годин, тоді як введення АПТС, як пришвидшувача схоплення зменшує цей час до 30 хвилин. Використання АПТС також дозволяє підвищити механічні, в тому числі адгезійні, характеристики, зменшити водопоглинання кінцевих матеріалів (табл. 1 і 2).

Дослідження мікроструктури моноліту, що утворюється в результаті тверднення органо-неорганічної системи, проводили методом сканувальної електронної мікроскопії на приладі JEOL JSM 6060 LA (рис. 1).

Результати досліджень показали, що композиція ПЦ/СН після тверднення складається з сферичних частинок розмірами близько 30 нм, що відповідає характеристикам колоїдного кремнезему. Будова ПЦ/СН є неоднорідною, великі за розмірами частинки мають склад, близький до складу СН, лужний компонент міститься як в об'ємі, так й на поверхні композиту. Великі склоподібні частинки СН зрощені між собою

Таблиця 2. Час тверднення та адгезійні властивості ОНК

Зразок	Адгезія до (якісно/кількісно, МПа)		
	бетону	металу	склу
ПЦ/СН	++ / 3,5	++ / 3,1	++
ПЦ/СН/АПТС	++ / 3,6	++ / 3,6	++

желеподібною фазою з високим вмістом кремнезему. Введення АПТС до композиції ПЦ/СН суттєво змінює морфологію зразку, насамперед зменшує кількість сферичних частинок кремнезему та приводить до появи нових структурних одиниць у складі композиту – фібрил, які здатні виконувати зміцнюючу функцію.

ВИСНОВКИ

Використання органосилікатного модифікатора АПТС, як пришвидшувача схоплення та промотера адгезії, в складі органо-неорганічних силікатних композицій сприятиме їх використанню як герметиків та ущільнювачів для захисту бетонних і цегляних виробів та споруд від атмосферного впливу, від дії агресивних середовищ (розчинів солей, кислих та лужних середовищ), а також як в'язучого для нестійких ґрунтів. Модифіковані композиції характеризуються покращеною міцністю при стисканні (на 2...3 МПа), значною адгезією до матеріалів конструкційного призначення, зменшеними показниками водопоглинання, а головне – малим часом схоплення (скорочення часу схоплення в 12 разів у порівнянні з не модифікованою композицією). Реакційна здатність модифікатора дозволяє йому виконувати роль компатибілізатору між органічною та неорганічною складовими композитів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Pat. 6552121, USA. Alkali silicate-polyisocyanate composites / R.A. Grisby // Publ. 22.04.2003.
2. Пат. 2184126, Российская Федерация. Связующее для теплоизоляционного материала и способ изготовления теплоизоляционного материала / Д.А. Солдатов, Л.А. Абдрахманова, А.Н. Петров, В.Г. Хозин. - опубл. 27.06.2002, Бюл. №18.
3. Sodium silicate applications for cement and concrete / [Larosa-Thompson J., Gill P., Scheetz B.E., Silsbee M.R.] // Proc. 10th Int. Congr. on the Chemistry of Cement, 1997.
4. Pat. 3607794, USA. Process of reacting organic polyisocyanate with alkali metal silicate solution / W. Abbotson, J. Macnair, F.J. Wallace, P.J. Hancox. - Publ. 21.09.1971.
5. Freitag W. Paints Coating and Solvents / Freitag W., Stoye D. Paints. - Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 1998. – 431 p.