

ПОЛИМЕРЫ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

научный Интернет-журнал



POLYMERS IN CONSTRUCTION

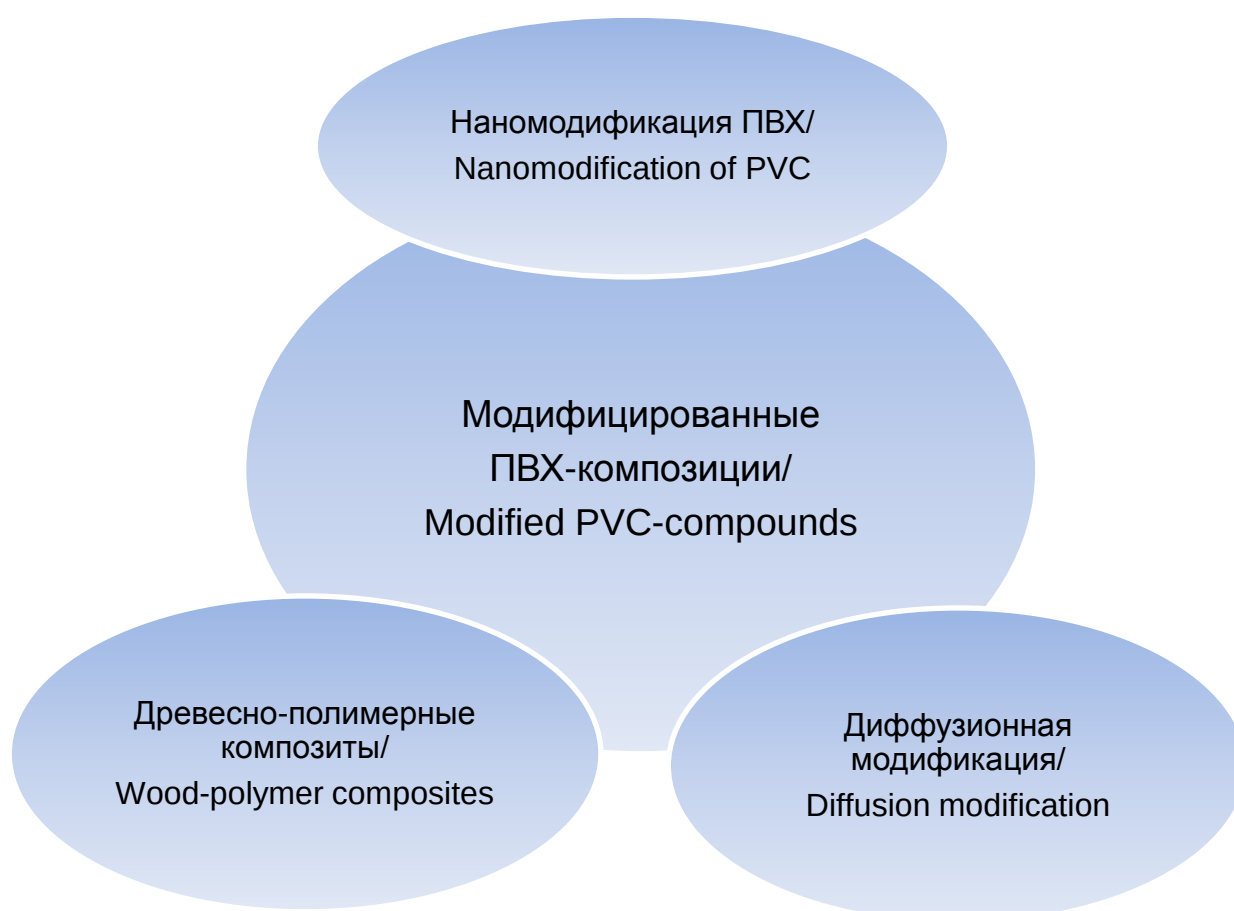
a scientific Internet-journal

Казанский
государственный
архитектурно-
строительный
университет

<http://polymer.kgasu.ru>

E-mail: polymer.kgasu@yandex.ru

№ 1 (4), 2016



Научно-техническая поддержка
Казанский государственный
архитектурно-строительный университет



Scientific and technical support
Kazan State University of
Architecture and Engineering

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Председатель редакционной коллегии

ХОЗИН Вадим Григорьевич – главный редактор сетевого издания «Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал», Заслуженный деятель науки Российской Федерации и Республики Татарстан, эксперт РОСНАНО, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии строительных материалов, изделий и конструкций Казанского государственного архитектурно-строительного университета



Члены редакционной коллегии

АБДРАХМАНОВА Ляйля Абдулловна – заместитель главного редактора сетевого издания «Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал», доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Казанского государственного архитектурно-строительного университета



НИЗАМОВ Рашит Курбангалиевич – доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Республики Татарстан, ректор Казанского государственного архитектурно-строительного университета



СУЛЕЙМАНОВ Альфред Мидхатович – доктор технических наук, профессор, проректор по научно-исследовательской работе Казанского государственного архитектурно-строительного университета, член-корреспондент Академии наук Республики Татарстан



EDITORIAL BOARD

Chairman of the editorial board

KHOZIN Vadim Grigorjevich – chief editor of an online edition "Polymers in construction: a scientific Internet-journal", honoured Scientist of the Russian Federation and the Republic of Tatarstan, RUSNANO's expert, Doctor of Engineering, Professor, head of technology of building materials, products and structures Kazan State University of Architecture and Engineering

Members of the editorial board

ABDRAKHMANOVA Lyailya Abdullovna - deputy editor of the electronic scientific publications "Polymers in construction: a scientific Internet-journal ", Doctor of Engineering, Professor, Department of Technology of building materials, products and structures Kazan State University of Architecture and Engineering

NIZAMOV Rashit Kurbangalievich - Doctor of Engineering, Professor, Honored Scientist of the Republic of Tatarstan, Rector of Kazan State University of Architecture and Engineering

SULEJMANOV Alfred Midhatovich - doctor of Engineering, Professor, vice-rector for research work of Kazan State University of Architecture and Engineering, a member of the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan

АМИРОВА Лилия Миниахмедовна – доктор химических наук, начальник монтажно-технологического отдела проектного института «Союзхимпромпроект» Казанского национального исследовательского технического университета им.А.Н.Туполева, профессор кафедры неорганической химии химического института КФУ



AMIROVA Liliya Miniahmedovna - Doctor of Chemical Sciences, Head of Assembly and Design Institute of Technology "Soyuzkhimpromproekt" Kazan National Research Technical University, Professor of department of Inorganic Chemistry, Chemical Institute KFU

АСКАДСКИЙ Андрей Александрович – доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Российской Федерации, заведующий лабораторией полимерных материалов Института элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова Российской академии наук



ASKADSKII Andrei Aleksandrovich - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Honored Scientist of the Russian Federation, head of laboratory polymeric materials A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences

ВОЛЬФСОН Светослав Исаакович – доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Республики Татарстан, Лауреат государственной премии Республики Татарстан в области науки и техники, заведующий кафедрой химии и технологии переработки эластомеров Казанского национального исследовательского технологического университета



VOLFSON Svetoslav Isaakovich - Doctor of Engineering, Professor, Honored Scientist of the Republic of Tatarstan, laureate of the State Prize of the Republic of Tatarstan in the field of science and technology, head of the department of chemistry and technology of processing of elastomers Kazan National Research Technological University

ГАЛИМОВ Энгель Рафикович – доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Республики Татарстан, академик Российской экологической Академии, заведующий кафедрой материаловедения, сварки и производственной безопасности Казанского национального исследовательского технического университета им.А.Н.Туполева (КНИТУ-КАИ)



GALIMOV Engel Rafikovich - Doctor of Engineering, Professor, Honored Scientist of the Republic of Tatarstan, academician of the Russian Ecological Academy, Head of the Department of Materials Science, Welding and industrial safety Kazan National Research Technical University Tupolev (KNITU-KAI)

СЕЛЯЕВ Владимир Павлович - доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой строительных конструкций Национального исследовательского Мордовского государственного университета им.Н.П.Огарева



SELJAEV Vladimir Pavlovich - Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department of National Research constructions Mordovia State University im.N.P.Ogarava

СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ Игорь Дмитриевич - доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимеров Московского государственного университета тонких химических технологий им.М.В.Ломоносова



SIMONOV-EMELJANOV Igor Dmitrievich - Doctor of Engineering, Professor of the Department of Chemistry and Technology of plastic and polymers, Moscow State University of Fine Chemical Technology named after MV Lomonosov

СТРОГАНОВ Виктор Федорович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и инженерной экологии в строительстве Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Заслуженный деятель науки и техники РТ, Заслуженный деятель науки РФ



STROGANOV Victor Fedorovich - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Department of Chemistry and Environmental Engineering in the construction of the Kazan State University of Architecture and Engineering, Honoured Science and Technology the Republic of Tatarstan, Honored Scientist the Russian Federation

ПИЧУГИН Анатолий Петрович – доктор технических наук, профессор, академик Российской академии естественных наук, декан факультета государственного и муниципального управления Новосибирского государственного аграрного университета



PICHUGIN Anatolii Petrovich - doctor of Engineering, Professor, academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Dean of the Faculty of Public Administration, Novosibirsk State Agrarian University

СТАРОВОЙТОВА Ирина Анатольевна – кандидат технических наук, помощник проректора по НИР, докторант, председатель Совета молодых учёных КГАСУ



STAROVOITOVA Irina Anatoljevna - Ph.D., assistant rector for research, doctoral candidate, chairman of Young Scientists KSUAE

**СОДЕРЖАНИЕ/
CONTENTS**

Предисловие редактора/ Preface	6-7
Введение/ Introduction	8-11
Часть 1	
Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе наномодифицированной древесной муки	12-37
Часть 2	
Полимерные нанокомпозиты строительного назначения на основе поливинилхлорида	38-59
Часть 3	
Диффузионная модификация ПВХ	60-75
Информация для рекламодателей/ Information for advertisers	76
Условия представления статей и требования к ним/ Terms submitting articles and their requirements	77-83

Предисловие редактора

В начале 2014 года вышел первый номер научного интернет-журнала «Полимеры в строительстве». В предисловии главного редактора отмечалось, что публикации в журнале будут отражать специфику технологических, эксплуатационных и экологических свойств полимеров и критерии к ним, как материалов строительного назначения. В этом же номере была обзорная статья Абдрахмановой Л.А. и Низамова Р.К. «Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида». В ней отражалась ведущая роль поливинилхлорида (ПВХ) среди других «строительных полимеров» по ассортименту изделий и материалов и мировому объему их применения. Была дана классификация ПВХ-материалов и изделий строительного назначения, «классический» состав ПВХ-композиций, приведены основные строительнотехнические свойства жесткого (винипласт) и пластифицированного ПВХ (пластиката). Описаны специфические свойства ПВХ-материалов, обуславливающих широту их применения в строительстве. Было акцентировано внимание на роли наполнителей ПВХ в формировании технологических и эксплуатационных показателей, результатах первых попыток наномодификации ПВХ-композиций и технологии диффузионного поверхностного усиления этого полимера. Именно в этих трех направлениях ведутся основные исследования поливинилхлорид на кафедре технологии строительных материалов, изделий и конструкций КГАСУ. Преемниками школы проф.Воскресенского (КИСИ-КГАСУ) стала его ученица проф.Абдрахманова Л.А., ее «научный соратник» проф.Низамов Р.К. и их аспиранты, многие из которых ныне кандидаты наук.

Поливинилхлорид – не только уникальный по своей способности к различным способам физико-химической модификации полярный линейный

полимер, но и, благодаря этому, промышленный базовый полимер бесчисленного множества материалов: вязко-пластичных, пластично-эластичных, эластичных, вязкоупругих и твердых, из которых производятся многие сотни изделий различного назначения и, в первую очередь (по тоннажу), строительных. По способности к модификации ПВХ похож на густосетчатые эпоксидные полимеры (которые я люблю), получаемые отверждением эпоксидных олигомеров (смол). Однако, эпоксидные полимеры, превосходя ПВХ по широте технического применения, уступают ему стократно по объему применения, в том числе в строительстве. В этой фондообразующей отрасли народного хозяйства среди полимеров «правит бал» ПВХ.



Главный редактор Вадим Хозин

д.т.н., профессор,

Заслуженный деятель науки РФ и РТ,

заведующий кафедрой технологии

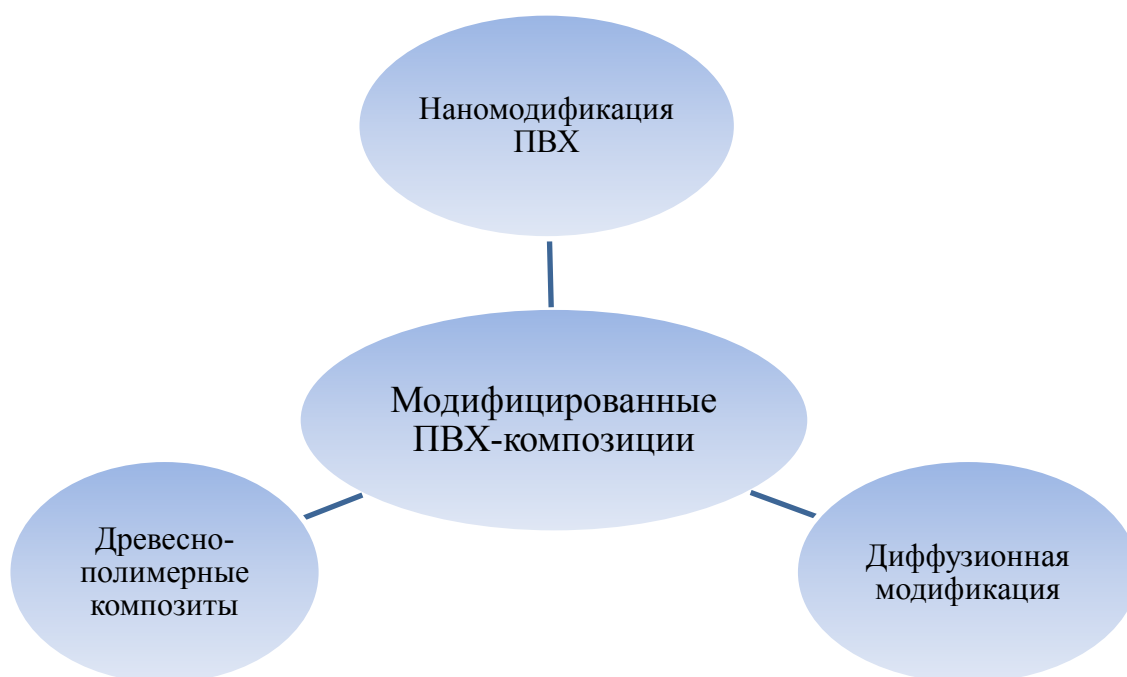
строительных материалов, изделий

и конструкций Казанского ГАСУ

ВВЕДЕНИЕ

Этот номер интернет-журнала по предложению главного редактора решено посвятить более широкому изложению и ознакомлению читателей с результатами исследований по модификации свойств поливинилхлорида (не устаем повторять!) – полимера номер один в строительстве. В мировом масштабе 46% используемых в строительстве полимеров составляет ПВХ, из них более 50% приходится на профильно-погонажные изделия, где большой объем занимают оконные, дверные и фасадные профили. Альтернативных ему других полимерных материалов строительного назначения пока нет. Если появятся более совершенные полимеры и полимерные материалы, то есть уверенность, что они точно также, как это произошло с ПВХ много лет назад, пробьются на рынок. Но реальность такова, что в настоящее время нет другого полимера, который можно было бы подвергать такому разнообразию способов модифицирования, как ПВХ, и поэтому получению огромного числа самых разнообразных материалов с широким диапазоном эксплуатационных свойств.

Используемые нами способы модификации ПВХ разнообразны, однако преследуют одну цель – создать высокотехнологичные композиции (что непросто, учитывая специфику переработки этого полимера), обеспечивающие получение материала и изделия из него с заданным комплексом эксплуатационно-технических свойств. Ниже представлены основные направления наших исследований в области модификации ПВХ.



Древесно-полимерные композиты и наномодифицированный ПВХ получены в результате объемной модификации ПВХ, направленной на изменение его микро- или макроструктуры. Диффузионная же модификация реакционноспособными мономерами и олигомерами реализуется путем поверхностной пропитки готовых изделий, приводящей к получению градиентных структур в объеме готовых изделий.

Создание древесно-полимерных композитов и нанокомпозитов на основе ПВХ являются результатом развития научного направления по разработке эффективных полимерных строительных материалов на основе поливинилхлорида, а именно по созданию физико-химических основ комплексного модифицирования мягких и жестких ПВХ-композиций полифункциональными дисперсными наполнителями.

Одно из новых направлений исследований по модификации ПВХ – получение, структура и свойства градиентных полимерных композитов – открывает интересные возможности поверхностного усиления готовых изделий из полимеров путем их диффузионной пропитки реакционноспособными олигомерами с последующим отверждением. Эти исследования развиваются на основе теоретических закономерностей получения полимер-полимерных систем путем совмещения полимера, в данном случае линейного ПВХ, с жидкими реакционноспособными олигомерами.

Экспериментальные результаты, обобщенные в этом обзоре и представленные в трех главах, в значительной мере изложены в кандидатских диссертациях Бурнашева А.И., Ашрапова А.Х. и Исламова А.М., выполненных за последние пять лет под нашим руководством на кафедре технологии строительных материалов, изделий и конструкций Казанского государственного архитектурно-строительного университета:

1. Бурнашев А.И. Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе наномодифицированной древесной муки;
2. Ашрапов А.Х. Полимерные нанокомпозиты строительного назначения на основе поливинилхлорида;
3. Исламов А.М. Модификация поливинилхлоридных строительных композитов добавками полиизоцианата.

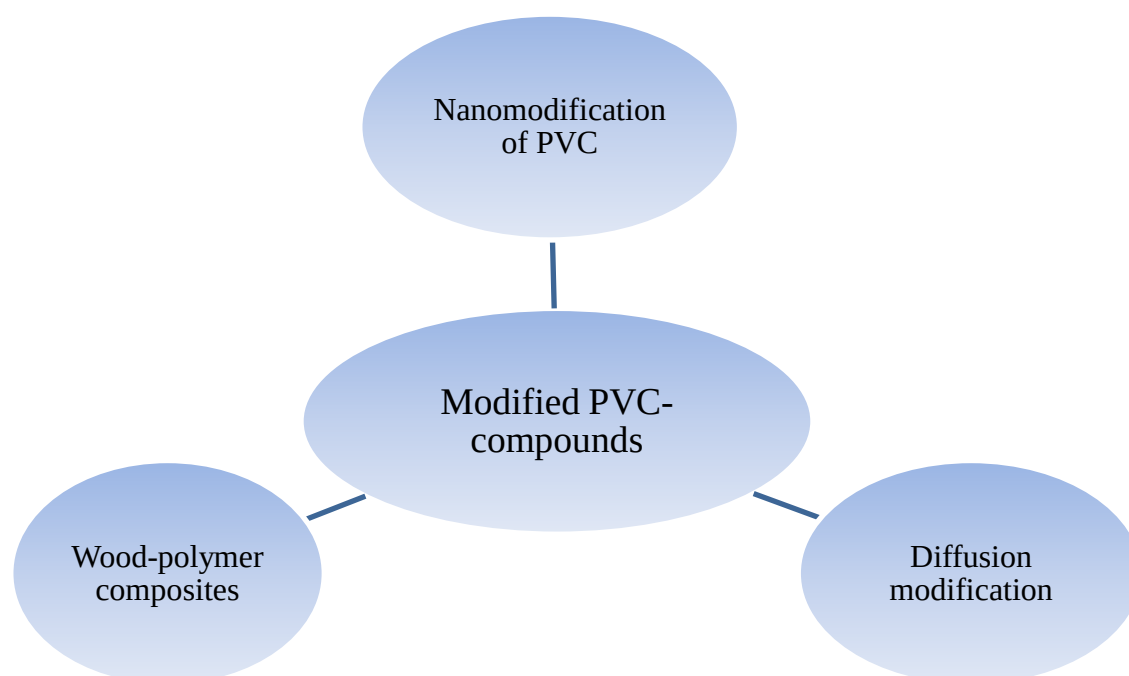
Мы ставили перед собой задачу сделать каждую главу относительно самостоятельной. Надеемся, это позволит обсудить научные и прикладные проблемы по развитию наших исследований в области модификации ПВХ. Будем признательны за все отзывы и замечания читателей и готовы к сотрудничеству.

С уважением, Низамов Р.К.,
Абдрахманова Л.А.

INTRODUCTION

On the suggestion of the chief editor this number of the online magazine is dedicated to a wider presentation of the results of studies on the modification of the properties of PVC (we are tirelessly repeating) - polymer number one in construction. On a worldwide scale, 46% of the polymers used in the construction industry is PVC, and more than 50% of that is accounted for the shaped and linear articles, where a large amount of items is accounted by windows, doors and facade profiles. There is no yet alternative to PVC among the other polymer materials for application in construction. If there are more advanced polymers and polymer materials, they certainly will reach out to the market as it happened to PVC many years ago. But the reality is that there is no other polymer which we could subject to a wide variety of ways of modification as in the case of PVC, obtaining a vast number of different materials with a wide range of service properties.

We use diverse methods of PVC modification, but we always pursue the same goal - to create a high-tech composition (that is not easy, because of the specificity of the polymer processing) which would allow us to obtain the material and products with a certain set of operational and service properties. There are our main directions in the area of researches dedicated to the PVC modification represented below.



Wood-polymer composites and modified PVC are obtained as a result of the volume modification of PVC focused on changing its micro or macrostructures. Diffusion modification by means of the reactive monomers and oligomers is realized

by surface impregnation of ready items, resulting in forming of gradient structures in a volume of the items.

Creating a wood-polymer composites and PVC-based nanocomposites is the result of the development of scientific studies focused on designing of the effective polymer building materials based on polyvinyl chloride, and more specifically the creation of physical and chemical bases of complex modifying for the soft and rigid PVC compounds by means of multifunctional disperse fillers.

One of the new directions in the research on PVC modification is studying of the structure and properties of gradient polymer composites and their design. It offers interesting possibilities in surface enhancement of ready polymer items by means of diffusion impregnation with reactive oligomers and curing. These studies are developed on the basis of theoretical patterns for polymer-polymer systems by combining the polymer (in this case, linear PVC) with liquid reactive oligomers.

The experimental data are summarized in this review and presented in three chapters. To a large extent these data have been developed in the master's theses by Burnashev A. I., Ashrapov A. H. and Islamov A. M. which have been written over the past five years under our supervision at the department of technology of building materials, products and structures of Kazan State University of Architecture and Engineering:

1. Burnashev A.I. The highly-filled construction materials based on polyvinyl chloride and nanomodified wood flour;
2. Ashrapov A.H. The constructional polymer nanocomposites based on PVC;
3. Islamov A.M. Modification of PVC-based construction materials by means of polyisocyanate.

We set out to make each chapter relatively independent. We hope it allow to discuss the problems of science and application in relation with our researches focused on PVC modification. We will be grateful for all the feedback and comments of readers and willing to cooperate.

Yours truly, Nizamov R.K.,
Abdrakhmanova L.A.

ЧАСТЬ 1. ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСНОЙ МУКИ **(к.т.н.Бурнашев А.И.)**

После защиты проф.Низамовым Р.К. докторской диссертации «Поливинилхлоридные композиции строительного назначения с полифункциональными наполнителями» в рамках развития научного направления по созданию физико-химических основ модификации ПВХ-материалов наполнителями различной природы с прогнозируемым полифункциональным действием получило развитие и признание одно из перспективнейших направлений [1] в области полимерных композиционных материалов – высоконаполненные древесно-полимерные композиты на основе ПВХ. Древесно-полимерный композит (ДПК) – это материал, состоящий из термопластичного полимера, специально подготовленных частиц органического наполнителя и комплекса химических добавок (модификаторов), улучшающих потребительские и технологические свойства исходной смеси и готовой продукции [2].

ДПК нельзя считать недавним изобретением, в мировой практике широко распространены древесностружечные и древесноволокнистые плиты (ДСП, ДВП, МДФ и ОСП) на основе древесных наполнителей (стружек, опилок или древесного волокна) и термореактивных фенол- и карбамидоформальдегидных смол.

Однако, в последнее время проблемы экологической безопасности, как производства плитных материалов, так и эксплуатации изделий на их основе, стали более значимы для мирового сообщества, чем их экономические и технологические преимущества. Значительное число предложенных технических решений по снижению токсичности ДСП и МДФ реализуется за счет введения в термореактивные связующие различных добавок или изоляции массива изделий шпоном, лаком, краской и другими покрытиями, которые, к сожалению, не решают главную задачу экологической чистоты продукции.

Одним из альтернативных решений этой проблемы стало создание композиционных материалов на основе экологически чистых продуктов, где в качестве полимерного связующего используются термопласты.

В табл.1.1 даются сравнительные характеристики изделий на основе натурального дерева, ДСП, МДФ и ДПК на основе ПВХ и ПЭ.

ДПК – это экологически чистые материалы, что позволяет рекомендовать их, прежде всего, для помещений с повышенными санитарно-гигиеническими требованиями. Они представляют определенный интерес при решении сложных архитектурных и дизайнерских задач.

ДПК на основе термопластов способны к повторному термическому формованию, то есть повторному использованию.

Изделия из ДПК, в частности, профили имеют гладкие поверхности и однородную структуру по всему сечению, в них отсутствуют дефекты, присущие аналогичным строительным изделиям из древесины (сучки, косослой, гниль). Изделия хорошо удерживают гвозди и шурупы, допускают обработку инструментом (сверление, пиление и др. [3]), окрашиваются в массу, могут подвергаться лакокрасочной отделке обычными красками и эмалями или облицовываться синтетическими пленками или натуральным шпоном.

ДПК могут эффективно комбинироваться с металлическими или другими профилями, уголками или таврами для создания очень прочных и жестких конструкций [4].

Таблица 1.1

Показатели физико-механических и эксплуатационных свойств натуральной древесины, ДСП, МДФ и ДПК [2, 5]

Показатель	Натуральное дерево		ДСП	МДФ	ДПК на основе	
	вдоль волокна	поперек волокна			ПЭНД	ПВХ
Способ получения	природное		прессование		прессование, экструзия	
Плотность, кг/м³	450-850*		550-800	750-950	800-1100	1000-1200
Предел прочности, МПа: при изгибе при растяжении	50-100	1,5-2	13,5-20	25-40	15-20	25-45
	70-120	3-11	0,3-0,35	0,4-0,5	4-7	8-10
Удельное сопротивление выдергиванию шурупов, Н/мм	90-130	45-80	150-200	60-200	150-200	200-250
Разбухание по толщине за 24 часа, %	0,1-0,3	6-12	22-33	20-30	до 5	1-2
Водопоглощение за 24 часа, %	35-60		15-30	-	до 12	1-8
Коэффициент теплопроводности, Вт/мК	0,35	0,17	0,15	-	0,11-0,13	
Биостойкость	разрушаются анаэробными бактериями, грибом, жуками-древоточцами, термитами				стойки к биоразрушению	
Способность к рециклингу	не перерабатываются вторично				перерабатываются вторично	

* - показатели для древесины приведены при влажности 12%.

Основные наиболее характерные области применения изделий, промышленно изготавливаемых из ДПК, следующие:

а) строительные элементы (стенные панели, половые доски и настилы, оконные и дверные профили, элементы кровли и др.) – 84%;

б) конструкционные элементы (морские сваи, пирсы, перила, переборки, опалубка для бетонных работ, противозумовые барьеры) – 7%;

в) продукты промышленного и потребительского использования (мебель, садовые конструкции, поддоны, тара, спортивные и детские площадки, парковые скамьи, емкости для мусора и т.д.) – 9% [1, 6-8].

Переработка древесно-полимерной смеси в готовый материал может осуществляться прессованием, литьем под давлением, ротационным литьем или экструзией. Основным способом переработки термопластичных ДПК является экструзия. Для переработки древесно-полимерных композитов применяются одношнековые или двухшнековые экструдеры. Но для переработки высоконаполненных композиций с содержанием органического наполнителя более 50% одношнековые экструдеры непригодны из-за недостаточного сдвигового воздействия на материал.

Технология экструзии ДПК может быть одностадийной или многостадийной. Авторами идеи одностадийной экструзии ДПК являются специалисты итальянской компании «ICMA San Giorgio», предложившие использовать двухшнековый экструдер с сонаправленно вращающимися шнеками с прямой загрузкой исходных компонентов. Разделив зоны пластикации полимера и смешения компонентов путем боковой загрузки древесной муки в зону экструдера, где полимер находится в расплавленном состоянии, специалистам удалось значительно уменьшить время пребывания древесной муки и полимера в горячем экструдере, что способствует улучшению качества получаемых материалов. Также этот метод позволяет значительно снизить расходы электроэнергии, трудозатраты и увеличить срок эксплуатации оборудования.

Промышленное производство изделий из ДПК налажено во многих странах мира. В 2010г. было произведено около 3,2 млн.т ДПК (рис.1.1).

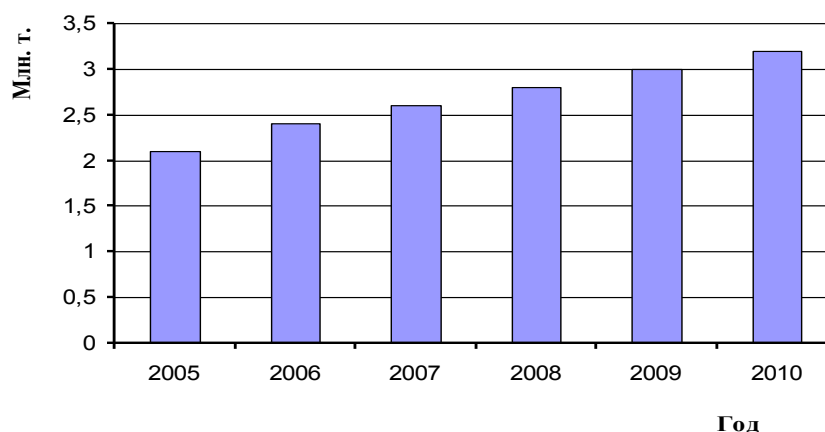


Рис.1.1. Рост потребления ДПК в мире [9]

Но даже сейчас мировой рынок ДПК находится в стадии роста, и ежегодное увеличение потребления составляет порядка 15%. Ни один рынок ДПК в мире (США, Китай, Европа и т.д.) пока не приблизился к стадии насыщения.

Лидером мирового производства являются США (около 80%). Самая большая доля выпуска ДПК принадлежит декингу (террасные доски). В этом сегменте уже выделились крупные компании, которые производят более половины всей выпускаемой продукции. Параллельно растет и производство оконных и дверных профилей, кровельных и напольных материалов, автомобильных деталей и т.д. Благоприятную среду для этого создает политика, направленная на поддержку компаний, занимающихся переработкой отходов.

В качестве полимерной матрицы чаще всего используется полиэтилен низкого давления (ПЭНД). Производством ДПК на основе ПЭНД с содержанием древесной муки не менее 50% в США занимаются: «Epoch/Evergrain», «Lakeshore», «Monarch», «Premier», «SmartDeck», «EverGreen», «GeoDeck», «SmartDeck» и «Trex».

Доля ДПК материалов на основе полипропилена (ПП) на американском рынке относительно мала. Имеются только две признанные марки – «CorrectDeck» и «CrossTimbers».

Наиболее известными американскими производителями ДПК на основе ПВХ являются:

- «Andersen Windows», запустившие первые композитные профили «FibreX», состоящие из смеси древесной муки и ПВХ в примерном соотношении 40/60;
- «CertainTeed», производящие настил «Boardwalk», состоящий из ПВХ и 35-45% древесной муки;
- «Comptrusion Corp.», использующие лицензированный материал «Strandex» для производства оконных и дверных профилей, в состав которого входит 40-50% древесной муки [4, 9].

Также можно упомянуть следующие изделия на основе ПВХ, производимые в США: «Millenium» (Wood Composites Technologies), «AmeriDeck» (American Composite Building Products), «Procell» (Procell Decking System), «Deck Lok» (Royal Crown), «Forever-Wood» (Forever Wood) и «VEKAdeck» (VEKA).

Европейский рынок ДПК можно характеризовать как зарождающийся: в 2000 году производством ДПК занимались всего 7 компаний, в 2005 – 12, а в 2009, по оценкам агентства «Applied Market Information», их насчитывалось уже порядка 25, с общим объемом производства более 600 тыс.т [1].

Рост европейского рынка производства ДПК представлен на рис.1.2.

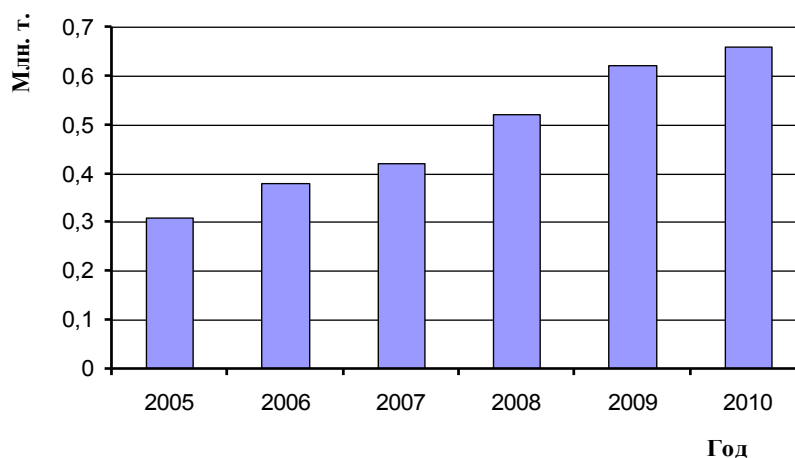


Рис.1.2. Рост потребления ДПК в Европе [9]

Практическое отсутствие европейского рынка половых настилов сильно сдерживает рост промышленности ДПК в Европе. Основная сфера применения ДПК в Европе – автомобильная промышленность (внутренние панели), а также мебель и строительство (оконные и дверные профили). Структура европейского рынка потребления ДПК в 2009-2010гг. по отраслям представлена на рис.1.3.

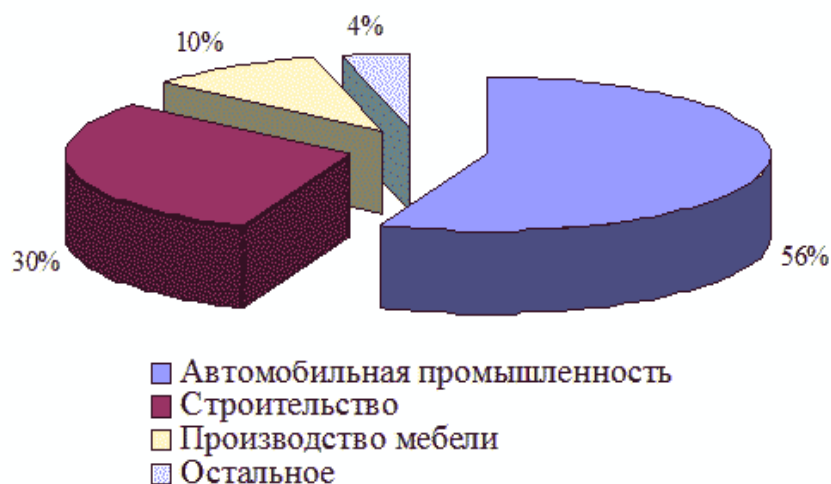


Рис.1.3. Структура европейского рынка по отраслям [9]

В опубликованном в 2008 году организацией CORONET («Thermoplastic Composites Infrastructure Cooperation Network») отчете о различных направлениях мировых исследований в области термопластичных композитов Европа обозначена как регион с самым высоким уровнем активности научных работ в области ДПК. Эти исследования получают правительственную поддержку в большинстве стран – даже там, где дефицит древесины не является

самой насущной проблемой [4]. Наибольшее развитие рынка ДПК в Европе наблюдается в Германии и Великобритании. Объемы производства ДПК по странам Европы представлены на рис.1.4.

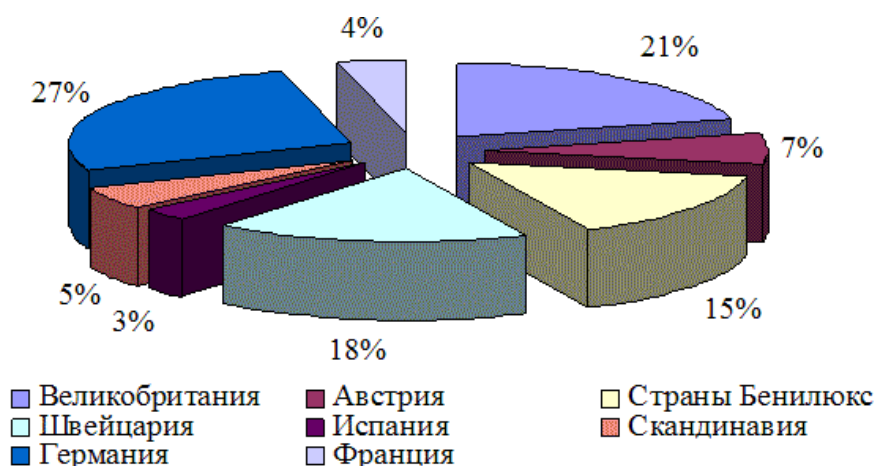


Рис.1.4. Структура европейского рынка по странам [9]

Среди европейских производителей ДПК, использующих в качестве полимерной матрицы ПЭ, можно отметить компании «Isma San Giorgio» (Италия), «Polima» (Швеция), «Tech-Wood» (Великобритания), работающих на ПП «Kosche Profilummantelung GmbH» (Австрия), «Bausano Group» (Италия) и «Tech-Wood Nederland B.V.» (Голландия), и использующих ПВХ «Reifenhauser» (Германия) и «Silvadec» (Франция).

На данный момент количество производителей и потребителей ДПК в России невысоко, а уровень конкуренции низкий [7].

Наиболее известными производителями композитов на основе ПП в нашей стране занимаются следующие компании: ООО «СТД Люкс», г.Москва (подоконные доски), ООО «Караон», г.Дзержинск (декинг, доска и вагонка), ООО «ЛигнаТэк», г.Бийск (декинг и плинтусы), ЗАО «Техно-Полимер», г.Тольятти (листы для автопрома) и ООО "МА РиМ", г.Клин (декинг) [7, 10-11].

Среди производителей ДПК на основе ПВХ следует отметить ЗАО «Биохимпласт», г.Дзержинск (подоконные доски), ООО «В+2», Марий Эл (террасные доски) и ОАО «Каустик», г.Стерлитамак (гранулят).

Предполагается, что широкое применение в России древесно-полимерные композиты найдут в строительстве и в производстве мебели, в том числе и уличной. Данный материал более стоек к атмосферным воздействиям внешней среды, низким температурам, более долговечен по сравнению с древесиной и ДСП, что очень важно в условиях сурового климата большей части России.

Анализ литературных данных и патентный поиск [1, 12-41] показали, что в качестве термопластического полимерного связующего используют полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, сополимеры этилена с пропиленом и другими олефинами, полистирол и сополимеры стирола, полиметилметакрилат, полиамиды, их смеси или сплавы в виде порошка с температурой переработки не выше температуры термоокислительной деструкции древесно-растительного наполнителя (около 200 °С).

Однако в мировой практике применяются три группы термопластичных полимеров: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) и поливинилхлорид (ПВХ). Из них по объемам применения полиэтилен занимает 70% (в США до 83%), а поливинилхлорид и полипропилен – примерно по 15% [1, 11, 12].

Незначительный процент применения ПВХ объясняется сложностью его переработки и совмещения с древесно-растительным наполнителем. Хотя, по сравнению с ПЭ и ПП, применение ПВХ в производстве ДПК имеет ряд преимуществ.

Поливинилхлорид является одним из самых многотоннажных термопластов, превосходящий все другие по разнообразию возможностей переработки (экструдирование, прессование, каландрирование, литье под давлением, получение из паст и вакуум-формование из листов и пленок) и количеству выпускаемых продуктов (более 3 500 изделий). Никакой другой пластик не может сравниться с ним по оптимальному соотношению его стоимости и эксплуатационных свойств (прочность при изгибе ПВХ образцов в 1,5-2 раза выше, модуль упругости при изгибе в 2-2,5 раза выше, чем для ПП и ПЭ). В мировом масштабе 49% используемых в строительстве полимеров составляет ПВХ.

Первые попытки исследователей получить композиты на основе жесткого ПВХ и высоких концентраций органического наполнителя были предприняты еще в 70-е годы XX века. Например, была разработана композиция [23] на основе ПВХ, стеариновой кислоты, бутилстеарата и древесной муки (70 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ). Патент США [27] описывает композитный материал, состоящий из 60 масс.% ПВХ и 30 масс.% древесной муки. В патенте США [28] предложена композиция на основе ПВХ и целлюлозного волокна, количество органического наполнителя варьировалось от 16 до 30 масс.%.

Проведенные исследования [23-25] показали, что органический наполнитель с трудом распределяется в жесткой, не содержащей пластификатор, ПВХ-матрице. Таким материалам посвящено много работ. Но они характеризуются невысоким содержанием органического наполнителя и низкими эксплуатационными, в первую очередь, механическими показателями.

Перспективным и привлекательным оказалось производство ПВХ-окон. Древесно-полимерные композиты использовались в оконных рамах, успешно

заменяя древесину и давая уменьшение массы [29]. В результате произошел существенный рост применения композитов на основе ПВХ и древесного наполнителя, так как достижения в области переработки полимеров позволили внедрить их в промышленность по производству профильно-погонажных изделий для жилого сектора, особенно в США [1].

В нашей стране вопросами создания древесно-полимерных композитов на основе ПВХ занимались многие ученые, институты и организации с 80-х годов прошлого века, были получены определенные теоретические и практические результаты.

Исследованиям закономерностей наполнения пластифицированных ПВХ-композиций древесной мукой и целлюлозой была посвящена работа Гузеева с соавторами [31]. Были разработаны композиции с достаточно высоким содержанием наполнителя (до 100 масс.ч.), но они отличались низкими прочностными показателями и водостойкостью. Но при введении древесных наполнителей в состав ПВХ-композиций в разумных пределах снижалась полимероемкость материала и наблюдалось повышение ряда показателей, таких как перерабатываемость, термостабильность и морозостойкость. Было установлено, что при влажности древесного наполнителя более 5% при течении расплава наполненного полимера наблюдается нарушение сплошности потока, а ПВХ-образцы имеют ярко выраженные дефекты в виде пор и раковин.

Оценка эффективности применения лигноцеллюлозного волокна для физического модифицирования термопластичных связующих и свойства получаемых экструзионным методом лигноцеллюлозных пластиков рассмотрены в работе [32]. В качестве органического наполнителя использовали древесное волокно (2-20 мм), в качестве полимерного связующего ПВХ. В результате установлено, что при введении 20% волокна повышается прочность на 15-20%, а водопоглощение уменьшается на 30%. Снижение вязкости расплавов авторы связывают с направленной ориентацией частиц наполнителя и возрастанием вследствие этого их подвижности в расплаве, а также облегчением перемещения частиц в направлении действия напряжения сдвига.

Свойства ПВХ-композиций на основе органических наполнителей, в частности, лигнинов, были широко изучены в работах Низамова Р.К. с соавторами [33-35]. Была показана эффективность наполнения ПВХ-композиций основными типами технических лигнинов (гидролизным и сульфатным), которые являются тонкодисперсными отходами органической природы. Отмечается положительное влияние этого природного полимера на термостабильность, вязкость расплава и ряд других эксплуатационно-технологических свойств.

Эффективность использования исходных и модифицированных ПЭВД методом упругодеформационного диспергирования древесных опилок,

древесной муки марки 180, отхода мебельного производства фанерного комбината, технических лигнинов, пробковой муки и отхода целлюлозно-бумажной промышленности СКОПа в пластифицированных и жестких ПВХ-композициях была рассмотрена в работе [36]. В результате проведенных исследований автор отмечает значительное повышение показателя текучести расплава в пластифицированных композициях при использовании гидролизного лигнина и модифицированных ПЭВД древесных опилок (до 50 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ) с 1,4 г/10 мин до 8,8 г/10 мин и термостабильности при использовании пробковой муки (с 14 до 48 мин). Исследования показали, что при модификации древесных опилок гидрофобизирующим компонентом (ПЭВД) достигается улучшение комплекса свойств наполненных жестких ПВХ-композиций. При этом повышаются прочность при растяжении, ПТР, термостабильность и уменьшается водопоглощение.

Обычно ДПК производятся на основе одной полимерной матрицы, однако имеются разработки и на основе смесей термопластов. Например, изучена композиция [38] на основе древесного наполнителя, связующего агента и смесей термопластов – ПЭВД+ПП, ПЭВД+ПВХ и ПП+ПВХ. Композиция включала 58 масс.% древесной муки, 20-40 масс.% полимера, 2 масс.% стеарата цинка и 1 масс.% воска. В результате проведенных исследований было выявлено значительное повышение хрупкости и степени кристалличности получаемых материалов, а также ухудшение сопротивления фотодеструкции. Определенные трудности вызвала технология смешения и введение древесной муки в полимерные матрицы, а также подбор температуры переработки получаемых композиций (для ПЭВД и ПП – 130-160 °С, а для ПВХ – 160-170 °С).

В составе ДПК могут использоваться и вторичные полимеры. В 2008-2010 годах объем использования вторичных полимеров в ДПК составил порядка 35% от общего количества примененных полимерных матриц [42].

Предложены композиции [43] на основе вторичных ПП, ПЭВД и ПВХ и древесного волокна или опилок (до 45 масс.%). Авторы делают выводы, что использование древесного волокна по сравнению с древесными опилками позволяет значительно повысить прочностные свойства получаемых композитов.

В патентах США [44, 45] описываются экструдруемые композиции на основе древесных опилок (34-44 масс.%) и частиц измельченного вторичного ПВХ (55-65 масс.%).

Органические наполнители в виде продуктов переработки лесохимического производства, деревообрабатывающей и мебельной промышленности представляют собой постоянно возобновляемый природный комплекс органических соединений, имеют практически неограниченную

сырьевую базу и являются перспективными наполнителями для термопластичных полимеров.

В производстве ДПК на основе термопластов в качестве органического наполнителя также могут быть использованы, как древесная мука, так и опилки, стружка любых пород древесины, кора, пробка, скорлупа орехов, шелуха риса, измельченные стебли сахарного тростника, камыша, льна, хлопка, измельченные отходы производства бумаги, а также смеси перечисленных материалов [1].

Наиболее распространенным органическим наполнителем в композициях все же является древесная мука, представляющая собой тонкоизмельченную и сложную по химическому составу и неоднородную по физическим параметрам капиллярно-пористую анизотропную волокнистую древесину [1, 46]. Выбор древесной муки в качестве наполнителя объясняется низкой стоимостью, общедоступностью, легкостью помола, большими запасами, высокой дисперсностью и нетоксичностью.

Широкомасштабное применение древесной муки в термопластах началось лишь в последние десятилетия, и большая часть роста связана именно с быстрым увеличением объемов производства ДПК.

Свойства получаемых древесно-полимерных композитов в значительной степени зависят от следующих характеристик органического наполнителя:

- породы древесины, ее макро- и микроструктуры и влажности;
- размера и формы частиц.

Химический состав древесины основных лиственных и хвойных пород, применяемой в ДПК, приведен в табл.1.2 [47]. В среднем можно принять, что в древесине хвойных пород содержится 48-50% целлюлозы, 28-30% лигнина, 23-26% гемицеллюлоз (7-10% пентозанов и около 16% гексозанов); в то же время древесина лиственных пород содержит 40-43% целлюлозы, 19-23% лигнина, 26-35% гемицеллюлоз (23-30% пентозанов и 3-8% гексозанов).

Микроструктура древесины хвойных и лиственных пород также имеет существенные различия. Древесная мука хвойных пород отличается сравнительной простотой и правильностью строения. Древесина лиственных пород построена более сложно и состоит из большего числа разных элементов. Проводящие полости занимают до 76% общего объема. Длина проводящих полостей варьируется от 0,7 до 1,6 мм, а наружный диаметр от 20 до 50 мкм [48].

Большое значение имеет размер и форма древесного наполнителя. Наиболее часто используется древесная мука (дисперсность 0,01-1 мм), и опилки (1-8 мм), реже – стружка (2-10 мм). Увеличение размера частиц древесного наполнителя обычно приводит к росту модуля упругости при изгибе, уменьшению технологической усадки, однако, при этом повышается шероховатость изделий, неоднородность их свойств и уменьшается насыпная плотность, что снижает производительность перерабатывающего оборудования.

По сравнению с дисперсной древесной мукой, основная сложность при использовании волокнистого органического наполнителя проявляется в его склонности к спутыванию и образованию агломератов волокон при переработке, что препятствует полному диспергированию волокон в полимерную матрицу.

Таблица 1.2

Основные компоненты древесины

Порода древесины		Содержание компонента, %			
		целлюлоза	гемицеллюлоза		лигнин
			пентозаны	гексозаны	
Хвойные	Сосна обыкновенная	50	10,2	9,3	28,2
	Ель обыкновенная	50	10,1	9,8	29
	Пихта	48	5,3	15,8	29,9
	Кедр	50	7,6	10,8	30,1
Лиственные	Дуб	43	30,8	-	22,8
	Береза	42	32,9	-	21,2
	Клен	41,5	23,1	7,7	20,1

Важен и показатель влажности наполнителя. Древесный наполнитель имеет обычно влажность порядка 5-8% и перед его применением влагу необходимо удалить, так как при переработке вода, ведет себя как вспенивающий агент [47, 49]. При производстве ДПК влага удаляется в процессе предварительной сушки или же при использовании смесителя или экструдера с возможностью осушения композиции. После сушки древесная мука способна быстро поглощать влагу, поэтому ее необходимо хранить в герметичных емкостях.

ПВХ, обладая значительными возможностями для модификации, широкой номенклатурой получаемых изделий, негорючестью и значительными эксплуатационными и технологическими показателями, неоднократно превышающими аналогичные показатели ПЭ и ПП, является перспективным для использования в ДПК. Однако работ, посвященных разработке древесно-полимерных композиций на основе ПВХ, несравнимо мало по сравнению с ДПК на основе полиолефинов, что обусловлено его низкой стойкостью к энергетическим воздействиям и высокой вязкостью расплавов при переработке. Дело в том, что температура перехода ПВХ в вязкотекучее состояние при переработке (~170-180 °С) близка к температуре его терморазложения.

Древесный наполнитель также деструктирует при высоких температурах (первая стадия идет при 200-280 °С с выделением экстрактивных веществ и гемицеллюлозы, а при температуре 280-300 °С происходит деструкция лигнина). Причем, было показано в работе [50], что деградация древесного наполнителя в ПВХ-композиции генерирует органические кислоты с рН около 5-6, которые также инициируют выделение HCl из ПВХ. Вследствие этого, обязательным составляющим в составе многокомпонентных ПВХ-композиций, в частности, и в древеснонаполненных, является эффективный термостабилизатор.

Хотя, в целом, следует отметить, что термопластичные композиции с органическими наполнителями по сравнению с композициями, содержащими минеральные, намного легче перерабатываются, гораздо меньше изнашивают технологическое оборудование, отличаются относительно низкой плотностью и ценными, а в некоторых случаях уникальными свойствами. Но введение органического наполнителя приводит и к повышению вязкости расплавов при переработке (притом, что вязкость расплавов ПВХ и так достаточно высока по сравнению с полиолефинами).

Таким образом, задача повышения термостабильности и снижение вязкости их расплавов при разработке наполненных ПВХ-композиций, особенно непластифицированных, для древеснонаполненных становится еще более актуальной.

В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по влиянию параметров древесного наполнителя (дисперсности, породы древесины и ее влажности) на степень наполнения и эффективность применения в ПВХ-композициях, а ведь разработка высоконаполненных ПВХ-материалов с содержанием органического наполнителя более 50 масс.% представляет особый интерес, так как дает возможность значительно снизить их полимероемкость и существенно уменьшить стоимость получаемых ДПК. Это направление использования наполнителей с каждым годом приобретает все большее значение, что связано с удорожанием нефти и газа – основного сырья для полимерной промышленности.

При решении задачи создания высоконаполненных композиций на основе ПВХ необходимо учитывать ограничения, которые накладывают предполагаемые способы переработки данных композиционных материалов в изделия (экструзия и литье под давлением). Разрабатываемые композиции при температурах переработки (до 200 °С) должны иметь текучесть, сопоставимую с аналогичными показателями для композиций промышленных ПВХ-материалов. По своим эксплуатационным характеристикам разрабатываемые композиционные материалы не должны уступать широко используемым ДСП, ДВП и МДФ [2].

Анализ данных, касающихся экспериментальных и теоретических исследований, посвященных получению высоконаполненных ПВХ-композиций, показал, что в общем случае необходимо выполнение трех условий [51]:

1. Обеспечение высокой текучести расплава для реализации процессов самоорганизации и самоуплотнения структуры при омоноличивании материала в процессе охлаждения. Течение высоконаполненных ПВХ-композиций происходит в ограниченном диапазоне между пределом текучести и критическим напряжением, при котором наблюдается срыв потока. При увеличении количества наполнителя предел текучести возрастает, что выдвигает особые условия к технологии переработки полимерной композиции, обуславливает повышение температуры переработки. Однако при этом уменьшается время термомеханического воздействия на наполненную композицию, что, в свою очередь, затрудняет диспергирование и равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице;

2. Обеспечение условий для формирования плотноупакованной структуры путем оптимального распределения в объеме получаемого композита частиц наполнителя в зависимости от их формы и размера. Для обеспечения однородности материала желательно создание условий для разрушения агломератов на индивидуальные частицы, которые, в свою очередь, должны быть равномерно распределены в расплаве;

3. Обеспечение достаточной интенсивности взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей [22]. Это один из определяющих факторов при создании ДПК.

Основным способом увеличения степени взаимодействия между органическим наполнителем и ПВХ (как и в случае применения и других термопластов) при разработке высоконаполненных композиций является использование в составе древесно-полимерных композитов связующих агентов.

Связующий агент – это соединение, роль которого – образование прочных связей на границе раздела «полимерная матрица-органический наполнитель».

Для древесно-полимерных композитов на основе ПЭ или ПП проблема получения высоконаполненных композиций связана с плохим смачиванием гидрофильных органических наполнителей неполярными гидрофобными полимерами [52-55]. При использовании соответствующего связующего агента гидрофильная поверхность древесного волокна становится гидрофобной, подобно полимерной матрице, в результате поверхностная энергия наполнителя приближается к значению расплавленного полимера, в результате чего адгезия становится выше [76]. Показано, что эффективный для древесно-полимерных композитов на основе ПЭ или ПП связующий агент должен обладать двумя функциональными свойствами: способностью образовывать переплетения или сегментальную кристаллизацию с полимерной матрицей, и способностью к

достаточно сильным взаимодействиям с древесным наполнителем через ковалентные, ионные или водородные связи.

Теоретическим обоснованием необходимости переплетения полимерных цепей, как связующего агента, так и наполняемой полимерной матрицы, является сравнение работы разрушения, необходимой для разрушения связей на межфазной границе между полимером и наполнителем. Связи, основанные только на слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействиях, имеют энергию разрушения приблизительно до $0,1 \text{ Дж/м}^2$. Для ковалентных химических связей между связанными поверхностями энергия разрушения равна примерно 1 Дж/м^2 , что также является недопустимым для создания прочных материалов. Для высокомолекулярных перепутанных между собой полимеров экспериментальные значения энергии разрушения составляют порядка $100\text{--}1000 \text{ Дж/м}^2$ [57].

Для неполярных полимеров, таких как ПЭ и ПП, в производстве древесно-полимерных композитов в качестве связующих агентов широко используются полиолефины, функционализированные малеиновым или фталевым ангидридами [22].

Однако, при попытке использования вышеуказанных связующих агентов в древесно-полимерных композициях на основе ПВХ было выяснено, что связующие агенты, эффективные в композициях с неполярными ПЭ или ПП, не всегда дают положительный результат, а иногда даже приводят к снижению показателей по сравнению с исходным полимером.

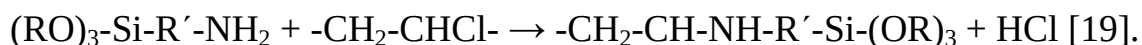
В качестве связующих агентов в древесно-полимерных композициях на основе ПВХ рядом авторов рассматривались изоцианаты [28], хитин [58], стиролэтилен-бутилстирол [59], аminosиланы [60].

Эффективность применения изоцианатов в качестве связующего агента в древесно-полимерной композиции на основе пластифицированного ПВХ была рассмотрена в работе [28]. Использование в качестве связующих агентов в ПВХ-композициях природного полимерного хитина и его производного хитозана было предложено в работе [58]. Хитин является аналогом целлюлозы с одной ацетиламиногруппой, заменяющий гидроксильную группу в структуре гексозы. Дозировка связующего агента проводилась относительно массы древесной муки и составила $2,5\text{--}10 \text{ масс.}\%$ хитина и $0,5\text{--}2,5 \text{ масс.}\%$ хитозана. В результате проведенных исследований для экструдированных образцов при содержании древесной муки 75 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ было отмечено повышение прочности при изгибе при содержании $6,67\%$ хитина (с 35 ± 3 до $45\pm 2 \text{ МПа}$) и 5% хитозана (с 35 ± 3 до $47\pm 2 \text{ МПа}$). Однако, основным недостатком применения хитина и хитозана в качестве связующих агентов является невысокая степень наполнения.

Известен способ изготовления жестких ПВХ-композиций [59] на основе древесной муки с использованием в качестве связующего агента стиролэтилен-бутилстирола, который вводили до 5 масс.%. К основным недостаткам композиции можно отнести относительно невысокое содержание органического наполнителя (не более 30 масс.%) и увеличение горючести при введении органического связующего агента.

В работе [60] было предложено использовать аminosиланы, которые способны химически реагировать с одной стороны с органическим наполнителем, а с другой – с ПВХ, образуя, тем самым, химический мостик на поверхности раздела [56].

Количество силанов, как связующих агентов, обычно варьируется от 3 до 10 масс.%. Сшивка аminosиланов с ПВХ происходит по следующей формуле:



В ходе проведенных исследований было отмечено увеличение предела прочности образцов на разрыв с 29 до 38 МПа. Изучая свойства исходных композиций и полученных материалов, авторами было отмечено резкое увеличение константы основности древесной муки (как эмпирического донора электронов) с 0,16 до 0,96. Древесная мука, обработанная аminosиланами, имела более основные характеристики по сравнению с исходной. Было установлено, что за улучшение адгезии в случае использования аminosиланов в значительной мере отвечает кислотно-щелочное взаимодействие между древесным наполнителем и ПВХ.

Кислотно-щелочное воздействие, в котором одна фаза реагирует как донор электронов (основание), а другая – как акцептор электронов (кислота), осуществляемое путем электронно-протонного обмена между активными группами макромолекул связующего и поверхности наполнителя, является важной составляющей межфазной адгезии [61].

Так как ПВХ и древесина – полярные полимеры, представляется более эффективным использование механизма улучшения адгезии, основанного не на дисперсионном межфазном взаимодействии, а на кислотно-основных и донорно-акцепторных силах согласно теории Льюиса.

Чтобы определить вклад кислотно-щелочных взаимодействий на свойства композитов на основе ПВХ и древесных наполнителей, в работе [62] были определены кислотно-основные характеристики (константы кислотности и основности (КК и КО)) полимера и древесной муки. Было показано, что исходная древесная мука обладает сильным кислотным характером (КК=0,65, КО=0,16), что связано с электронно-акцепторным характером гидроксильных волокон (протонов ОН-групп целлюлозы). ПВХ также обладает ярко выраженным

кислотным (электронно-акцепторным) характером ($KK=1,4$, $KO=0,65$). В результате, когда кислотная полимерная матрица сочетается с кислотными древесными волокнами, на поверхности раздела «полимер-древесная мука» будут преобладать слабые силы Ван-дер-Ваальса [63].

В работе [64] был предложен механизм изменения кислотно-основных характеристик древесной муки. Авторами предлагалось высокоскоростное смешение древесной муки с неорганическими добавками с основными свойствами (кальцит, юарит, вермикулит или тальк) в течение до 1200 с при температуре до 220 °С и при скорости вращения ротора до 4500 об/мин. Это способствовало блокированию кислотных центров поверхности частиц наполнителя и усилению адгезии в системе полимер-наполнитель, в результате чего возрастали степень наполнения и прочностные показатели получаемых материалов.

Таким образом, эффективным фактором создания ПВХ-ДПК является необходимость модификации высокощелочными связующими агентами поверхности древесного наполнителя для изменения его кислотно-щелочных характеристик и обеспечения донорно-акцепторного (кислотно-основного) взаимодействия, осуществляемого путем электронно-протонного обмена между активными группами ПВХ и модифицированного органического наполнителя.

Нами в качестве высокощелочного связующего агента-модификатора предложен кремнезоль (КЗ), представляющий собой лиофильную коллоидную систему с наноразмерными частицами, как правило, сферической формы (рис.1.5).

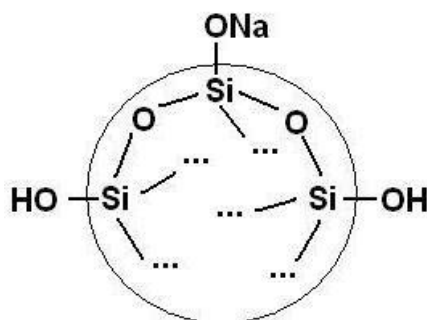
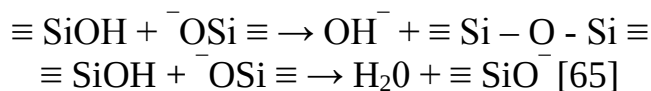


Рис.1.5. Структура кремнезоля

Поверхность ядра коллоидной частицы, состоящей из диоксида кремния SiO_2 , покрыта силанольными группами $SiOH$, диссоциация которых обуславливает возникновение двойного электрического слоя и отрицательного заряда частиц золя:



Уже при низкой степени образования циклических форм возможно сшивание циклов в параллельных плоскостях и появление объемных структур с последующим ростом вплоть до образования дисперсных частиц.

Стабильность коллоидной системы обычно обеспечивается содержанием в растворе гидроксида натрия, поэтому раствор имеет высокую щелочную реакцию ($\text{pH} \geq 10$). Стабилизация коллоидной системы путем добавления NaOH сохраняет отрицательные заряды на поверхности частиц и препятствует их агрегации.

В силу высокой щелочности кремнезоль предполагался эффективным связующим агентом.

Уменьшить кислотность древесной муки можно и за счет блокирования ее активных кислотных групп «барьерным» покрытием. Возможностью образования подобных «барьерных» покрытий на поверхности органических волокон в значительной степени обладают углеродные нанотрубки (УНТ) [66]. Помимо снижения кислотности наполнителя, использование УНТ может привести к увеличению адгезии за счет известного «упрочняющего» эффекта использования УНТ в полимерных композитах [67]. При введении их в термопластичные полимерные матрицы происходит определенная ориентация полимерных цепей, уменьшение числа возможных конформаций и снижение степени спутанности [68].

Интерес к УНТ, как к ультрадисперсным добавкам в ДПК, обусловлен их необычной структурой и способностью влиять на физико-химические свойства в широком диапазоне. Однако сегодня количество исследований, посвященных использованию УНТ в древеснонаполненных ПВХ-композициях, невелико, что связано с определенными сложностями их использования:

- необходимо достижение определенной прочности связи матрицы, наполнителя и УНТ. В случае, когда взаимодействие поверхности УНТ с молекулами полимера или наполнителя имеет лишь слабую Ван-дер-ваальсовую природу, нанотрубки практически свободно перемещаются по объему композита и слабо влияют на его механические свойства;

- УНТ склонны к образованию сростков и агрегированию, что затрудняет их однородное и потому равномерное распределение в объеме композита;

- морфология и свойства самих УНТ сильно отличаются в зависимости от способа их производства [69];

- для промышленного применения важно соотношение цена–качество, которое пока, особенно в первые годы, производства УНТ, было явно сдвинуто в сторону цены, и лишь сегодня постепенно наблюдается понижение себестоимости трубок;

- отсутствуют совершенные и корректные модели поведения УНТ в полимерах и, в том числе в ДПК, очень слабо пока изучены реологические свойства получаемых композитов [70].

Рассмотрены композиции [71, 72] на основе жесткого ПВХ, древесной муки (30-40 масс.%) и углеродных нанотрубок (0-10 масс.%). При введении углеродных трубок (5 масс.%) выявлено увеличение прочности на изгиб в 1,5 раза, а прочности на разрыв – в 1,3 раза по сравнению с образцами без наноразмерной добавки.

Помимо упрочняющего воздействия на ДПК, УНТ способны изменять дефектные зоны полимерной матрицы, ее морфологию и структуру межфазного объема, а также повышать теплопроводность и горючесть полимерных композиций [73], что также важно при оценке эксплуатационного комплекса свойств ДПК.

Исходя из вышеизложенного, в качестве возможных механизмов усиления межфазной адгезии между ПВХ и древесным наполнителем в работе был сделан акцент на снижение кислотных свойств наполнителя за счет использования в качестве связующих агентов:

- 1) кремнезоля, способного снизить кислотные свойства древесного наполнителя за счет своей высокой щелочности;
- 2) многослойных УНТ, способных образовывать барьерные защитные покрытия на поверхности органических волокон, блокируя, тем самым, активные кислотные группы.

На основании экспериментальных результатов испытаний ДПК на основе жесткого ПВХ и наноразмерных модификаторов определены оптимальные концентрации модификаторов в древесной муке: для кремнезоля (КЗ) – 0,35%, а для углеродных нанотрубок – 0,008% (табл.1.3). Наиболее высокие показатели имеют образцы на основе хвойной древесной муки в абсолютно сухом состоянии.

Таблица 1.3

Сравнительные характеристики ПВХ-композиций, наполненных исходной и наномодифицированной хвойной древесной мукой (100/50)

Древесная мука	Показатель		
	прочность при растяжении, МПа	ПТР, г/10 мин	термостабильность, мин
Исходная	31	0,22	82
Модифицированная 0,35% КЗ	38	0,32	86
0,008% УНТ	43	0,1	98

Разработана технология модифицирования древесной муки наноразмерными связующими агентами, заключающаяся в предварительной пропитке древесной муки водными дисперсиями кремнезоля или УНТ, последующей сушке и введении наномодифицированной древесной муки в состав ПВХ-композиции. Также установлено влияние породы и влажности применяемой древесной муки как исходной, так и модифицированной [74].

Горючесть полимерных материалов – один из важнейших эксплуатационных показателей, определяющий их область применения. Было исследовано время самостоятельного горения в соответствии с ГОСТ 12.1.044-84 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура изделий и методы их определений» (рис.1.6). Данный показатель удалось определить для композиций со степенью наполнения не выше 80 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ. При увеличении степени наполнения наблюдается устойчивое горение исследуемых образцов.

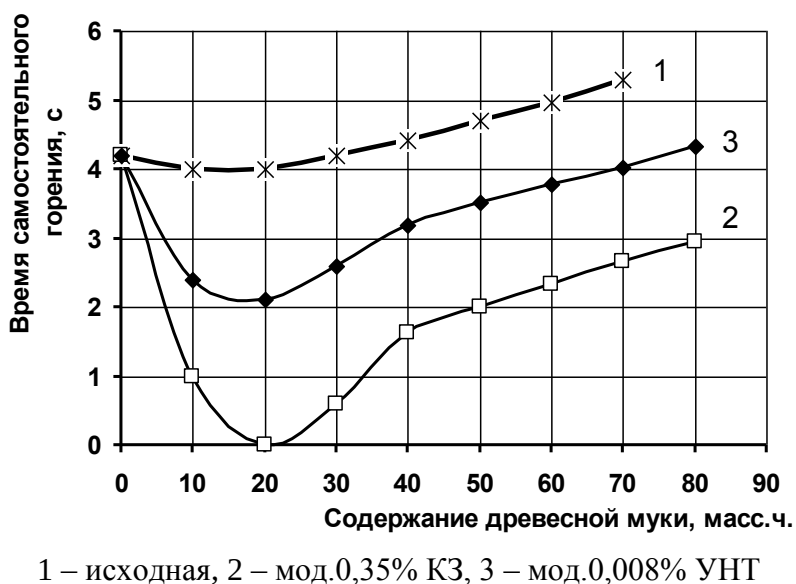


Рис.1.6. Зависимость времени самостоятельного горения жестких ПВХ-образцов от содержания древесной муки

При использовании наноразмерных модификаторов удастся значительно снизить этот показатель. Для кремнезоля положительный эффект можно объяснить его неорганической природой и образованием на поверхности древесной муки силикатной пленки, а для УНТ – барьерными свойствами данного модификатора и известным положительным влиянием их на снижение горючести полимерных композитов. В работе [68] было также исследовано влияние применения УНТ на горючесть органического наполнителя и отмечено ее снижение.

Таким образом, разработанная технология модификации древесной муки наноразмерными связующими агентами позволяет получать высоконаполненные ПВХ-композиции с содержанием наполнителя до 60 масс.% с повышенными технологическими и эксплуатационными характеристиками. Использование 0,35% кремнезоля в качестве модификатора древесной муки позволяет повысить прочность ПВХ-композиций на 15%, ПТР – на 20-25%, термостабильность – на 10%. При использовании 0,008% УНТ наблюдается увеличение прочности на 25% и термостабильности на 20% [75, 76].

Высокое наполнение древесной мукой ПВХ-композиций позволяет получить материалы с уникальными характеристиками, значительно превосходящими аналоги – древесно-полимерные композиты (ДПК) на основе полиэтилена. Однако, существуют проблемы, препятствующие широкому развитию их производства, а потому, в конечном итоге, и потребления. За 2014 год из общего объема потребления суспензионного ПВХ на производство ДПК в России было направлено всего 1 тыс. тонн сырья. В основном, виды изделий – это декинги, заборы, подоконники.

Разработанные авторами составы обладают низкой текучестью расплавов. Поэтому важной и актуальной задачей становится повышение ПТР. Решение данной проблемы позволило бы косвенно увеличить и степень наполнения, так как именно высокое содержание наполнителя (а особенно пористой древесной муки) значительно ухудшает ПТР композиции.

Не менее острой остается проблема высокой плотности получаемых материалов, что значительно ограничивает области их применения, особенно в сравнении с аналогичными изделиями из натуральной древесины. Поэтому вспениванию высоконаполненных ДПК на основе ПВХ в дальнейшем будет уделено особое и пристальное внимание.

В настоящее время исследования направлены, именно, на решение задач, связанных с возможностью улучшения перерабатываемости древеснонаполненных ПВХ-композиций экструзионным методом, подбором новых видов связующих агентов, более технологичных по сравнению с разработанными ранее, а также с условиями эффективного вспенивания высоконаполненных композиций [77, 78].

Подобрано [79] несколько типов оптимальных смазок, способствующих повышению показателя текучести расплава для композиции с соотношением компонентов 100 масс.ч. ПВХ/100 масс.ч. ДМ: ДОФ – стеарата кальция – в 12 раз (с 0,15 до 1,8 г/10 мин) (рис.1.7). При этом степень наполнения удастся увеличить до 240 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ (68 масс.% или 88,6 объемных %). Причем приведенные данные показывают, что с точки зрения перерабатываемости композиции, наиболее предпочтительным является одновременная

функционализация кремнезолом как поверхности частиц древесной муки, так и зерен ПВХ перед операцией смешения компонентов (кривая 3).

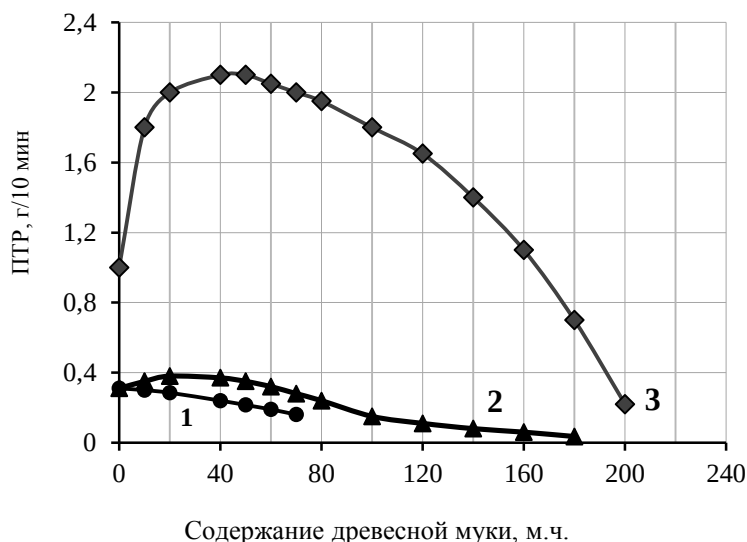


Рис.1.7. Зависимости ПТР жестких ПВХ-образцов от содержания ДМ в рецептуре: «ПВХ_{исх} + ДМ_{исх}» (1), «ПВХ^{+КЗ} + ДМ^{+КЗ}» (2), «ПВХ^{+КЗ} + ДМ^{+КЗ} + 2 масс.ч. StCa» (3)

Конечно, ПВХ – самый тяжелый полимер по сравнению с ПП и ПЭ, но проблема в целом решается путем создания вспененных композитов. Предложена добавка – вспенивающий агент [80], позволяющий уменьшить массу 1 см древесно-наполненного ПВХ-экструдата с 0,044 до 0,035 г (-21%) и плотность получаемых материалов с 1,4 до 1,1 г /см³ с сохранением необходимого уровня технологических и эксплуатационных свойств. Однако, вопрос снижения плотности ДПК пока остается актуальным, так как заметно значимое снижение плотности изделий приводит к падению их прочностных показателей.

Следует отметить, что, хотя на рынке строительных материалов древесно-полимерный композит еще не является пока признанным материалом, но реальная ситуация производства изделий из ДПК, открывающиеся возможности потребления этих композитов, предсказывают заметный рост потребительского рынка продукции ДПК.

Литература:

1. Низамов Р.К. Полифункциональные наполнители для поливинилхлоридных композиций строительного назначения // Строит. материалы. - 2006. - № 7. - С.68-70.
2. Клесов А.А. Древесно-полимерные композиты. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.
3. Аврамчик А.В. Древесно-полимерный композит: на стыке технологий // Полимерные материалы. – 2010. – № 8. – С.31-34.
4. Абушенко А.В. Древесно-полимерные композиты: слияние двух отраслей // Мебельщик. – 2005. – № 3. – С.32-36.
5. Способ изготовления материалов и изделий из экологически чистых древеснонаполненных пластмасс: пат 2133255 Рос. Федерация: МПК⁶ С 08 L 97/02 / Бикбау М.Я.; заявитель и патентообладатель ОАО Московский институт материаловедения и эффективных технологий. – № 97117225/04; заявл.17.10.1997; опубл.20.07.1999. – 5 с.
6. Clemons C. Wood-plastic composites in the United States: The interfacing of two industries // For.prod. – 2002. – № 10. – 52 p.
7. Отчет Академии «Рынок древесно-полимерных композитных материалов (ДПКТ) в России» / Академия конъюнктуры промышленных рынков // Доступно 05.05.2011: <http://akpr.ru>.
8. Абушенко А.В., Воскобойников И.В., Кондратюк В.А. Производство изделий из ДПК // Деловой журнал по деревообработке. – 2008. – № 4. – С.88-94.
9. Hackwell Group “Wood-Plastic Composites”. Доступно 05.05.2011 на <http://www.woodplasticcomposites.org>.
10. Рынок террасной доски / Доступно 05.05.2011 на http://kompozit-deck.ru/dpk_market.php.
11. Абушенко А.В. Экструзия древесно-полимерных композитов // Мебельщик. – 2005. – № 2. – С.20-25.
12. Matuana L.M., Heiden P.A. Wood Composites // Encyclopedia of Polymer Science ad technology. – 2004. – P.312-318.
13. Oriented thermoplastic and particulate matter composite material: pat. US 5474722 B 29 C 47/12 / R.Woodhams; assignee: the governing council of the university of Toronto (Toronto, CA). – № 08/151031; filling date 12.11.1993; publication date 12.12.1995. – 17 p.
14. Вигдорович А.И., Степанов Л.И. Полиолефины с древесными наполнителями // Пластические массы. – 1988. – № 10. – С.41-43.
15. Свешникова Е.С., Челышева И.А., Панова Л.Г. Использование отходов сельскохозяйственного производства для наполнения полимеров // Пластические массы. – 2008. – № 1. – С.29-31.
16. Reinforced thermoplastic compositions: pat. US 3856724 C 08 K 9/08 / J.James, Jr.Nolan and T.John T.; assignee: Texaco Inc. (New York, NY). – № 05/439208; filling date 04.02.1974; publication date 24.12.1974. – 8 p.
17. Filled resin compositions containing atactic polypropylene: pat. US 4165302 C 08 L 57/00 / C.Armenti, J.De Juneas.; assignee: Cities Service Company (Tulsa, OK). – № 05/936263; filling date 22.08.1978; publication date 21.08.1979. – 3 p.
18. Pre-treated cellulosic materials for producing molded composite articles therefrom and process: pat. US 5288772 C 08 J 5/04 / D.Hon; assignee: Clemson University (Clemson, SC). – № 07/903026; filling date 23.06.1992; publication date 22.02.1974. – 8 p.

19. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / Под ред. Р.Ф. Гроссмана. Пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 608 с.
20. Горчаков Г.И. Строительные материалы: Учеб. пособ. для студентов вузов. – М.: Высшая школа, 1981. – 412 с.
21. Быков А.С. Поливинилхлоридные материалы для полов. – М.: Стройиздат, 1976. – 231 с.
22. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч. Поливинилхлорид / Пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. – СПб.: Профессия. – 2007. – 728 с.
23. Thermoplastic resin composition including wood and fibrous materials: pat. US 3888810 C 08 K 7/00 / Т. Shinomura.; assignee: Nippon Oil Co., Ltd. Tokyo, (JA). – №05/377711; filling date 09.07.1973; publication date 10.06.1975. – 4 p.
24. Method of preventing corrosion in connection with extrusion of mixtures containing polyvinylchloride and wood flour or similar cellulosic material, and analogous mixtures containing polystyrene or acrylonitrile-butadiene-styrene resin, respectively: pat. US 3878143 C 08 L 27/00 / H. Baumann, A. Kriisa and H.E. Grahm.; assignee: Sonesson Plast AB, Malmö, Sweden. – № 05/411509; filling date 31.10.1973; publication date 15.04.1975. – 3 p.
25. Discontinuous cellulose fiber treated with plastic polymer and lubricant: pat. US 3943079 C 08 K 7/00 / P. Hamed; assignee: Monsanto Company, St. Louis, MO (US). – №05/451519; filling date 15.03.1974; publication date 09.03.1976. – 9 p.
26. Polyvinyl chloride shoe sole molding composition containing cellulosic fibrous flock: pat. US 4343727 C 08 L 27/06 / A. Cohen; assignee: Reichhold Chemicals Incorporated, White Plains, NY, (US). – № 06/087712; filling date 24.10.1979; publication date 10.08.1982. – 6 p.
27. Goettler L.A. The extrusion and performance of plastisized poly (vinyl) chloride hose reinforced with the short cellulose fibers // Polym. Comp. – 1983. – Vol.4 (4). – P.249-255.
28. Kokta B.V., Maldas D., Daneault C., Bêland P. Composites of polyvinyl chloride-wood fibers // Polymer-plastics Techn. Eng. – 1990. – № 29. – P.87-118.
29. Advanced polymer and wood fiber composite and structural component: pat. US 5827607 C 08 L 97/02 / P. Giuseppe, M. Deaner; assignee: Andersen Corporation, Bayport, MN (US). – № 08/543959; filling date 17.10.1995; publication date 27.10.1998. – 11 p.
30. Тагер А.А., Юшкова С.М. Взаимодействие наполнителей с полимерами // Пластические массы. – 1987. – № 5. – С.26-27.
31. Ежов Б.С., Мозжухин В.Б., Козлова И.И., Гузеев В.В., Малышева Г.П., Уртминцева Н.П., Киселев А.М., Юшкова С.М. Свойства композиций на основе пластифицированного ПВХ с древесными наполнителями // Пластические массы. – 1988. – № 7. – С.12-14.
32. Шаповалов В.М. Свойства композиционных материалов на основе ПВХ и лигноцеллюлозного волокна // Пластические массы. – 1991. – № 1. – С.23-24.
33. Галимов Э.Р., Низамов Р.К., Евдокимов И.В., Хозин В.Г. Влияние гидролизного лигнина на реологические свойства ПВХ // Пластические массы. – 1989. – № 4. – С.56-58.
34. Низамов Р.К., Галимов Э.Р., Евдокимов И.В., Хозин В.Г. Влияние гидролизного лигнина на реологические свойства пластифицированного ПВХ // Пластические массы. – 1990. – № 5. – С.49-51.
35. Галимов Э.Р., Низамов Р.К., Асевичус Л.Х., Дмитриев В.П. Влияние дисперсности гидролизного лигнина на реологические свойства ПВХ // Пластические массы. – 1991. – № 3. – С.38-40.
36. Низамов Р.К. Поливинилхлоридные композиции строительного назначения с полифункциональными наполнителями: дис. ... докт. техн. наук: защищена 29.05.2007. – Казань. – 2007. – 369 с.

37. Лукасик В.А., Жирнов А.Г. Композиционные материалы на основе полимерных и других органических отходов // Пластические массы. – 2000. – № 7. – С.39-40.
38. Villechevolle V.L. Polymer blends for multi-extruded wood-thermoplastis composites: a thesis submitted for the degree of Master of Science. – Washington State University. – 2008. – 110 p.
39. Method for making composite material: pat. US 5082605 B 29 B 17/00 / J. Brooks and B.Goforth; assignee: Advanced Environmental Recycling Technologies, Inc. (Springdale, AR). – № 07/530840; filling date 30.05.1990; publication date 21.01.1991. – 7 p.
40. System for making synthetic wood products from recycled materials: pat. US Pat. 5088910 B 29 B 17/00 / B.Goforth; assignee: Advanced Environmental Recycling Technologies, Inc. (Juntion, TX). – № 07/491061; filling date 14.03.1990; publication date 18.02.1992. – 18 p.
41. System and process for making synthetic wood products from recycled materials: pat. US 5096046 B 29 B 17/00 / B.Goforth; assignee: Advanced Environmental Recycling Technologies, Inc. (Springdale, AR). – № 07/530839; filling date 30.05.1990; publication date 17.03.1992. – 17 p.
42. Технология переработки отходов деревообработки и отходов пластмасс / Доступно 05.05.2011 на http://www.ptechology.ru/Invest/invest_res/res4.html.
43. Шаповалов В.М. Композиционные материалы из древесных волокон и термопластов // Пластические массы. – 1991 – № 3. – С.18-20.
44. Method for forming simulated shake singles: pat. US 5635125 B 29 C 45/00 / T.J.Ternes; assignee: Re-New Wood, Incorporated, Wagoner, Okla (US). – № 08/394371; filling date 24.02.1995; publication date 03.06.1995. – 8 p.
45. Simulated shake singles: pat/ US 5992116 B 29 C 45/00 / T.J.Ternes; assignee: Re-New Wood, Incorporated, Wagoner, Okla (US). – № 08/868635; filling date 02.06.1997; publication date 30.11.1999. – 7 p.
46. Ксантос М. Функциональные наполнители для пластмасс / Пер. с англ. под ред.Кулезнева В.Н. – СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.
47. Fabiyi J.S. Chemistry of wood plastic composite weathering: a Dissertation for the degree of Doctor of philosophy/ in the College of Graduate Studies. – University of Idaho. – 2007. – 227 p.
48. Вихров В.Е. Строение и физико-механические свойства древесины. - М.: Изд-во АН СССР. – 1954. – 264 с.
49. Сангалов Ю.А., Яковлев В.В. Получение и свойства древесно-полимерных композитов (обзор) // Пластические массы. – 1997. – № 4. – С.35-40.
50. Bacaloglu R., Kleinlauth P., Frenkel P., Reed P. Wood sizing stabilizers for PVC composites // SPE ANTEC Tech. Papers. – 2004. – P.3931-3935.
51. Пишин Г.А., Савельев А.П. Свойства высоконаполненных материалов на основе жесткого ПВХ // Пластические массы. – 1988. – № 3. – С.19-22.
52. Тихонов Н.Н. Исследование в области разработки новых материалов на основе ПВХ, наполненного отходами деревообрабатывающей промышленности // Пластические массы. – 2000. – № 9. – С.41-43.
53. Matuana L.M., Woodhams R.T., Park C.B. Influence of Interfacial Interactions on the Properties of PVC/Cellulosic Fiber Composites // Polymer Composites. – 1998. – Vol.19. – No. 4. – P.446-455.
54. Lu J.Z. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a reiew of agents and treatments // Society of Wood science and technology. – 1998. – 17 p.
55. Радованович И., Кречмер К., Бастуан М. Древесно-полимерные композиты //

- Полимерные материалы. – 2011. – № 3. – С.12-17.
56. *Kazayawoko M.* Surface Characterization and Mechanisms of Adhesion in Wood Fibre-Polypropylene Composites: a Thesis for the degree of Doctor of philosophy, University of Toronto, Toronto, Canada. – 1996. – 218 p.
 57. *Gutowski W.S.* Physical model of interface and interphase performance in composite materials and bonded polymers // *Die angewandte macromolekulare chemie.* – 1999. – Vol. 272. – I.1. – P.51-56.
 58. Wood particle filled polyvinyl chloride composites and their foams: pat. US 7446138 B 29 C 47/00 / L.Matuana; assignee: Board of Trustees of Michigan State University (East Lansing, MI, US), Michigan Technological University (Houghton, MI, US). – №11/408779; filling date 21.04.2006; publication date 04.11.2008. – 6 p.
 59. *Yanjun Xu.* Creep behavior of natural fiber reinforced polymer composites: a Dissertation for the degree of Doctor of philosophy: in School of Renewable Natural Resources. – Louisiana State, 2009. – 115 p.
 60. *Kokta B.V.* Composites of Polyvinyl Chloride-Wood Fibers // *Vinyl Tech.* –1990. – Vol.12. – №. 3. – P.146-153.
 61. *Fowkes F.M.* Role of acid-base interfacial bonding in adhesion // *J.Adhesion Sci.Technol.* – 1987. – V.1. – N 1. – P.7-27.
 62. *Matuana L.M., Balatinecz J.J., Park C.B.* Surface Characteristics of Chemically Modified Fibers Determined by Inverse Gas Chromatography // *Wood Fiber Science.* Vol. – 1999. – № 31. – P.116-127.
 63. *Schreiber H.P.* The Interfacial Interactions in Polymeric Composites // *Kluwer Academic Publishers.* – 1993. – P.21-59.
 64. Экологически чистая древесно-наполненная пластмасса и способ ее получения: пат 2081135 Рос. Федерация: МПК6 С 08 L 97/02 / Жданова Т.Д.; заявитель: ЗАО «Поликомэйт», ЗАО «Институт материаловедения и эффективных технологий»; патентообладатель: ЗАО «Поликомэйт», ЗАО «Институт материаловедения и эффективных технологий». - № 95111069/04; заявл.12.07.1995; опубл.10.06.1997. - 18 с.
 65. *Шабанова Н.А., Саркисов П.Д.* Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема // М.: ИКИЦ «Академкнига». –2004. – 208 с.
 66. *Трусов Л.А.* Хлопчатобумажная ткань, покрытая нанотрубками // Популярные нанотехнологии. – Доступно 03.06.11 на <http://popnano.ru/analit/index.php?task=view&id=268>.
 67. *Сухно И.В., Бузько Ю.В.* Углеродные нанотрубки. Часть I. – Краснодар: Высокотехнологические приложения. - Краснодар. – 2008. – 232 с.
 68. *Раков Э.Г.* Нанотрубки и фуллерены. Учебное пособие. – М.: Университетская книга. – 2006. – 255 с.
 69. *Раков Э.Г.* Волокна с углеродными нанотрубками // Рынок легкой промышленности. – 2007. – № 48. – С.145-152.
 70. *Zhou, O., Fleming R.M., Murphy D.W.* Defects of carbon nanostructures // *Science.* – 1994. – Vol.263. – № 5154. – P.1744-1747.
 71. Hybrid PVC / Wood-reinforcement nanocomposites and method of manufacture: pat. US 2008 20080269377 B 29 C 47/00 / L.Matuana; assignee: Matuana, Laurent M. (East Lansing, MI, US). – № 12/148236; filling date 17.04.2008; publication date 30.10.2008. – 28 p.
 72. Hybrid PVC / Wood-reinforcement nanocomposites and method of manufacture: pat. US 7897681 C 08 F2/24 / L.Matuana; assignee: Board of Trustees of Michigan State University (East Lansing, MI, US). – № 12/148236; filling date 17.04.2008; publication date 01.03.2011.

– 28 р.

73. Михайлин Ю.А. Полимерные нанокomпозиционные материалы // Полимерные материалы. – 2009. – № 8. – С.32-36.
74. Бурнашев А.И., Абдрахманова Л.А., Колесникова И.В., Низамов Р.К., Хозин В.Г. Влияние породы и влажности древесной муки на свойства наномодифицированных поливинилхлоридных древесно-полимерных композитов // Известия КазГАСУ. – 2011. – № 1 (15). – С.147-151.
75. Бурнашев А.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г., Колесникова И.В., Фахрутдинова Ф.Х. Наномодифицированная древесная мука – эффективный наполнитель поливинилхлоридных композиций // Строительные материалы. – 2011. – № 9. – С.72-74.
76. Абдрахманова Л.А., Бурнашев А.И., Низамов Р.К., Хозин В.Г. Наномодификация древесной муки кремнезолью // Интернет-журнал «Нанотехнологии в строительстве». – 2012. - № 3. - С.56-67.
77. Бурнашев А.И., Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Структура и свойства модифицированного древесно-полимерного композита // Строительные материалы. – 2014. - № 3. - С.104-106.
78. Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А., Бурнашев А.И., Хозин В.Г. Перспективы производства и проблемы применения ПВХ древесно-полимерных композитов в строительстве // Строительные материалы. – 2015. - № 5. - С.14-16.
79. Бурнашев А.И., Ашрапов А.Х., Исламов А.М., Абдрахманова Л.А. Повышение перерабатываемости древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида // Научный интернет журнал «Полимеры в строительстве». - 2014. - № 2. - С.36-42.
80. Исламов А.М., Бурнашев А.И., Фахрутдинова В.Х., Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А. Создание вспененных древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида // Известия КГАСУ. – 2015. - № 1 (31). - С.127-133.

**ЧАСТЬ 2. ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ
СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ
НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
(к.т.н. Ашрапов А.Х.)**

В последнее время среди композиционных материалов, в том числе строительных, стали выделять особый класс материалов – нанокompозиционные материалы, или нанокompозиты, которые можно определить, как многофазные твердые материалы, где хотя бы одна из фаз имеет средний размер в нанодиапазоне (до 100 нм) [1]. К основным достоинствам полимерных нанокompозиционных материалов (ПНКМ) можно отнести повышение эксплуатационных свойств: механической прочности, модуля упругости, тепло- и термостойкости, трещиностойкости, стабильности размеров изделий, а также стойкости к агрессивным средам. Существуют различные пути создания нанокompозитов, но, как определил академик С.Алдошин еще в 2008 году на Международном форуме по нанотехнологиям, «цель работ, проводимых, в области полимерных наноматериалов, – это создание полимерных нанокompозитов, модифицированных за счет введения наночастиц». Получение их осложнено труднорешаемой сегодня задачей – на предварительном этапе приготовления специфические свойства наноразмерных частиц (НРЧ), вводимые в микроколичествах, создают серьезные проблемы по их равномерному распределению по всему объему полимера, что является принципиально важным.

Отсутствие доступных современных методов распределения НРЧ приводит к тому, что они находятся в полимерной матрице в виде агломератов, что существенно негативно влияет на эксплуатационные свойства полимерного материала. Независимо от природы НРЧ, основными задачами при разработке ПНКМ на основе ПВХ являются: повышение термостабильности композиций, снижение вязкости их расплавов и разработка индивидуальных подходов при выборе способов введения наночастиц в ПВХ-матрицу.

В области создания ПНКМ наметились следующие основные направления [2]: получение нанонаполнителей, разработка методов создания ПНКМ и вывод новых материалов на потребительские рынки, акцентируя основные проблемы на технологии введения нанонаполнителей.

Как перспективные нанонаполнители, представляющие наибольший интерес исследователей, выделяют: органоглины [3], синтетические керамические нанонаполнители различного химического состава (представленные в виде SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , каолина и др.) [4], углеродные структуры (фуллерены, графит, нанонити (УНВ), однослойные нанотрубки (ОУНТ), фуллереновая чернь, наносажка) [1], металлические нанопазы (на основе

железа, меди, цинка, серебра, кадмия и др.) [5], наноразмерные добавки, полученные в результате механической обработки [6, 7] и синтеза различных веществ размером до 100 нм, такие как глобулярные дендримеры, гиперразветвленные полимеры и др. [8].

Исследования [9-12] показали, что эти нанонаполнители обладают значительно большей удельной поверхностью, поддерживают лучшие взаимодействия на границе раздела фаз с полимером матрицы по сравнению с условными микроразмерными частицами, приводя к лучшей модификации свойств. Но, наряду с этим, для нанонаполнителей, обладающих высокой адсорбционной энергией поверхности, характерна тенденция к формированию агломератов и агрегатов, что, в частности, отмечено в работе [13].

Наиболее сложным в технологии получения ПНКМ является процесс наполнения или более равномерного распределения НРЧ в матрице и это возможно через введение в расплаве, золь-гель процессе или в процессе синтеза полимера [14-17].

Анализ данных [18-26] показал, что ПНКМ получают различными технологическими способами путем совмещения НРЧ различной природы с полимерными матрицами. Особый интерес представляет разработка и применение ПНКМ в области строительных материалов, представленных, преимущественно, полимерами с термопластичной матрицей (рис.2.1).

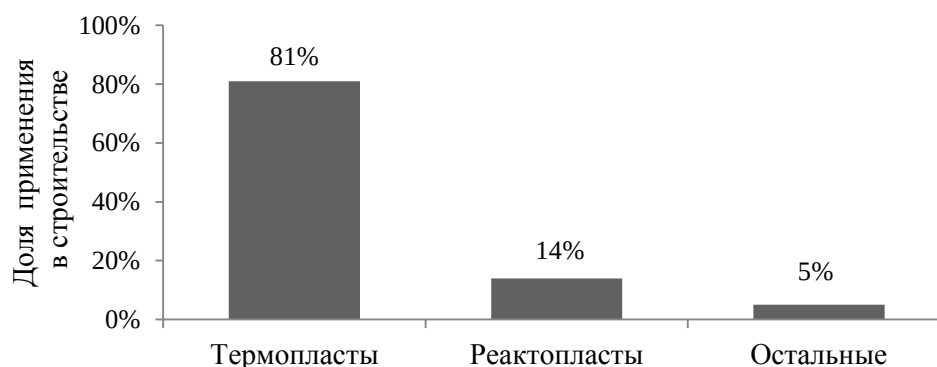


Рис.2.1. Применение полимеров в строительстве [25]

В качестве термопластического полимера для нанокomпозитов используют полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиамиды и их смеси. В мировой практике для наномодификации в основном применяют (рис.2.2): полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полиамид (ПА) и поливинилхлорид (ПВХ). Из них по объемам применения полиэтилен занимает 31,3%, а поливинилхлорид и полипропилен – примерно по 12%.

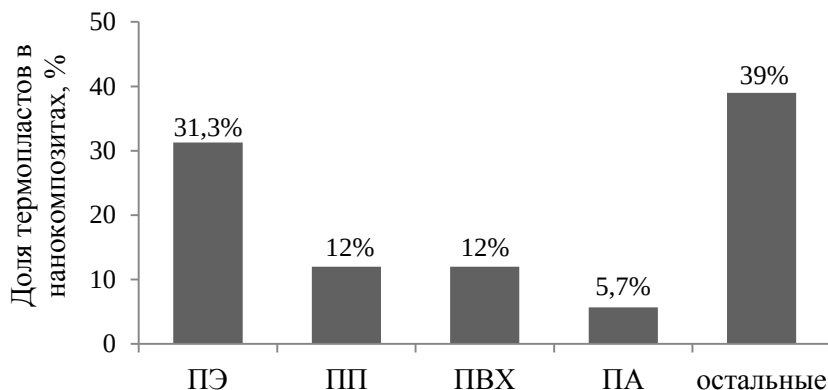


Рис.2.2. Применение термопластичных полимеров в ПНКМ [27]

Одним из распространенных видов НРЧ, применяемых в ПНКМ с термопластичной матрицей, являются углеродные нанотрубки (УНТ). Роль УНТ в композитах на полимерной основе может быть многообразной [28]:

- придают композитам жесткость, что связано с их высоким модулем упругости при растяжении (до 1 ТПа);
- обладают высокой упругой деформацией (до 5%), что на порядок повышает предел прочности при растяжении по сравнению с обычными полимерами;
- значительно повышают удельные (отнесенные к массе) значения прочности и жесткости. Это значит, что заметные улучшения свойств достигаются при меньших по сравнению с другими наполнителями количествах вводимых УНТ, а также что при больших объемных концентрациях УНТ могут получаться композиты со свойствами, которые не могут быть достигнуты с другими наполнителями;
- multifunctional, поскольку их введение значительно улучшает не только механические характеристики, но и другие: электропроводность и теплопроводность полимеров;
- диапазон рабочих температур композитов благодаря повышению температуры перехода в стеклообразное состояние;
- снижает уровень электростатических зарядов и повышают термостойкость термически неустойчивых материалов;
- поглощать и рассеивать радиоизлучение.

В работе [29] рассматриваются основные методики равномерного распределения нанотрубок в полимерной матрице: подбор оптимальных условий смешения (ультразвуковая обработка, полимеризация "in-situ") и химическая модификация поверхности УНТ различными функциональными группами для улучшения совместимости с полимером.

Еще одним методом равномерного распределения нанонаполнителей в полимерной матрице является добавление диспергирующих агентов – поверхностно-активных веществ [30].

В ПНКМ с применением углеродных нанотрубок начинают широко применять химически модифицированные УНТ, что позволяет хорошо распределить их в полимерной матрице, а также обеспечить эффективную передачу нагрузки от матрицы к нанонаполнителю.

Еще одними из широко используемых нанонаполнителей являются слоистые силикаты [31-42], представляющие собой природные слоистые неорганические структуры, такие как: монтмориллонит [43, 44], гекторит [45], вермикулит [46], каолин, сапонин [47]. В основном, применяемые слоистые силикаты имеют в своем составе пластинки толщиной ~1 нм и длиной от 50 до 1500 нм [48, 49].

Существует несколько основных методов получения ПНКМ с использованием слоистых силикатов [50-52]:

- в процессе синтеза полимера – in-situ метод [50]. При этом методе происходит интеркалирование мономера в межслоевое пространство слоистого силиката, за счет этого образование полимера может происходить между слоями силиката. Полимеризация инициируется нагреванием или излучением, либо диффузией подходящего инициатора или органического инициатора, или предварительно иммобилизованным в межслойном пространстве глины катализатором;

- смешением в растворе [51]. Слоистый силикат может набухать в некоторых растворителях, в которых растворяется полимер. Интеркалирование полимера из раствора является двухстадийным процессом, в котором полимер замещает предварительно интеркалированный растворитель;

- смешением в расплаве [52]. Слоистый силикат смешивают с полимерной матрицей в расплаве. При этом поверхность слоистого силиката должна быть совместима с выбранным полимером, и в этом случае он сможет проникать в межслойное пространство и образовывать нанокompозит с эксфолиированной или интеркалированной структурой. Данный метод обладает рядом существенных достоинств: во-первых, он экологически чище вследствие отсутствия органического растворителя; во-вторых, он более прост и дешевле, поскольку хорошо подходит для существующего промышленного оборудования (экструзия и литье под давлением). Смешение в расплаве позволяет также перерабатывать полимеры, которые нельзя использовать в методах полимеризационного наполнения.

Анализ литературных данных показал преимущество наномодифицированного ПВХ перед обычными ненаполненными композитами [53-67]. Однако достичь этого эффекта достаточно сложно.

В работе [68] рассматривается композит на основе ПВХ и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) с привитым поли-п-бутилметакрилатом. Прививку цепей поли-п-бутилметакрилата (ПБМА) на поверхность МУНТ проводили с использованием радикальной полимеризации. Выбор поли-п-бутилметакрилата был основан его совместимостью с ПВХ. В результате модифицированные МУНТ становились растворимыми в тетрагидрофуране после УЗ-обработки, при этом седиментация не наблюдалась в течение 10 дней. Отсутствие седиментации говорит о том, что привитые полимерные цепи затрудняли агрегацию МУНТ. Для образцов пленки, полученной методом полива из раствора, проводили определение физико-механических свойств. Динамический модуль упругости возрос на 83%, модуль Юнга – на 49%, предел текучести – на 74%, прочности при растяжении – на 84%, предельная деформация – на 38% и ударная вязкость – на 145% при содержании модифицированных нанотрубок в количестве 0,5 масс.%. Значения модуля Юнга и прочности при растяжении составляют, соответственно 387 и 19,1 ГПа. Это существенно превышает показатели в 115 и 2,3 ГПа, полученные в работе [53] для композита ПВХ с добавлением хлорированных МУНТ. Сравнивая эти показатели, можно предположить, что длинные полимерные цепи ПБМА способны проникать в окружающую ПВХ-матрицу и образовывать сетку зацеплений, которая способствует эффективной передаче нагрузки от матрицы к МУНТ в противоположность функциональным группам хлора на поверхности МУНТ, обеспечивающим только адгезионное взаимодействие между матрицей и наполнителем. Необходимость модификации УНТ отмечается и в работе [54]. Показано, что деформация при разрушении композита на основе ПВХ и УНТ с прививкой сополимера стиролmaleинового ангидрида (СМА) в 5 раз больше, чем для композита с немодифицированными трубками и в 37 раз больше, чем для исходного ПВХ.

В работе [57] установлено возрастание модуля упругости на 200%, термостабильности и барьерных свойств композита на основе ПВХ и слоистых силикатов. В статье [58] показано увеличение динамического модуля упругости на 37% и модуля упругости при изгибе – на 33% при содержании слоистого силиката марки I.31PS от «Nanocor» в количестве 5 масс.%. При добавлении 20-25% слоистого силиката марки «Cloisite 30B» прочность при растяжении композита на основе ПВХ увеличивается на 40-60% [59, 60].

Для наномодификации ПВХ применяют наноразмерный карбонат кальция [61-68], имеющий средний размер частиц 20-100 нм. Его добавление в количестве 15% приводит к росту динамического модуля упругости на 40%, модуля упругости при изгибе и модуля Юнга – на 30%, ударной вязкости – на 55%, однако при этом наблюдается падение прочности и максимальной деформации при растяжении. Авторами [68] исследован эффект повышения

пластичности для нанокомпозитов ПВХ/карбонат кальция, синтезированных суспензионной полимеризацией in-situ. Показано, что экстремальное увеличение деформации до разрушения при содержании карбоната кальция до 5,0 масс.% включительно обусловлено изменением структуры полимерной матрицы. Снижение пластичности нанокомпозитов при 7,5 масс.% нанонаполнителя вызвано, по мнению авторов, агрегацией его частиц, приводящей к увеличению дефектности структуры.

В качестве наноразмерной добавки также может применяться аэросил. В работе [69] показано, что аэросил (размер частиц 15 нм) улучшает основные характеристики материалов на основе ПВХ. Решающая роль в формировании свойств наполненных композиционных материалов отводится принудительному распределению высокодисперсных наполнителей в областях между сохранившимися при переработке глобулами ПВХ размером 0,5-1,5 мкм. Авторами установлено, что вследствие высокой удельной поверхности возрастает агломерация аэросила, что сказывается на текучести и прочностных показателях, поэтому предлагается использование ПАВ.

В основе наших работ по наномодификации ПВХ лежит реализация механизма, состоящего в том, что наночастицы заполняют структурные дефекты межфазных границ композитов и, обладая при этом высокой адсорбционной и химической активностью, образуют физические или химические связи с окружающими элементами (полимерной матрицей или другими компонентами композиции), вызывая эффект усиления и уплотнения. В результате структурный элемент ослабления композита превращается в усиливающий и уплотняющий центр, что и приводит к резкому приросту прочности, диффузионной непроницаемости, термо- и теплостойкости, долговечности при потенциально меньших объемных долях.

Исходя из анализа литературных данных и понимания специфики физико-химических процессов, протекающих в граничных слоях наполненного ПВХ, в качестве наноразмерного модификатора ПВХ-композиций строительного назначения нами выбраны многослойные углеродные нанотрубки типа «свиток» марки «С-100» Graphistrength™ фирмы «Arkema» в исходном состоянии или диспергированные в дистиллированной воде. МУНТ имеют 10-15 слоев трубок с внешним диаметром 10-15 нм, со средней плотностью 50-150 кг/м³, удельной поверхностью 119,33 м²/г, модулем Юнга ~0,8 ГПа, коэффициентом Пуассона ~0,33 и модулем сдвига ~0,45 ГПа.

Преобладающий размер частиц многослойных углеродных нанотрубок, равный 0,7-1 мкм, определенный экспериментально, является средней величиной между диаметром нанотрубок (до 15 нм) и их длиной (до 15 мкм).

МУНТ состоят из нескольких графитовых слоев, вложенных друг в друга, либо навитых на общую ось (рис.2.3). Расстояние между слоями практически

всегда составляет 0,34 нм, что соответствует расстоянию между слоями в кристаллическом графите [70, 71].

Интерес к МУНТ как к ультрадисперсным добавкам в ПВХ обусловлен их необычной структурой и способностью влиять на физико-химические свойства в широком диапазоне. Однако сегодня количество исследований, посвященных использованию и применению МУНТ в ПВХ-композициях, невелико, что связано с определенными сложностями: склонностью МУНТ к агломерации, что затрудняет их однородное распределение в объеме полимера.

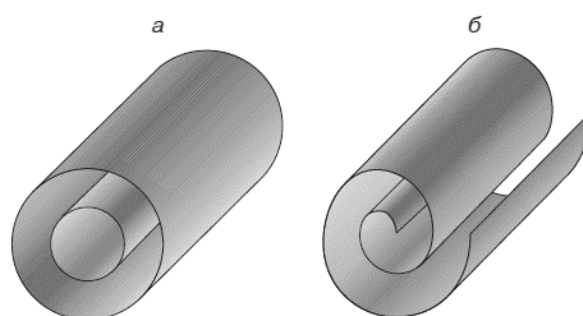


Рис.2.3. Модели поперечного сечения многослойных нанотрубок [70, 71]

а – «русская матрешка», б– «свиток»

В случае равномерного введения МУНТ ПВХ помимо упрочняющего воздействия они будут способны изменять дефектные зоны полимерной матрицы, ее морфологию и структуру межфазного слоя [1].

На данный момент исследования в области создания ПНКМ на основе ПВХ и МУНТ пока не позволяют, как, впрочем, и случае других термопластов, создать единую концепцию наномодификации.

Ключевым вопросом технологии наномодифицирования полимерных материалов оказывается способ введения в матрицу микродоз ультрадисперсных частиц, всегда склонных к агрегированию. Особенно сложно это реализовать в линейных высокополимерах, в частности в ПВХ, ввиду высокой вязкости их расплавов. Необходимо добиваться равномерного распределения малых доз нанонаполнителя в дефектных зонах полимерной матрицы для обеспечения однородности свойств расплава, а в целом, и полимерного композита, поэтому такие исследования для ПВХ являются наиболее значимыми.

Учитывая то, что в состав ПВХ-композиции строительного назначения обычно входят пластификаторы, стабилизаторы, наполнители, модификаторы ударной прочности, смазки и др., имеющие самую разную химическую природу и агрегатное состояние, появляется возможность расширить способы совмещения полимера с нанодобавками. Наиболее значимыми по содержанию и

функциональному назначению в ПВХ-композициях являются наполнители, стабилизаторы и пластификаторы.

Исходя из этого, наряду с традиционным смешением в расплаве, то есть при введении нанодобавок непосредственно при переработке ПВХ-композиций, возможны следующие способы введения, представленные на рис.2.4 [72].



Рис.2.4. Способы введения нанонаполнителей в ПВХ

Приготовление премиксов представляет смешение в расплаве части чистого ПВХ с частью ранее наномодифицированного ПВХ, полученного в процессе синтеза или механического смешения. Преимущество применения премиксов заключается в том, что их подготовка по традиционной технологии значительно проще, так как его рецептура содержит достаточно высокую концентрацию нанонаполнителя (почти на порядок больше, чем в рецептуре конечного нанокомпозита) и достигнуть гомогенности распределения значительно проще.

Введение нанодобавок в смеси с дисперсными наполнителями также является одним из перспективных при создании наномодифицированных ПВХ-композиций. Наиболее распространёнными наполнителями в ПВХ являются мел, каолин, гидроксид алюминия, асбест, аэросил и древесная мука. Метод заключается в предварительном распределении и механическом смешении нанонаполнителя с дисперсным наполнителем в смесителе, диспергаторе или мельницах различного типа.

Введение нанодобавок через пластификатор, количество которого варьируется от 10 до 200%, может быть реализовано при производстве, например, линолеумов, пластифицированных пленочных материалов и пластизолов. Введение нанодобавки и ее равномерное диспергирование в пластификаторе не требует особых изменений в технологическом процессе получения полимерных материалов. В процессе переработки будет происходить набухание и частичное растворение ПВХ в пластификаторе, содержащем в составе наномодификатор.

Выбор способа введения НРЧ определяется природой нанодобавки. Главное – обеспечить введение микродоз НРЧ и их равномерное распределение в матрице ПВХ, имея не только повышение механических свойств, но и рост термостабильности и снижение вязкости расплавов.

Почти около 78% ПВХ продукции строительного назначения составляют непластифицированные изделия, нами было изучено влияние МУНТ на свойства жестких композиций.

Первоначально были определены оптимальные концентрации вводимых МУНТ в ПВХ. Составы базовых рецептур представлены в табл.2.1 и содержат от 0,001 м.ч. до 0,01 м.ч. МУНТ.

Таблица 2.1

Рецептуры наномодифицированного ПВХ

№ образца	0	1	2	3	4	5
ПВХ (м.ч.)	100	100	100	100	100	100
Стабилизатор смазка (м.ч.)	3	3	3	3	3	3
МУНТ (м.ч.)	-	0,001	0,002	0,003	0,005	0,01

Были изучены структура, механические и технологические свойства наномодифицированного ПВХ. НРЧ вводили в композицию посредством приготовления премиксов. Сначала получали премиксы ПВХ с МУНТ. Для этого были использованы два вида МУНТ:

1. Порошкообразные (сухие) МУНТ;
2. Водная суспензия МУНТ (концентрация 0,5 г/л).

ПВХ смешивали с частью сухих МУНТ (при соотношении 100:1), далее подвергали тщательному высокоэнергетическому смешению в планетарной шаровой мельнице при 300-350 об/мин течение 5-7 минут. Данный вид совмещения под действием ударных и сдвиговых нагрузок способствует равномерному диспергированию частиц [72-74].

Водную суспензию МУНТ разбавляли дистиллированной водой и совмещали с порошком ПВХ. Полученная смесь тщательно механически

перемешивались в течение 3-5 минут при 500-550 об/мин на лабораторном смесителе. Затем смесь высушивали при температуре 60 ± 2 °С в течение 12 часов до постоянной массы.

Для сравнения при аналогичных условиях обрабатывали и исходный суспензионный ПВХ. Из данных рис.2.5, 2.6 следует, что средний размер частиц премикса суспензионного ПВХ с добавкой МУНТ снизился по сравнению с исходным, подвергнутым обработке в мельнице ПВХ со 195 до 178 мкм. Кроме того, средний размер мелкой фракции премикса составляет 89 мкм против 113 мкм исходного ПВХ. Эти факты свидетельствуют о снижении слипания частиц ПВХ, очевидно, вследствие повышения электропроводности композиции, содержащей УНТ. Использование углеродных нанотрубок для придания полимерам антистатических и проводящих свойств является на сегодняшний день одним из самых актуальных направлений их использования в полимерных нанокомпозитах. Удельное поверхностное электрическое сопротивление ПВХ $\rho_s = 10^{14} - 10^{15}$ Ом·см, что более чем в 10^{15} раз превышает значения для УНТ ($5 \cdot 10^{-6} - 0,8$ Ом·см) [75].

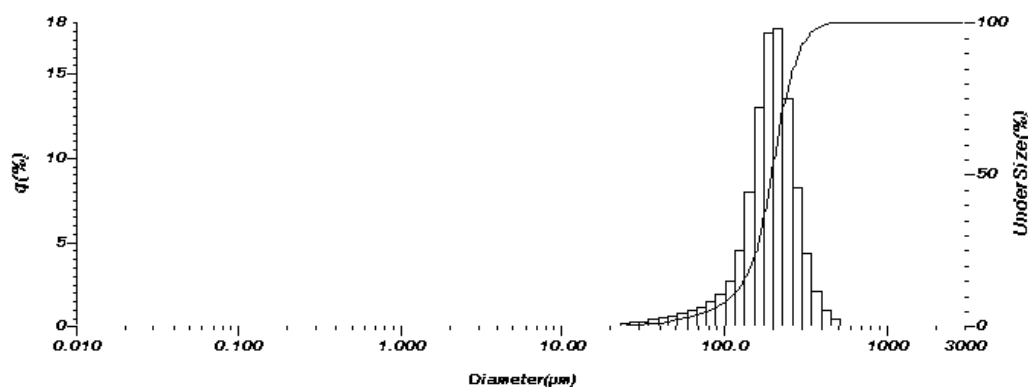


Рис.2.5. Распределение частиц по размерам исходного ПВХ

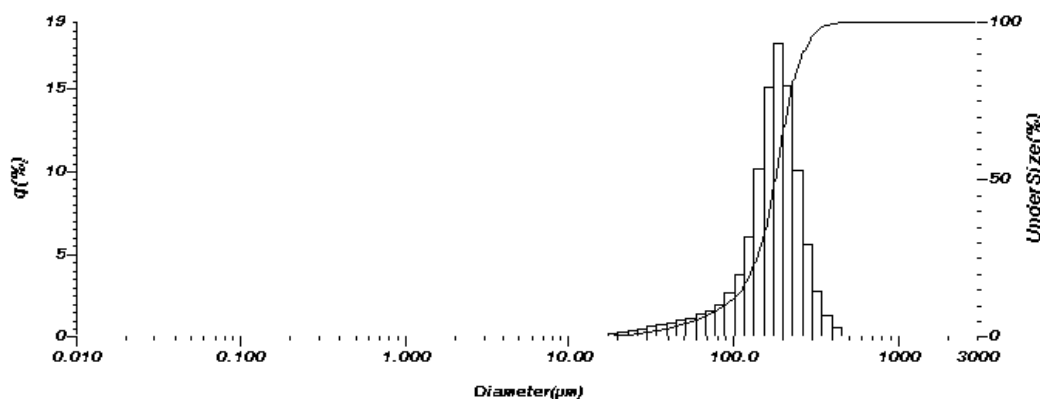


Рис.2.6. Распределение частиц по размерам премикса ПВХ с МУНТ

Введение МУНТ в очень малых количествах – до 0,001 м.ч. в виде сухих порошков и до 0,003 м.ч. в виде водных суспензий снижает вязкость расплавов (наблюдается повышение ПТР более чем в 2 раза). Экстремум же по прочности при использовании суспензии МУНТ наблюдается при значительно меньших концентрациях и объясняется их большей дисперсностью и меньшей степенью агрегированности в матрице ПВХ. Однако, эффект упрочнения выше при использовании МУНТ в порошкообразном виде (возрастание до 20%). Эффект усиления может достигаться вследствие адсорбционно-активной поверхности МУНТ, которая в процессе формирования матрицы ПВХ, находясь в дефектных зонах, связывает и уплотняет окружающие макромолекулы, приводя к ограничению их подвижности и образованию в силовом поле вокруг нанотрубок адсорбционных слоев из упорядоченных надмолекулярных структур [76], что косвенно подтверждается показаниями водопоглощения образцов (рис.2.7), а также электронными микрофотографиями (рис.2.8).

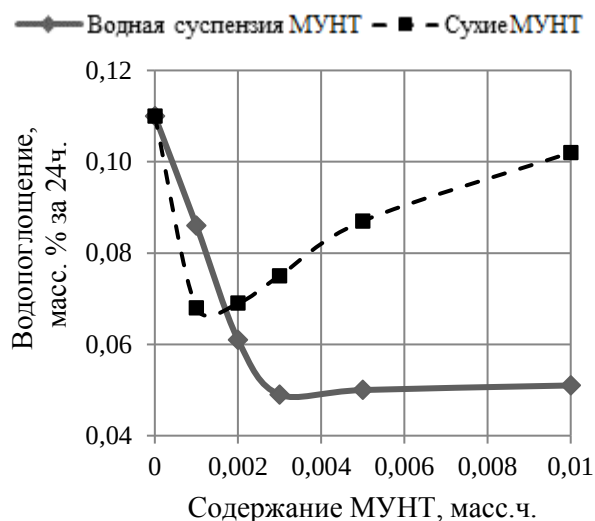


Рис.2.7. Зависимость водопоглощения ПВХ-пленок от концентрации МУНТ

Введение премикса, содержащего сухие МУНТ, снижает неоднородность структуры и залечивает дефекты, связанные с формированием надмолекулярной структуры при прессовании (рис.2.8б, микрофотографии с увеличением 100 нм).

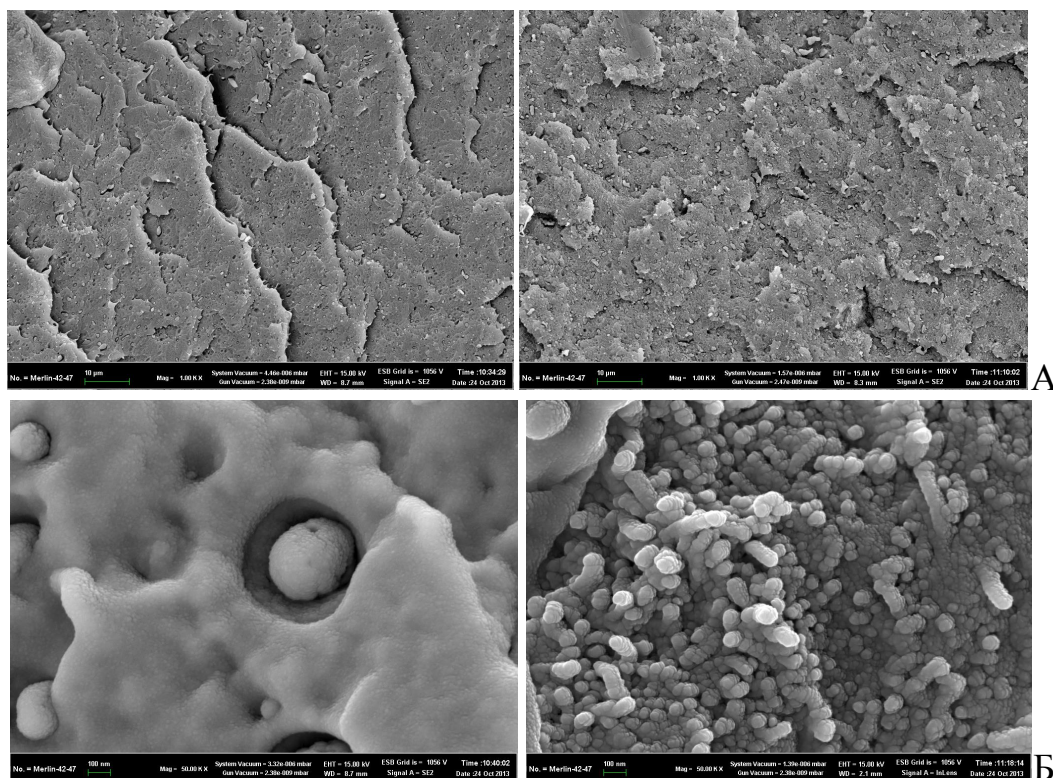


Рис.2.8. Микрофотографии исходного ПВХ (А) и с премиксом сухих МУНТ (Б)

С увеличением содержания МУНТ наблюдается рост термостабильности (рис.2.9), который может быть обусловлен тремя факторами:

- МУНТ составлены из графитовой поверхности и известны своей высокой сорбционной способностью [77];
- большой удельной поверхностью внешней стороны МУНТ [76];
- нанотрубки образуют скрученные между собой разнообразным образом спиралевидные структуры, приводящие к возникновению внутри материала значительного количества полостей нанометрового размера, доступных для «гостевых» молекул [78]: жидкостей (ацетон, метанол, этанол, линейно-цепочечные алканы, жирные кислоты, бензол и циклические углеводороды, некоторые амины), паров (H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , NO , NO_2 , CF_4 , CCl_4 , SF_6 , WF_6) или газов (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2) [78, 79]. Следовательно, возможна сорбция не только HCl , но и органических кислот, выделяющихся при нагреве и переработке композиции и оказывающих катализирующее действие на разложение ПВХ, вследствие чего их отрицательный эффект невелируется.

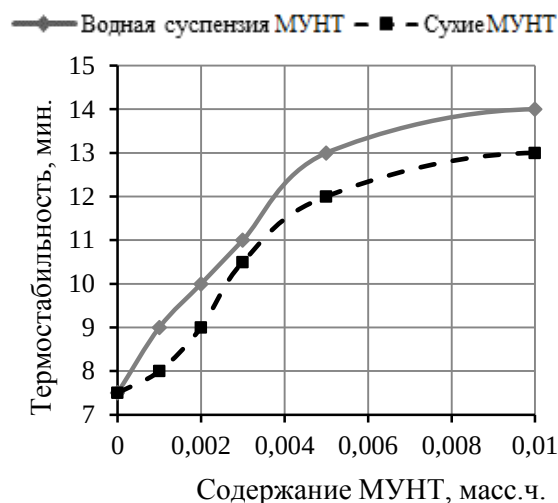


Рис.2.9. Зависимость термостабильности ПВХ-пленок от концентрации МУНТ

В случае МУНТ «гостевые» молекулы способны заполнять межслоевые пространства, но только в случаях, когда МУНТ имеют рулонную (свернутую) структуру или достаточно высокую плотность топологических дефектов [79-81]. Например, в работе [82] показано, что атомы «гостевых» молекул могут адсорбироваться и во внутренних слоях МУНТ, достигающих размеров от 0,34 до 0,56 нм.

Авторами [81, 82] показан стабилизирующий эффект МУНТ в термопластичных полимерах, в частности, в полипропиленовых композитах, обуславливаемый их барьерными свойствами (нанотрубки в композите препятствуют переносу продуктов деструкции полимера в объеме материала) и химическим взаимодействием МУНТ с макрорадикалами, образующимися в процессе разложения полипропилена с формированием стабильных радикалов.

Влияние МУНТ в количестве до 5 масс.% на свойства жестких ПВХ-композиций было рассмотрено в работе [83]. Авторы отмечают увеличение термостабильности и теплостойкости при содержании МУНТ в количестве 3 масс.%.

Известно, что более 50% получаемого ПВХ перерабатывается в изделия строительного назначения, из которых в Российской Федерации почти половина (52%) приходится на профильно-погонажные изделия (ППИ), оконные и дверные профили, подоконники, облицовочные панели и др. Поэтому нами были оценены эксплуатационные и технологические показатели ПВХ-композиций с оптимальными концентрациями МУНТ, приготовленных по рецептуре ППИ [84].

Ввиду того, что ПВХ-композиции являются многокомпонентными системами, помимо введения МУНТ через премиксы была изучена возможность введения сухих МУНТ в состав рецептур ППИ через наполнитель – мел.

Технология введения через наполнитель осуществлялась по следующей схеме: мел с частью сухих МУНТ и подвергали смешению в планетарной шаровой мельнице при 500 об/мин течение 4-5 минут, затем полученный наномодифицированный мел вводили в основную композицию.

Были определены оптимальные концентрации МУНТ при введении через порошкообразный ПВХ и через мел. Результаты (табл.2.2) по введению различными методами оптимального количества МУНТ распределены по следующим позициям:

- 1 – исходный профиль;
- 2 – модифицированный через ПВХ 0,003 м.ч. водной суспензией МУНТ;
- 3 – модифицированный через ПВХ 0,001 м.ч. сухими МУНТ;
- 4 – модифицированный через мел 0,004 м.ч. сухими МУНТ.

Таблица 2.2

Сравнительные характеристики базовых рецептур профильно-погонажных изделий на основе исходного и модифицированного сухими МУНТ ПВХ

Виды композиций и их характеристики	Исходная композиция	Способ введения через:		
		ПВХ		мел
		количество:		
		0,001 м.ч. сухих МУНТ	0,003 м.ч. водной суспензии МУНТ	0,004 м.ч. МУНТ
Прочность на растяжение, МПа	36	41	41	39
Водопоглощение, масс % за 24 ч.	0,21	0,15	0,17	0,19
ПТР, г/10 мин.	0,28	0,31	0,3	0,25
Термостабильность, мин.	64	189	153	90
Истираемость, мкм.	113	64	88	90

При введении МУНТ через наполнитель наблюдается увеличение прочности композиции при растяжении, но одновременно с этим наблюдаются негативные процессы, а именно уменьшение показателя текучести расплавов и практическая неизменность величины термостабильности композиций в сравнении с введением МУНТ через ПВХ. Очевидно, при введении наночастиц

через мел не достигается такой же уровень взаимодействия с полимерной матрицей, как в случае введения через ПВХ. Видно, что эффективность введения сухих МУНТ выше, чем в случае водной суспензии. Этот факт является выгодным с технологической и экономической точки зрения, так как не требуется предварительная сушка порошка ПВХ перед его переработкой.

Для организации внедрения в производство разработанной композиции на основе ПВХ и модифицированного 0,001 м.ч. МУНТ можно воспользоваться следующей блок-схемой (рис.2.10). Согласно разработанной технологии возможно производство четырех видов товарного продукта: наномодифицированного ПВХ порошка, готовой ПВХ-смеси, гранулята и профильно-погонажных изделий.

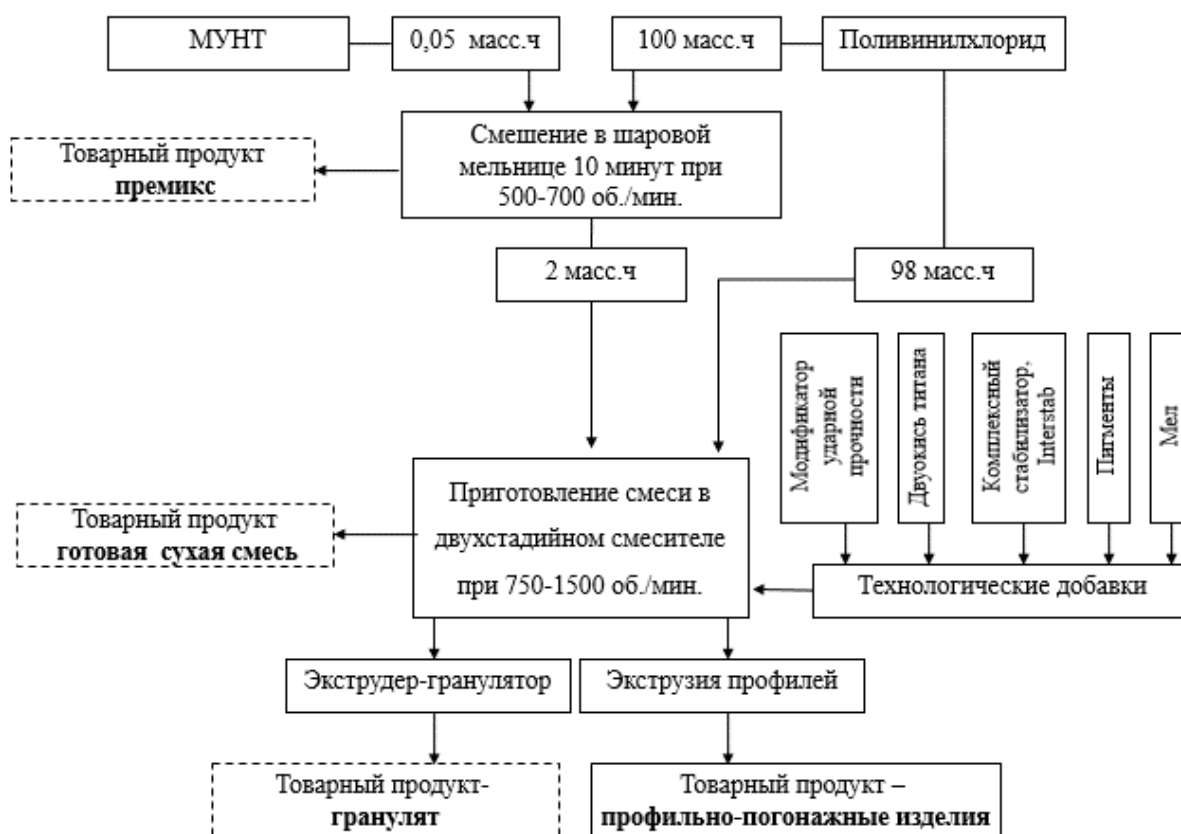


Рис.2.10. Блок-схема производства профильно-погонажных изделий на основе модифицированного МУНТ ПВХ

Технология модификации ПВХ-композиций на основе рецептур профильно-погонажных изделий МУНТ, позволяет получать ПВХ-композиции с повышенными технологическими и эксплуатационными характеристиками. Использование 0,001 м.ч. сухих МУНТ в качестве нанодобавки позволяет повысить прочность ПВХ-композиций на 16%, ПТР – на 8%, термостабильность – в 2,5 раза.

Основной целью введения нанодобавок в матрицу полимеров является повышение прочностных показателей. Практически во всех случаях наблюдается увеличение прочностных свойств. Характер разрушения модифицированных разными добавками ПВХ проявляется на кривых растяжения (рис.2.11).

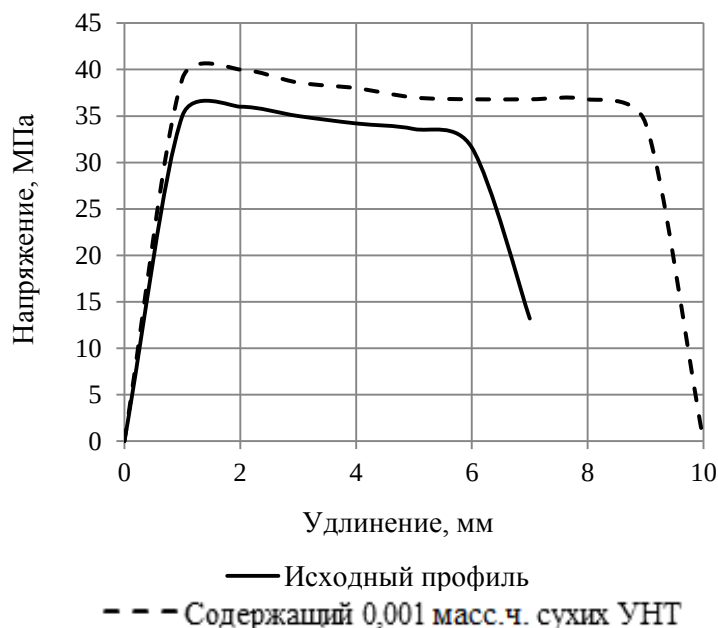


Рис.2.11. Диаграммы растяжения образцов, приготовленных по рецептуре профильно-погонажных изделий

Из них следует, что модификация приводит к возрастанию модуля упругости при растяжении и предела вынужденной эластичности. Для образца, содержащего сухие УНТ, наблюдается образование шейки. Это связано с ориентационным влиянием УНТ на границе надмолекулярных образований и макромолекул в направлении действия внешних сил и вследствие этого упрочнением наиболее слабых мест образца.

Как было показано выше, в области малых концентраций добавок наблюдается повышение ПТР. Это очень важный факт, так как введение структурирующих добавок в общем случае часто ведет к повышению вязкости расплавов, то есть снижению ПТР. Особенно это является проблемой при создании высоконаполненных композиций.

Нами рассмотрена эффективность модификации ПВХ и другими видами нанодобавок: органоглинами, являющимися природным монтмориллонитом, модифицированным разнотамеченными четвертичными солями аммония [85] и поверхностно-активными веществами [86].

К положительным фактам при выборе слоистых силикатов модификации относятся снижение горючести, дымообразования, повышение механических свойств. Введение органосиликатов, в основном содержащих алкиламмониевые соединения, показало свою эффективность в случае таких полимеров как полиэтилен, полипропилен, однако при введении их в ПВХ-матрицу возникает проблема, связанная со снижением термостабильности ПВХ. Работы ведутся по подбору органических ПАВ такой природы, чтобы снижение вязкости расплавов сопровождалось и увеличением термостабильности ПВХ.

Применение в качестве модификаторов ПВХ малых доз суперпластификаторов (лигносульфанат нафталина, лигносульфанат натрия, привитой сополимер акрилового поликарбоксилата и полиэтиленгликоля) показало улучшение ключевых свойств ПВХ-композиций. Рассмотрено влияние на свойства активных функциональных групп в поверхностно-активных веществах и даны рекомендации по подбору компонентов модифицирующей добавки.

Таким образом, выбор эффективных наномодификаторов для ПВХ-композиций строительного назначения в наших работах продолжается.

Литература:

1. Михайлин Ю.А. Полимерные нанокомпозиционные материалы // Полимерные материалы. - 2009. - № 8. - С.33-35.
2. Беданюков А.Ю., Микитаев А.К. Боисов В.А., Микитаев М.А. Полимерные нанокомпозиты: современное состояние вопроса. Труды Международного форума по нанотехнологиям Роснанотех-08. - М., 2008. - С.424-426.
3. Михайлин Ю.А. Полимерные нанокомпозиционные материалы // Полимерные материалы. - 2009. - № 10. - С.30-34.
4. Михайлин Ю.А. Полимерные нанокомпозиционные материалы // Полимерные материалы. - 2010. - № 1. - С.22-24.
5. Михайлин Ю.А. Полимерные нанокомпозиционные материалы // Полимерные материалы. - 2010. - № 2-3. - С.14-16.
6. Мамбиш С.Е. Карбонатные наполнители фирмы ОМУА в поливинилхлориде. Часть 1 // Пластические массы. - 2008. - № 1. - С.3-5.
7. Мамбиш С.Е. Карбонатные наполнители фирмы ОМУА в поливинилхлориде. Часть 2 // Пластические массы. - 2008. - № 2. - С.5-10.
8. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. - 2006. - Т.48. - № 8. - С.1531-1544.
9. Goa, F., 2004, Clay // Polymer Composites: The Story, Materials Today, November, 50-55. 99
10. Chan CM, Wu J., Li J.X., and Cheung Y.K., 2002, Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites // Polymer, 43, 2981-2992.
11. Di Lorenzo M.L, Errico M.E., Avell M., 2002, Thermal and Morphological Characterization of Poly (ethylene terephthalate) / Calcium Carbonate Nanocomposites //Journal of Material Science, 37, 2351-2358.
12. Xie X.L, Q.X. Liu, R.K.Y Li, X.P. Zhou, Q.X. Zhang, Z.Z. Yu and Y.W. Mai, 2004, Rheological and Mechanical Properties of PVC/CaCO₃ Nanocomposites Prepared 3 by In-situ Polymerization // Polymer, 45, 6665-6673.
13. Li Y, Fang Q.F., Yi Z.G. and Zheng K., 2004, A Study of Internal Friction in Polypropylene (PP) Filled with Nanometer-scale CaCO₃ Particles // Materials Science and Engineering A, p.370.
14. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
15. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепции и современные проблемы // Российский химический журнал. - 2002 (5). - Т.XLVI. - С.50-56.
16. Химический портал СПбУ. Режим доступа: www.chem.spbu.ru.
17. Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Российский химический журнал. - 2002. - № 5. - С.64-73.
18. Нановещества: анализ мирового рынка нановеществ в 2004 году. Маркетинговый отчет. Режим доступа: <http://www.abercade.ru/research/reports/72.html>.
19. Мировой рынок полимерных нанокомпозитов в 2003-2009 года. Маркетинговый отчет. Режим доступа: <http://www.abercade.ru/research/reports/3829.html>.
20. Краткий обзор мирового рынка нанотехнологий в 2009 году. Аналитика. Режим доступа: <http://www.abercade.ru/research/analysis/5483.html>.
21. РОСНАНО. Перспективы развития. Режим доступа: <http://www.rusnano.com/projects/portfolio>.

22. РОСНАНО. ЗАО «Метаклей». Наносиликаты и полимерные нанокомпозиты. Режим доступа: <http://www.rusnano.com/projects/portfolio/metaclay>.
23. РОСНАНО. ЗАО «ДАНОФЛЕКСНАНО». Высокобарьерная полимерная гибкая упаковка. Режим доступа: <http://www.rusnano.com/projects/portfolio/danaflex-nano>.
24. РОСНАНО. ЗАО «Уралпластик-Н». Полимерные упаковочные материалы. Режим доступа: <http://www.rusnano.com/projects/portfolio/uralplastic-n>.
25. Обзор рынка полимеров за октябрь 2012г. Электронный портал Полимерные материалы. Режим доступа: <http://www.polymerbranch.com/polymarket/287369-45.html>.
26. Обзор рынка полимерных композитов 2008-2011г. Электронный портал Полимерные материалы. Режим доступа: <http://www.polymerbranch.com/publ/view/8.html>.
27. Обзор рынка полимерных нанокомпозитов. Режим доступа: <http://www.polymerbranch.com/polymarket.html>.
28. Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки // Соросовский образовательный журнал. - 1999. - № 3. - С.111.
29. Cochet M., Maser W. K., Benitor A., Callejas A., Martinez M. T., Benoit J. M., Schreiber J., Chauvet O. Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "in-situ" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction // Chemical Communications. – 2001. P.1450-1451.
30. Zou Y., Feng Y., Wang L., Liu X. Processing and properties of MWNT/HDPE composites // Carbon. - 2004. - Vol.42. - P.271–277.
31. Park J.H., Lee H.M., Chin I.J., Choi H.J., Kim H.K., Kang W.G. Intercalated polypropylene/clay nanocomposite and its physical characteristics // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 2008. - V.69. - № 5-6. - P.1375-1378.
32. Lee J.H., Jung D., Hong C.E., Rhee K.Y., Advani S.G. Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer // Composites Science and Technology. - 2005. - V.65. - № 13. - P.1996-2002.
33. Ma J., Bilotti E., Peijs T., Darr J.A. Preparation of polypropylene/sepiolite nanocomposites using supercritical CO2 assisted mixing // European Polymer Journal. - 2007. - V.43. - № 12. - P.4931-4939.
34. Franchini E., Jocelyne G., François G.J. Sepiolite-based epoxy nanocomposites: Relation between processing, rheology, and morphology // Journal of Colloid and Interface Science. - 2009. - V.329. - № 1. - P.38-47.
35. Xie S., Zhang S., Wang F., Yang M., Séguéla R., Lefebvre J.M. Preparation, structure and thermomechanical properties of nylon-6 nanocomposites with lamella-type and fiber-type sepiolite // Composites Science and Technology. - 2007. - V.67. - № 11-12. - P.2334-2341.
36. Wang D., Wilkie C.A. Fire Properties of Polymer Composite Materials // Wilkie Polymer Degradation and Stability. - 2006. - V.143. - P.287-312.
37. Нанокомпозиты с низкой проницаемостью: пат РФ 2299222. - опубл. 25.05.2007. - 5 с.
38. Способ повышения механических свойств полимерного нанокомпозиционного материала на основе анизодиаметрического наполнителя: Пат РФ 2350631. - опубл. 27.06.2013. – 6 с.
39. Способ получения нанокомпозиционных материалов Пат. РФ 2412114. – опубл. 20.02.2011 – 11 с.
40. Нанокомпозиты: функционализированный полимер изобутилена-неорганическая глина и способ получения с использованием водно-органической эмульсии. Пат. РФ 2430118. - опубл. 27.09.2011. – 24 с.

41. Полимерный наноккомпозит и способ его получения. Пат. РФ 2430939. – опубл. 20.03.2011. – 9 с.
42. Способ получения эксфолированного нанокмпозита. Пат. РФ 2443728. - опубл. 27.02.2012. – 16 с.
43. *Третьяков А.О.* Полимерные наноккомпозиты - материалы XXI века // Оборудование и инструмент. - 2003. - № 2. - С.18.
44. *Feld M.S., An K.* Single Atom Laser // Sci. Am. - 1998. - V.57. - P.754.
45. *Пул Ч., Оуэне Ф.* Нанотехнологии // М.: Техносфера. - 2004.
46. *Ferry D.K., Goodnick S.M.* Transport in Nanostrucures // Cambridge Univ. Press. Cambridge. UK. - 1997. – 458 p.
47. *Henini M.* Quantum Dot Nanostructures // Materials Today. - 2002. - V.48. -P.140-142.
48. *Finnigan B., Martin D., Halley P., Truss R., Campbell K.* Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates // Polymer. - 2004. - V.45. - № 7. - P.2249-2260.
49. *Cui L., Hunter D.L., Yoon P.J., Paul D.R.* Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 2: Morphology and properties of nanocomposites // Polymer. - 2008. - V.49. - № 17. - P.3762-3769.
50. *Ramazani A., Tavakolzadeh F.* In-situ preparation and characterization of polyethylene/clay nanocomposite// Sharif University of Technology, Tehran, Iran, European polymer congress. - 2007. - P.139-148.
51. *Raddy M.M., Rahul K., Gupta S.* Structure-property relationship of melt intercalated maleated polyethylene nonacomposites // Realogy and Materials Processing Centre, School of Civil, RMIT University, Melbourne, Victoria 3001. - Australia, September, 6, 2007. - P.68-76.
52. *Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А., Давыдов Э.М.* Наноккомпозитные полимерные материалы на основе органоглин с повышенной огнестойкостью // Пластич.массы. - 2005. - № 4. - С.26-31.
53. *Blake R., Coleman J.N., Byrne M.T., McCarthy J.E., Perova T.S., Blau W.J., Fonseca A., Nagy J.B., Gun'ko Y.K.* Reinforcement of poly(vinyl chloride) and polystyrene using chlorinated polypropylene grafted carbon nanotubes // Journal of Materials Chemistry. - 2006. - № 16. - P.4206-4213.
54. *Guojian W., Zehua Q., Lin L., Quan S., Jianlong G.* Study of SMA graft modified MWNT/PVC composite materials // Materials Science and Engineering A. - 2008. - Vol.472. - № 1-2. - P.136-139.
55. *Blake R., Coleman J.N., Bryne M.T., McCarthy J.E., Perova T.S., Blau W.J., Fonseca A., Nagy J.B., Gun'ko Y.K.* Reinforcement of poly(vinyl chloride) and polystyrene using chlorinated polypropylene grafted carbon nanotubes // Journal of Materials Chemistry. - 2006. - Issue 43. - No. 16. - P.4206-4213.
56. *Mamunya Y., Boudenne A., Lebovka N., Ibos L., Candau Y., Lisunova M.* Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites // Composites Science and Technology. - 2008. - Vol.68. - № 9. - P.1981-1988.
57. *Bai C., Xie S., Zhu X.* Nanoscience and Technology // Solid State Phenomena. - 2007. - V.121-123. - P.1459-1462.
58. *Benderly D., Osorio F., Wouter L.* PVC nanocomposites-Nanoclay chemistry and performance // Journal of Vinyl and Additive Technology. - 2008. - V.14. - № 4. - P.155-162.
59. *Kumar S., Jayaraman K.* Performance of PP/clay nanocomposites with edge functionalized clay // Department of Chemical Engineering and Materials Science/Michigan State University, East Lansing, MI. P. 48824.

60. Wang D., Parlow D., Yao Q., Wilkie C.A. PVC-clay nanocomposites: Preparation, thermal and mechanical properties // Journal Vinyl & Additive Technology. - 2001. - № 7. - P.203-213.
61. Zhang L., Chen X., Li C. Mechanical properties of PVC/nano-CaCO₃ composites // Journal of material science. - 2005. - V.40. - P.2097-2098.
62. Bakar A.A., Rosli N.M. Effect of nano-precipitated calcium carbonate on mechanical properties of PVC-U and PVC-uacrylic blend // Journal Teknologi. - 2006. - V.45. - P.83-93.
63. Patil C.B., Kapadi U.R., Hundiware D.G., Mahulikar P.P. Preparation and characterization of poly (vinyl chloride) calcium carbonate nanocomposites via melt intercalation // Journal of material science. - 2009. - V.44. - P.3118-3124.
64. Zeng X.F., Wang W.Y., Wang G.Q., Chen J.F. Influence of the diameter of CaCO₃ particles on the mechanical and rheological properties of PVC composites // Journal of material science. - 2008. - V.43. - P.3505-3509.
65. Гузеев В.В., Шулаткина Л.А., Мухина Т.П., Батуева Л.И. Структура композиций на основе ПВХ и наноразмерного карбоната кальция // Пластические массы. - 2007. - № 8. - С.14-17.
66. Hanim H., Zarina R., Ahmad Fuad M.Y., Mohd Z.A., Hassan A. The effect of Calcium Carbonate Nanofiller on the Mechanical Properties and Crystallisation Behaviour of Polypropylene // Malaysian Polymer Journal (MPJ). - 2008. - V.3. - № 12. - P.38-50.
67. Jia-Hua S., Bing-Xing Y., Pramod K.P., Suat G.H. Enhancement of the mechanical performance of poly (vinyl chloride) using poly(n-butyl methacrylate)-grafted multi-walled carbon nanotubes // Nanotechnology. - 2007. - № 18. - P.375-380.
68. Афашагова З.Х., Козлов Г.В., Маламатов А.Х. Фрактальная модель повышения пластичности нанокомпозитов поливинилхлорид/карбонат кальция // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2009. - № 3. - С.38-42.
69. Гузеев В.В., Шулаткина Л.А. Исследование диспергирования и структуры нанонаполнителей в композициях ПВХ // Пластические массы. - 2008. - № 4. - С. 23-27.
70. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. Учебное пособие. - М.: Университетская книга. - 2006. - 255 с.
71. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. - М.: Техносфера. - 2003. - 336 с.
72. Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Особенности модификации поливинилхлорида наночастицами различной природы // Высокие технологии и фундаментальные исследования: сб.тр., том 3. - Санкт-Петербург, 2010. - С.176-181.
73. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М.: Химия. - 672 с.
74. Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Разработка эффективных способов введения наномодификаторов в ПВХ композиции. Сборник IX чтений РААСН. - Казань. - 2010. - С.254-258.
75. Gupta R.K., Kennel E.A. Polymer nanocomposites. - New York: Taylor & Francis. - 2010. - 552 p.
76. Анищик В.М., Борисенко В.Е. Наноматериалы и нанотехнологии. - Минск: Изд.центр БГУ, 2008. - 375 с.
77. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. - 2004. - Т.174. - № 11. - С.1191-1232.
78. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. - № 70 (10). - 2001. - С.934-973.

79. Suzuki S, Tomita M. Observation of potassium-intercalated carbon nanotubes and their valence-band excitation spectra // Journal of Applied Physics. – 1996. – Vol.79. – № 7 – P.3739-3743.
80. Stan G.A, Boyan M.J., Curtarolo S., Gatica S.M., Cole M.W. Theoretical study of dibenzothiophene absorbed on open-ended carbon nanotubes // J.Phys.Chem.B. – 2005. – № 109 (31). – P.14868-14875.
81. Raravikar N.R., Schadler L.S., Vijayaraghavan A. Synthesis and Characterization of Thickness-Aligned Carbon Nanotube-Polymer Composite Films // Chem.Mater. – 2005. – № 17 (5). – P.974-983.
82. Marosi B.B., Szabo A., Marosi Gy., Tabuani D. Thermal and spectroscopic characterization of polypropylene-carbon nanotube composite // Therm.Anal.Cal. – 2006. – Vol.3. – P.669-673.
83. Leskovics K., Velki I. PVC-MWNT (Multiwall carbon nanotube) nanocomposites // Material science and engineering. – Miskolc. – 2004. – Vol.2. – 34/2. – P.61-67.
84. Способ получения полимерной нанокомпозиции на основе поливинилхлорида: пат. РФ 2487147 А.Х.Ашрапов, Л.А.Абдрахманова, Р.К.Низамов, В.Г.Хозин; опубл. 10.07.2013.
85. Чутаев Б.Р., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Исследование влияния органофункционализации глин на свойства ПВХ-полимерных композитов / Тезисы докладов XXIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». - Москва-Йошкар-Ола-Уфа-Казань. - 2016. - С.150.
86. Чутаев Б.Р., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г. Модификация поливинилхлорида анионоактивными поверхностно-активными веществами. Сборник тезисов докладов V международной конференции-школы по химии и физикохимии. – Волгоград, 2015, – 91 с.

ЧАСТЬ 3. ДИФФУЗИОННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПВХ

(к.т.н.Исламов А.М.)

В процессе эксплуатации полимерные материалы и изделия подвергаются воздействию внешних факторов. Основное влияние приходится на их поверхность, которая в определенной степени уже содержит дефекты. Поэтому упрочняющая или другая функциональная обработка поверхности полимерных материалов практически без изменения структуры внутренней части позволяет целенаправленно увеличить сопротивляемость полимерных изделий различным видам внешнего воздействия (механическим, химическим и др.). Главное при этом, создать плавный переход структуры и свойств от наружных к внутренним слоям, то есть градиентность.

Научное направление в полимерном материаловедении «Структурные основы получения градиентных полимерных материалов с усиленными поверхностными слоями» развивается на кафедре ТСМИК под руководством проф.Абдрахмановой Л.А., основы которого были заложены в процессе работы над докторской диссертацией «Диффузионная модификация полимеров реакционноспособными олигомерами». В последние годы расширяются экспериментальные и теоретические представления для широкого круга полимеров (ПВХ, ПММА, эпоксидные, полиуретановые, карбамидные) с привлечением новых видов эффективных реакционноспособных олигомеров [1, 2].

Перспективными в этом плане для ПВХ-материалов оказались изоцианаты, ввиду высокой полярности изоцианатных групп обеспечивающих их совместимость с ПВХ, при этом полимеры на их основе (полимочевины, полиизоцианураты) обладают высокими термомеханическими свойствами, износостойкостью.

При модификации ПВХ реакционноспособными олигомерами образуется особый класс взаимопроникающих полимерных сеток, так называемые полувзаимопроникающие сетки (полу-ВПС), состоящие из линейного и сетчатого полимеров [3, 4]. Их получают при соблюдении двух условий: механизм сшивания сетчатого полимера и механизм полимеризации мономера, образующего линейный полимер – два независимых процесса; исходные вещества для получения сетчатого полимера должны растворяться в линейном полимере. Полу-ВПС бывают первого и второго рода в зависимости от того, какой полимер получают первым: если сетчатый – то система первого рода, если линейный – то второго рода.

Таким образом, в результате отверждения ПОС образуются композиты с фазовой структурой «дисперсная фаза в дисперсионной среде». Микрогетерогенные включения рассматриваются как смесь сетчатых и

линейных макромолекул разного химического строения с незавершенным компонентным разделением. Они выделяются в макрообъеме отвержденной системы в виде локализованных в пространстве высокодисперсных частиц разного размера, которые в термодинамическом смысле неравновесны, но в реальных условиях устойчивы. Средний размер дисперсных частиц, формирующихся при отверждении однофазных ПОС составляет 1-10 нм, со средним расстоянием между частицами 10-100 нм. Также были обнаружены и более крупные фазовые образования размерами до нескольких микрометров [5, 6].

В литературе описано большое количество композиций на основе ПВХ для получения различных по функциональному назначению материалов и изделий.

При создании полимер-олигомерных систем в качестве РСО используют разные по природе олигомерные соединения, которые содержат определенное количество двойных связей и (или) реакционноспособные группы.

Следует отметить, что олигоэфиракрилатам (ОЭА), как реакционноспособным олигомерным модификаторам ПВХ, посвящено наибольшее количество работ. Данные олигомеры были впервые синтезированы в институте Химической физики АН СССР под руководством А.А.Берлина, впоследствии было организовано их промышленное производство. Одним из направлений применения ОЭА было получение композиционных материалов путем совмещения их с линейными полимерами [7].

Одним из таких приемов управления свойствами полимер-полимерных материалов для различных условий эксплуатации и назначения является способ создания ВПС градиентного типа. Особенно актуален этот способ в связи с тем, что в полимерных изделиях, подвергаемых внешним химическим, физическим и некоторым механическим воздействиям могут существенно изменяться свойства и структура поверхностных слоев, в которых еще ранее в процессе формования и переработки материала появляются локальные перенапряжения и дефекты. Последние укоряют разрушение, в первую очередь поверхностного слоя полимерных изделий и, тем самым, снижают эксплуатационную долговечность [8].

Основы усиления поверхности полимерных изделий обусловлены исходной неоднородностью полимера на надмолекулярном уровне. Аморфные полимеры, в частности, линейный поливинилхлорид, отличаются локальной неоднородностью молекулярной упаковки, наличием плотных глобулярных образований. Межглобулярные же области имеют меньшую плотность упаковки молекул, большую дефектность, в том числе дефектные участки самих макромолекул, и примеси. Это ослабленная часть блока полимера имеет меньшую прочность и твердость, чем плотноупакованные глобулы или домены, меньшую стойкость к термодеструкции и к действию агрессивных сред [9].

Различный характер морфологических структур на поверхности и внутри блока полимера приводит к различному характеру изменения структур и развитию микродефектов. Структура и свойства поверхностных слоев полимерного блока отличаются от объемной части и зависят, в основном, от химического строения, температурно-временных условий формования, а также от физического состояния твердой поверхности, контактирующей с полимером в процессе формования изделия.

Диффузионный метод регулирования свойств полимерных материалов может применяться в различных областях техники, как для упрочнения поверхностного слоя разнообразных объемных изделий, так и для изменения в желаемом направлении свойств химических пленок, волокон.

Создание в полимерном материале градиента концентрации позволяет улучшить его механические свойства, для объяснения которой предложено несколько гипотез. Одна из них заключается в том, что градиентную ВПС рассматривают как совокупность бесконечного множества слоев, состав и модули упругости которых монотонно изменяются при удалении от поверхности в глубь образца. При деформации образца все слои растягиваются в одинаковой степени, напряжение в каждом слое соответствует его модулю. Такое распределение напряжений способствует развитию пластической деформации, а не хрупкому разрушению, и приводит к увеличению разрывных удлинений и энергии разрушения [10, 11].

Другая гипотеза связывает повышение прочности градиентных ВПС с уменьшением дефектности поверхностных слоев. Введение эластомера в поверхностный слой «жесткой» матрицы ингибирует рост трещин и тем самым увеличивает напряжение, необходимое для инициирования трещин. Исследование морфологии образцов показало, что приповерхностные слои (после разрыва образца) оказались более гладкими, чем внутренние области образца [12].

Принципы создания градиентных ВПС с высокими механическими и другими свойствами были реализованы на линейных (поливинилхлорид) и сетчатых полимерах (эпоксидные полимеры) [13, 14]. В результате диффузионной пропитки данных полимеров в фурановых олигомерах (совместно с катализаторами) с последующим их отверждением созданы изделия с поверхностным градиентным слоем, высокая твердость, теплостойкость и химическая стойкость которых обеспечивается фурановым густосетчатым полимером. В случае модификации ПВХ, каталитическое отверждение диффундировавшего олигомера может протекать за счет хлористого водорода, выделяющегося при термодеструкции ПВХ. Было показано, что имеется вероятность протекания химического взаимодействия между двойными связями

дефектных структур ПВХ и двойных связей фуранового цикла по типу Дильса-Альдера [13].

Таким образом, наиболее эффективны системы, полученные методом последовательного отверждения, в которых проводят предварительное набухание линейного полимера в среде реакционноспособного олигомера, не доводя систему до состояния равновесия, а затем осуществляют образование второго полимера, концентрация которого в матричном полимере имеет градиент.

Эффективными РСО для модифицирования ПВХ могут быть изоцианатные олигомеры и мономеры. Обусловлено это тем, что получаемые на их основе полимеры (полиуретаны, полимочевины, полиизоцианураты) обладают высокими физико-механическими свойствами, термостойкостью, износостойкостью, стойкостью к агрессивным средам и нашли широкое применение во всех сферах промышленности, в том числе строительной [15-18].

Изоцианаты – класс органических соединений, содержащих функциональную изоцианатную группу ($-N=C=O$). Наиболее важными промышленными изоцианатами являются дифенилметандиизоцианат (МДИ) и толуилендиизоцианат (ТДИ), на долю которых приходится более 90% мирового рынка изоцианатов. Основными мировыми производителями их являются BASF, Bayer, Dow и Huntsman [19].

В научной и патентной литературе имеются работы по модифицированию ПВХ изоцианатами, которые позволяют говорить о перспективности работ в этом направлении. Например, в [20-22] проводились исследования композитов, полученных путем совмещения ПВХ и малых количеств мономерного и олигомерного МДИ (до 15% по массе). Композиты получали путем смешения компонентов на вальцах при 50 °С с последующим отверждением путем прессования при 145 °С и давлении 320-450 атм. в течение 45 минут. В результате у материалов увеличилась прочность при растяжении и при изгибе в 2 раза, ударная прочность в 1,5-2 раза, модуль упругости при изгибе на 50-60%, удлинение при разрыве составляло 0,1-0,5%. Также с увеличением содержания данных олигомеров, увеличивается количество гель-фракции при экстрагировании отвержденных композитов в тетрагидрофуране. Исходя из того, что температура стеклования (T_g) отвержденного МДИ составляла 69,8 °С, можно предположить о преимущественно линейном строении его макромолекул.

Создание композиционных материалов путем совмещения ПВХ с блочными олигоуретанами и форполимерами (на основе олигоэтиленбутиленгликольадипината и ТДИ), содержащими изоцианатные группы, изучалось в [23]. Смешение компонентов осуществляли на вальцах при 150-170 °С с получением пленочных материалов, которые затем отверждались в водной среде, или влагой воздуха. При отверждении олигомеров образовывались

материалы, со свойствами термоэластопластами с повышенной прочностью при растяжении и низкой остаточной деформацией.

В патентах [24-26] были рассмотрены композиции на основе ПВХ, содержащие изоцианаты на основе МДИ для получения ячеистых вспененных материалов. Смешение компонентов осуществлялось в диссольтвере с получением пастообразного продукта, который в дальнейшем подвергался прессованию при температуре 150-200 °С с получением полувспененного полуфабриката. Окончательное вспенивание совместно с отверждением осуществлялось в среде водяного пара в течение 1-24 часов. Полученные материалы обладают улучшенными механическими свойствами, меньшей деформируемостью при повышенной температуре [25-27], высокой огнестойкостью и малой токсичностью дыма [8], а также высокой химической стойкостью [26].

В работе [27] получали композиционные материалы путем смешения и прессования ПВХ с 10% по массе МДИ совместно с триолом при различном мольном соотношении функциональных ОН/NCO групп. Было показано, что наиболее оптимальным соотношением ОН/НСО групп является до 0,25, при котором увеличивается прочность при растяжении, изгибе и ударная прочность композитов, но снижается динамический модуль упругости и модуль механических потерь.

Известны [28, 29] клеевые композиции на основе полиизоцианата, содержащие ПВХ с целью ускорения процесса пленкообразования и обеспечения повышенной начальной прочности. Данные адгезивы использовались при изготовлении линолеумов с ворсовым основанием, в обувной промышленности.

В качестве изоцианатного РСО мы остановили свой выбор на полиизоцианате (ПИЦ). «Полиизоцианат» не является полимером. На самом деле название подразумевает под собой многокомпонентность данного продукта, представляющего собой смесь основного вещества дифенилметан-4,4'-диизоцианата (МДИ) и его различных гомологов и изомеров с различной молекулярной массой [30]. Другими его названиями являются сырой МДИ, полимерный МДИ или «компонент Б» для получения пенополиуретанов.

Выбор ПИЦ обусловлен низким давлением паров и относительно малой токсичностью при комнатной температуре [31] по сравнению низкомолекулярными изоцианатами, являющихся высокотоксичными соединениями, многие из которых – лакриматоры (соединения раздражающие слизистые оболочки глаз и вызывающих неукротимое слезотечение), систематическое воздействие которых приводит к заболеваниям верхних дыхательных путей. По этой причине на долю ПИЦ приходится около 70% от

общего объема мирового производства МДИ [32], что позволяет упрощать связанные с ним технологические операции.

Для поверхностного усиления готовых изделий из ПВХ путем получения градиентных полу-ВПС проводилась диффузионная модификация формованных образцов «чистого» ПВХ полиизоцианатом марки Lupranate M20S. Изучены закономерности диффузионной пропитки ПВХ полиизоцианатом при различных температурно-временных режимах. Подробно охарактеризованы свойства модифицированных градиентных полимеров после отверждения растворенного в поверхностных слоях ПВХ изоцианатного олигомера [33].

Градиент концентрации олигомера в поверхностных слоях обуславливает изменение свойств по толщине образцов.

Чем больше степень пропитки, тем в большей степени проявляется пластифицирующий эффект, а после термообработки наибольший эффект упрочнения наблюдается при оптимальной концентрации ПИЦ в поверхностном слое (локальная концентрация соответствует 16 м.ч. ПИЦ в ПВХ, что реализуется при температуре набухания 60 °С). Так как отверждение ПИЦ происходит в присутствии даже следов воды, в поверхностном слое при концентрациях ПИЦ, больше оптимального, не обеспечивается необходимая густота сшивки сетчатого полимера вследствие затруднения диффузии воды.

Наибольший максимальный прирост микротвердости (рис.3.1) для ПВХ-образцов (в 1,7 раза) наблюдается при достижении степени насыщения 0,4% в результате пропитки в течение 5 часов при 60 °С или в течение 40 минут при 80 °С с последующим температурным отверждением.

Причиной усиления является образование на поверхности неотделимого градиентного слоя со структурой полу-ВПС, состоящей из сетчатых продуктов отверждения ПИЦ, распределенных в среде линейных макромолекул ПВХ. В результате этого, также происходит залечивание имеющихся в поверхностном слое дефектов и областей с пониженной молекулярной упаковкой путем заполнения и отверждения в них ПИЦ.

Создание на поверхности ПВХ градиентного слоя приводит к повышению общей твердости по Бринеллю на 12-15%, а также износостойкости на 27% (рис.3.2). Как известно, для широкого класса полимеров относительная износостойкость пропорциональна твердости [34].

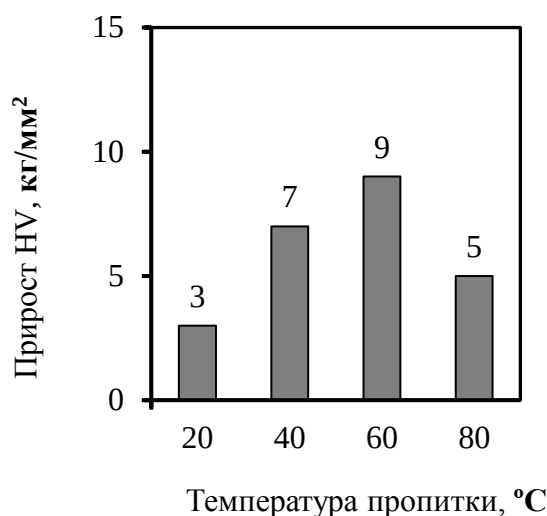


Рис.3.1. Прирост поверхностной микротвердости ПВХ-образцов в зависимости от температуры пропитки в ПИЦ

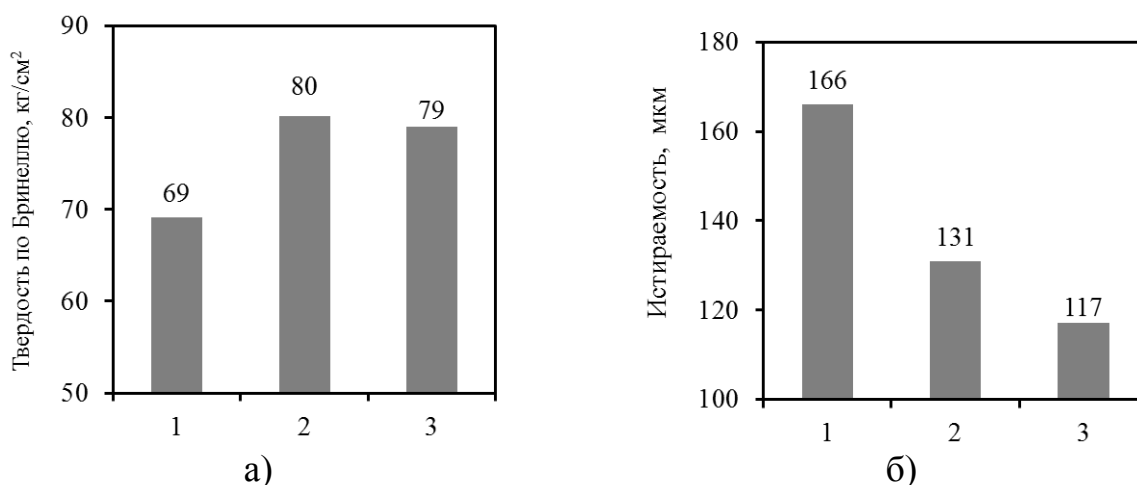


Рис.3.2. Изменение твердости по Бринеллю (а) и истираемости (б) для ПВХ (1), ПВХ после пропитки при 60 °C (2) и 80 °C (3) с последующей ТО

Возникающую в результате модификации структуру можно охарактеризовать как градиентные полу-ВПС, в которых сетчатые продукты отверждения ПИЦ распределены в среде линейных макромолекул ПВХ. Несмотря на то, что влиянию подвергается лишь поверхностный слой ПВХ, в конечном счете, диффузионная модификация приводит к изменению свойств материала в целом.

Характер изменения микротвердости свидетельствует о зависимости свойств градиентных ПВХ-образцов от глубины проникновения молекул реакционноспособного олигомера в полимер, что подтверждается и прямым изучением их структуры.

Анализ микрофотографий увеличенной области поверхностного слоя на поперечном срезе образцов (рис.3.3д) показал, что немодифицированный ПВХ при большом увеличении (5000×) характеризуется рыхлой структурой. В результате диффузионной модификации возникает менее дефектная, уплотнённая структура (рис.3.3е). В поверхностно модифицированных образцах структура является более плотной и менее дефектной.

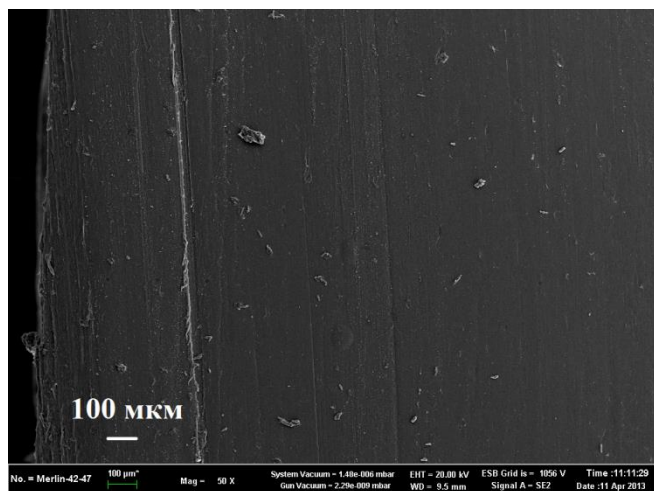
С целью оценки изменения концентрации олигомера в поверхностных слоях был использован метод элементного анализа, с помощью которого проанализирован химический состав градиентных слоев по толщине.

Количественный анализ основан на пропорциональности интенсивности спектральных линий атомной концентрации исследуемого элемента. Определение концентрации элементов проводилась на поперечном срезе ПВХ-образцов в направлении от поверхности к центру по соответствующим точкам через каждые 40 мкм. Анализ проводился по количеству следующих элементов: углерод, кислород и хлор.

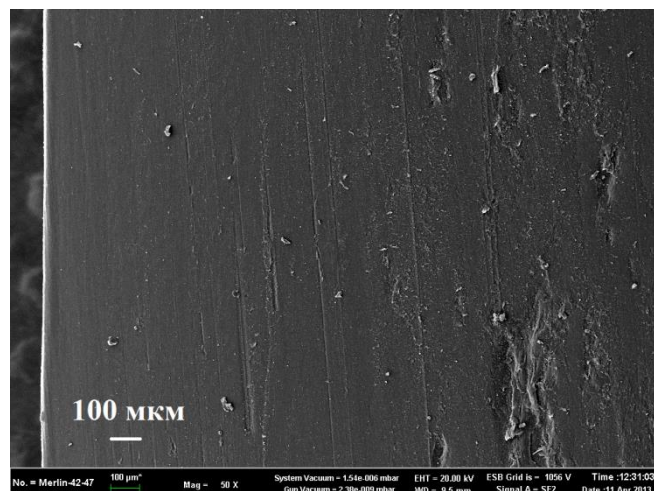
В образцах с оптимальной степенью пропитки ($\alpha=0,4\%$) наибольшая локальная концентрация диффузанта в поверхности ПВХ составляет $\sim 27\%$, которая по мере углубления в образец непрерывно изменяется, что является достаточным для создания усиленного поверхностного слоя. Структура данных образцов можно охарактеризовать типом, когда сетчатые продукты отверждения ПИЦ распределены в матрице линейного поливинилхлорида.

Для образцов, пропитанных при 80 °С, увеличение степени насыщения ($\alpha=1,45\%$) обуславливает высокие значения локальной концентрации ($\sim 130\%$). Поверхность этих образцов характеризуется структурой, где преобладающей фазой являются отвержденные продукты ПИЦ, в которых распределен линейный полимер ПВХ. Далее, по мере удаления к центру образца, когда концентрация диффузанта и, соответственно, отвержденного олигомера уменьшается, происходит инверсия фаз с переходом к структуре, в которой дисперсионной средой является поливинилхлорид, а дисперсной фазой – отвержденные структуры полиизоцианата.

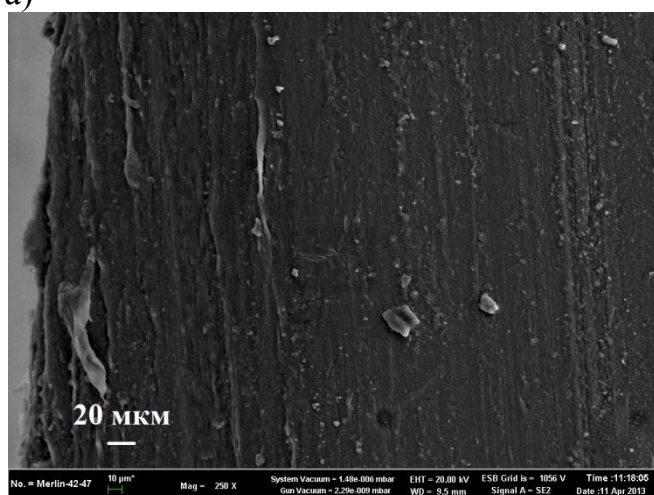
Наибольший эффект упрочнения поверхности ПВХ с оптимальной степенью насыщения, таким образом, обусловлен формированием более тонкой гетерогенной структуры.



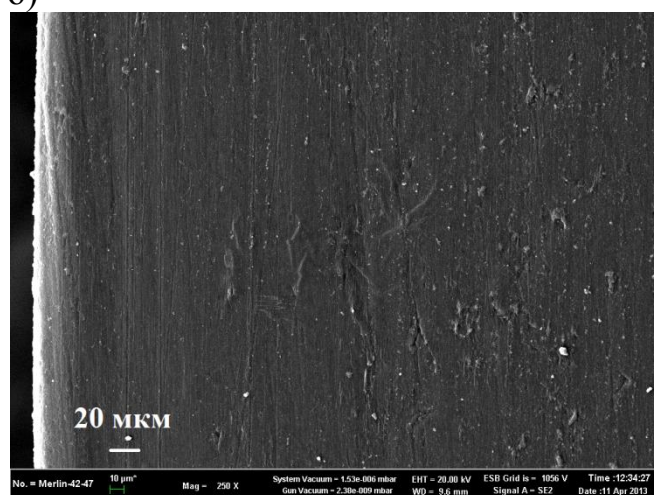
а)



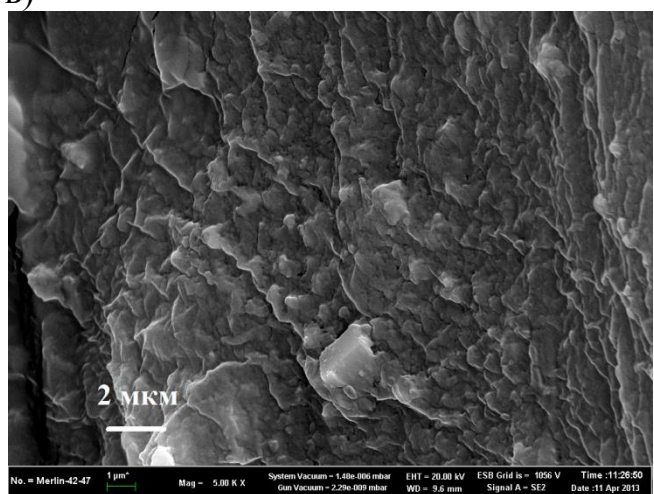
б)



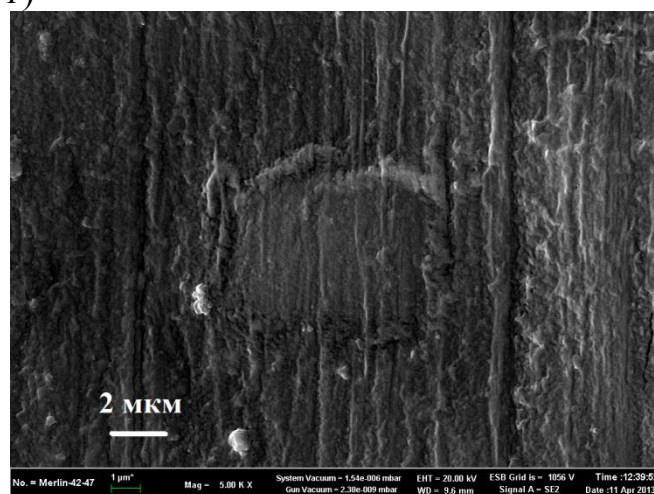
в)



г)



д)



е)

Рис.3.3. Электронные микрофотографии с различным увеличением поперечного среза образцов исходного ПВХ (а, в, д), ПВХ после пропитки при 60 °С (б, г, е) с последующей ТО

На основании вышеприведенных результатов поверхностного диффузионного упрочнения жесткого ПВХ полиизоцианатом были определены [35] технологические параметры пропитки ПВХ в РСО до оптимальной степени насыщения 0,4%, при котором обеспечивается наибольшее повышение эксплуатационных свойств: физико-механических, теплофизических и других:

1 вариант:

- температура пропитки – 60 °С;
- время пропитки – 5 часов;
- время термообработки при 100 °С – 1 час;

2 вариант:

- температура пропитки – 80 °С;
- время пропитки – 40 минут;
- время термообработки при 100 °С – 1 час.

Возникновение градиентного слоя приводит к изменению кислотно-основных свойств поверхности ПВХ-образцов, которое связано с присутствием высокополярных продуктов отверждения ПИЦ, а также его незначительной неотвержденной части. В практическом аспекте увеличение полярности поверхности может оказаться благоприятным фактором при создании различных клеевых соединений или нанесении покрытий.

Модифицирование ПВХ полиизоцианатом способствует увеличению адгезии с клеящим материалом [36]. Использование клея на основе полиуретана позволяет получить клеевые соединения с наибольшей прочностью (3,7-4,3 МПа). Разрушение для модифицированных образцов происходит по материалу клея (когезионное).

В случае использования клеев на основе эпоксидного олигомера (отверждаемый полиэтиленполиамином) и полихлоропренового каучука достигается по абсолютным значениям значительно менее высокая прочность клеевых соединений (0,1-0,95 МПа). Однако, прирост прочности для модифицированных образцов составляет, соответственно, 2 и 7 раз. Характер разрушения в этих случаях – адгезионный.

Как известно, ПВХ является одним из самых химических стойких полимеров. В то время как полимеры на основе известных диффузантов, в том числе, и ПИЦ уступают по этому показателю. Поэтому стояла задача не допустить значительного снижения стойкости в результате поверхностной модификации. Действительно, оказалось, что при диффузионной обработке ПВХ полиизоцианатом химическая стойкость к различным агрессивным средам (растворы, кислот, щелочей, солей) снижается, но не столь критично.

Выявленные изменения свойств определяются особенностями структурообразования и зависят, в первую очередь, возможными химическими превращениями ПИЦ в матрице ПВХ.

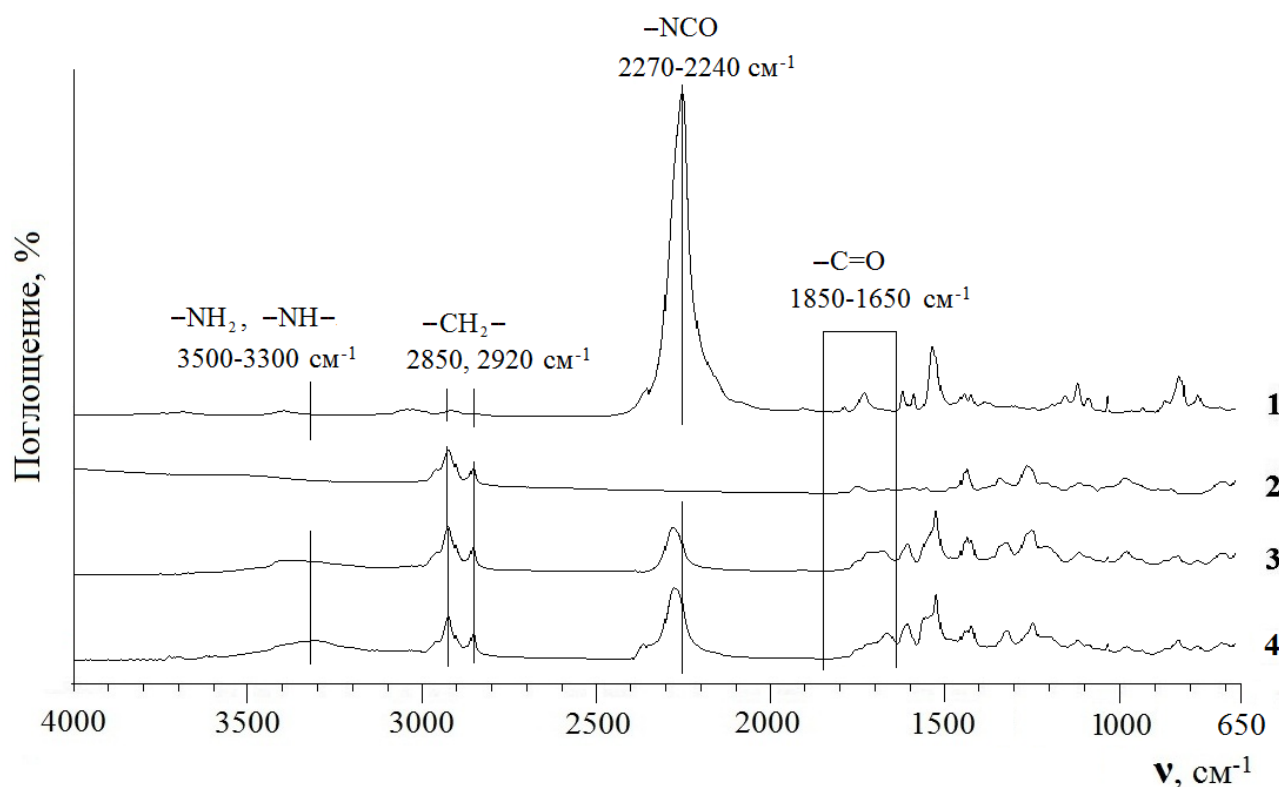
Химические реакции, в которые могут вступать изоцианаты, весьма разнообразны, что связано с высокой степенью ненасыщенности $-N=C=O$ группы [37, 38]. Они могут реагировать с почти любыми соединениями, в которых атомы водорода способны замещаться на натрий, а также реагировать друг с другом. Реакционная способность изоцианатов настолько велика, что они могут отверждаться влагой воздуха, поэтому их хранение и перевозка осуществляется в герметичных, плотно запечатанных бочках.

Изучение химических реакций, протекающих при отверждении ПИЦ в матрице ПВХ, с идентификацией образующихся органических соединений проводились методом ИК-спектроскопии в области частот $1850-1650\text{ см}^{-1}$. В этом интервале спектры имеют сложный контур и представляют собой результирующие пики колебаний карбонильных групп в различных соединениях-продуктах превращения полиизоцианата (рис.3.4).

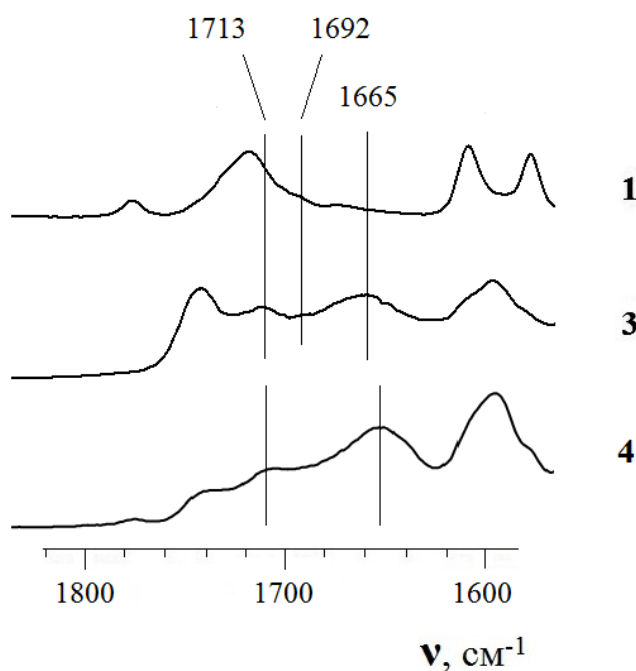
Разделение сложной полосы показало, что в поверхностно модифицированных ПВХ – образцах частоты индивидуальных компонентов соответствуют колебаниям карбонильных групп мочевины, биуретов и изоциануратов, соотношения между которыми, полученные обработкой ИК-спектров с помощью программного комплекса «ВИАЛ», приведены в табл.3.1 [39].

Отличительной особенностью отверждения ПИЦ в поверхностном слое ПВХ является образование изоциануратов (1692 см^{-1}), в результате реакции тримеризации ПИЦ. Возникновением данного соединения можно объяснить наибольший эффект усиления поверхностного слоя ПВХ при оптимальной степени пропитки 0,4%. Изоцианураты имеют высокую твердость, термостойкость. Протекание реакции образования изоциануратов в результате пропитки при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ связано с концентрационным эффектом, при котором из-за разобщенности молекул ПИЦ (средняя локальная концентрация 16,8%) вероятность протекания начальных процессов отверждения олигомера снижается, и, соответственно, увеличивается вклад реакции тримеризации неотвержденной части олигомера. Дополнительным фактором, влияющим на тримеризацию ПИЦ, является стерический эффект объемных молекул изоциануратов, который становится незначительным при малых концентрациях олигомера в матрице ПВХ.

В результате поверхностной (диффузионной) модификации происходит снижение температуры начала интенсивного дегидрохлорирования ПВХ с 225 до $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, которое связано с диссоциацией хлорангидридов карбаминовой кислоты, образованных при взаимодействии ПИЦ и выделяющегося хлористого водорода в процессе термической обработки.



а)



б)

Рис.3.4. ИК-спектры (а) и область колебаний карбонильных групп продуктов превращения ПИЦ (б). Неотвержденный ПИЦ (1), ПВХ (2), поверхностно модифицированный ПВХ при 60 °С (3) и при 80 °С (4)

Таблица 3.1

**Химический состав продуктов превращения ПИЦ
в поверхностно-модифицированных образцах**

Образец	Концентрация карбонильных групп ($-C=O$), содержащихся в различных функциональных группах		
	изоциануратные группы	мочевинные группы	биуретовые группы
ПВХ+ПИЦ (температура пропитки 60 °С)	27,9 % (1692 см^{-1})	40,7% (1665 см^{-1})	23,4% (1713 см^{-1})
ПВХ+ПИЦ (температура пропитки 60 °С)	-	53,3% (1656 см^{-1})	46,4 % (1705 см^{-1})

Таким образом, на основании исследований предложена технология поверхностного диффузионного модифицирования ПВХ полиизоцианатом, заключающаяся в предварительной пропитке изделия. Далее при отверждении олигомера образуются структуры, концентрация которого в матричном полимере уменьшается от поверхности в его глубину. Оптимальная локальная концентрация олигомера в поверхностных слоях составляет 16 масс.%, что способствует усилению поверхности (повышение микротвердости на 70%, твердости по Бринеллю на 16%, износостойкости на 27%).

Проведенные исследования показывают перспективность предложенной модификации, однако, необходимо продолжение работ по оптимизации технологических режимов диффузионной модификации для сокращения времени диффузионной пропитки и снижения температуры последующей термической обработки.

Направления химических реакций в процессе формирования градиентных структур зависят от природы реакционноспособных олигомеров и природы матричного полимера. Безусловно, в этом плане возможно расширение усиливаемых полимеров и реакционноспособных олигомеров для их модификации.

Литература:

1. Абдрахманова Л.А., Фахрутдинова В.Х., Майсурадзе Н.В., Хозин В.Г. Перспективы поверхностного усиления полимерных строительных материалов методом диффузионной модификации // Строительные материалы. – 2005. – № 11. – С.11-13.
2. Abdrahmanova L.A., Fakhrutdinova V.H., Maisuradze N.V., Khozin V.G. Modification of polymer items' surfaces by means of formation of gradient interpenetrating structures /«2nd International Conference on the Chemistry of Construction Materials».- Munchen. 2016. - P.404-407.
3. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т. Особенности химической кинетики формирования взаимопроникающих сеток // Успехи химии. – 1992. – Т.61. – № 12. – С.2187-2214.
4. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T. Phase-separated interpenetrating polymer networks. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2007. «Advanced in polymer science», – V.208. – 234 p.
5. Межиковский С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров: Термодинамика, кинетика, структура. – М.: Наука, 1998. – 233 с.
6. Котова А.В. Фазовая структура поливинилхлорид-олигоэфиракрилатных систем и композитов на их основе. Термодинамические и кинетические закономерности формирования: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. – М., 1988. – 23 с.
7. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. – М.: Химия, 1983. – 232 с.
8. Мачюлис А.И., Торнау Э.Э. Диффузионная стабилизация полимеров, – Вильнюс: Минтис, 1974. – 256 с.
9. Малинский Ю.М. О влиянии твердой поверхности на процессы релаксации и структурообразования в пристенных слоях полимеров // Успехи химии. – 1970. – Т.39. – № 8. – С.1511-1530.
10. Akozali G., Biliyar K., Shen M. Gradient polymers by diffusion polymerization // Journal of applied polymer science. – 1976. – V.20. – Issue 9. – P.2419-2427.
11. Сергеева Л.М., Горбач Л.А. Градиентные взаимопроникающие полимерные сетки: получение и свойства // Успехи химии. – 1996. – Т.65. – № 4. – С.367-376.
12. Martin G.C., Enssani E., Shen M. Mechanical behavior of gradient polymers // Journal of applied polymer science. – 1981. – V.26. – Issue 5. – P.1465-1473.
13. Фахрутдинова В.Х. Поверхностная модификация поливинилхлорида фурановыми олигомерами: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. – Казань, 1993. – 144 с.
14. Абдрахманова Л.А. Диффузионная модификация полимеров реакционноспособными олигомерами: дис. ... док. тех. наук: 02.00.16. – Казань, 1996. – 304 с.
15. Бюист Дж.М. Композиционные материалы на основе полиуретанов [пер. с англ.В.Д.Альперна, Г.А.Гладковского]; под ред.Ф.А.Шутова: изд. «Химия», М., 1982. – 240 с.
16. Беляцкий В.Н., Кривогуз Ю.М. Особенности отверждения олигомерных продуктов из отходов полиуретанов и их применение на практике // Наука и техника. - 2012. - № 2. - С.70-72.
17. Соколова Ю.А., Готлиб Е.М., Соколова А.Г. Полиуретановые композиционные материалы, пластифицированные ЭДОС // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. - 2013. - № 31-2 (50). - С.164-167.

18. *Низина Т.А., Зимин А.Н.* Наполненные эпоксиуретановые композиционные строительные материалы // Региональная архитектура и строительство. - 2011. - № 1. - С.53-59.
19. Мировое производство и рынок толуилендиизоцианата и дифенилметандиизоцианата // Евразийский химический рынок. – 2011. – № 2.
20. *Pittman C.U., Xiaoming X., Lichang W., Toghiani H.* Mechanical and viscoelastic properties of semi-interpenetrating polymer networks of poly (vinyl chloride) / thermosetting resin blends // Polymer Engineering & Science. – 2000. – V.40. – Issue 6. – P.1405-1413.
21. *Pittman C.U., Xu X., Wang L., Toghiani H.* Characterizing semi-interpenetrating polymer networks composed of poly (vinyl chloride) and 5-15% of oligomeric MDI isocyanate crosslinked networks // Polymer. – 2000. – V.41. – Issue 14. – P.5405-5413.
22. *Xu X., Toghiani H., Pittman U.C.* Modeling domain mixing in semi-interpenetrating polymer networks composed of poly (vinyl chloride) and 5% to 15% of crosslinked thermosets // Polymer Engineering & Science. – 2000. – V.40. – Issue 9. – P.2027-2036.
23. *Мальшиева Т.Л., Головань С.В., Менжерес Г.Я.* Реакционноспособные олигоуретаны и термопластичные композиты на их основе // Полімерний журнал. – 2007. – Т.29. – № 1. – С.42-47.
24. Патент 017167. Состав для получения ячеистого вспененного полимерного продукта на основе поливинилхлорида, ячеистый вспененный полимерный продукт и способ его получения (варианты) / Лаури Л., Анг С.Ш., Стигссон Ян Й.К., Брессан Р.; заявитель и патентообладатель Диаб Интернешнл АБ. – № 200802392, заявл.05.06.07; опубл.30.10.12. – С.10.
25. Патент 0456404 A2 EP, МПК С 08 J 9/10, С 08 L 27/06, С 08 L 75/04. Expanded polymer product with distortion temperature, high flame resistance and low smoke toxicity and opacity / Lauri L.; заявитель и патентообладатель. – № 91201188.9, заявл.17.05.91; опубл.27.11.91. – С.6.
26. Патент 0513930 A1 EP, МПК С 08 J 9/00, С 08 J 9/08. Improvements in neither toxic nor environmentally noxious foamed-polymer products / Lauri L.; заявитель и патентообладатель. – № 92201395.8, заявл.15.05.92; опубл.19.11.92. – С.6.
27. *Xu X., Wang L., Toghiani H., Pittman U.C.* Effect of crosslinking on mechanical and viscoelastic properties of semi-interpenetrating polymer networks composed of poly (vinyl chloride) and isocyanate crosslinked networks // Journal of applied polymer science. – 2000. – V.78. – Issue 7. – P.1405-1411.
28. А.с. 459974 СССР, МКИ С 08 J 3/16, С 08 L 99/100. Клей / Кузьмин В.Н., Бершев Е.Н., Прагин М.Я., Кравченко В.К., Гольдин И.А., Метлякова И.Р., Козина Э.А.; заявитель и патентообладатель Владимирский научно-исследовательский институт синтетических смол. – № 1734226/23-05, заявл.04.01.72; опубл.05.01.78, Бюл.№ 1. – С.2.
29. Патент 3086952 US. Adhesive composition comprising a polyisocyanate and a partially dissolved partly suspended copolymer of vinyl chloride and vinyl acetate in organic solvent / Newton C.G.; заявитель и патентообладатель United Shoe Machinery Corporation. – № 343572, заявл.07.06.60; опубл.23.04.63. – С.2.
30. *Горбатенко В.И., Журавлев Е.З., Самарай Л.И.* Изоцианаты. Методы синтеза и физико-химические свойства алкил-, арил- и гетерил-изоцианатов. Справочник / Киев: Наукова думка, 1987. – 447 с.
31. *Берлин А.А., Шутов Ф.А.* Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров. – М.: Химия, 1978. – 296 с.

32. Российский интернет портал «О изоцианатах ТДИ, МДИ» – Режим доступа: <http://isocyanates.ru/mdi.html>.
33. Исламов А.М., Фахрутдинова В.Х., Абдрахманова Л.А., Старостина И.А., Ягунд Э.М., Кузнецова Л.М. Поверхностное усиление ПВХ полиизоцианатом // Известия вузов. Строительство. – 2015. – № 3. – С.28-33.
34. Бартенев Г.М., Лаврентьев В.В. Трение и износ полимеров. – Л.: Химия, 1972. – 240 с.
35. Патент 2553852 RU C2, МПК C08J 7/04, C08J 7/16. Способ поверхностной обработки изделий из поливинилхлорида / А.М.Исламов, В.Х.Фахрутдинова, Л.А.Абдрахманова, В.Г.Хозин; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО “Казанский государственный архитектурно-строительный университет”. – № 2013137156/05, заявл.07.08.13; опубл.20.06.15, Бюл.№ 17. – С.6.
36. Исламов А.М., Фахрутдинова В.Х., Абдрахманова Л.А. Обработка поверхности ПВХ промоторами адгезии // Клеи. Герметики. Технологии. – 2014. – № 4. – С.20-24.
37. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов [пер. с англ.З.А.Кочновой, Ж.Т.Коркишко]; под ред.док.хим.наук С.Г.Энтелеса: изд. «Химия», М., 1968. –470 с.
38. Морозов Ю.Л., Гурешидзе Г.Г. Влияние внешних условий на отверждение изоцианатных форполимеров влагой воздуха // Каучук и резина. – 1993. - № 1. – С.15-17.
39. Исламов А.М., Фахрутдинова В.Х., Абдрахманова Л.А., Старостина И.А., Ягунд Э.М., Кузнецова Л.М. Поверхностное усиление ПВХ полиизоцианатом // Известия вузов. Строительство. – 2015. – № 3. – С.28-33.

Информация для рекламодателей

Information for advertisers

Сетевое издание «Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал» доступно читателю в формате pdf.

Рекламный материал представляется в редакцию в электронном виде на электронный адрес: polymer.kgasu@yandex.ru в соответствии со следующими требованиями: оформление текста рекламы осуществляется в редакторе **Word** со вставлением в текст рисунков (фотографий, графиков, иллюстраций) из файлов формата **.jpeg**. Все рисунки и фотографии должны быть контрастными и иметь разрешение не менее 300 dpi. Иллюстративный материал желательно представлять в цветном варианте.

Стоимость размещения рекламы:

- 1/2 листа формата А4 – 3 000 рублей;
- лист формата А4 – 5 000 рублей.

Если вам потребуется дополнительная информация об условиях размещения рекламы в сетевом издании, пожалуйста, свяжитесь с нами по e-mail: polymer.kgasu@yandex.ru, khozin@kgasu.ru, laa@kgasu.ru.

Условия представления статей и требования к ним

Terms submitting articles and their requirements

1. Авторы представляют рукописи в редакцию в электронном виде (по электронной почте: polymer.kgasu@yandex.ru, khozin@kgasu.ru, laa@kgasu.ru) в соответствии с правилами оформления материалов, приведенными в приложении № 1 (текстовой и графический материал).

2. Представляемые статьи должны соответствовать структуре, приведенной в приложении № 2 (указание места работы всех авторов, их должностей, ученых степеней, ученых званий, название и аннотация статьи, ключевые слова, контактная информация для переписки).

3. Библиографический список приводится после текста статьи в формате, установленном сетевым изданием, из числа, предусмотренных действующим ГОСТом. Примеры оформления библиографических ссылок даны в приложении № 3.

4. Присланная статья будет рецензироваться редакционной коллегией сетевого издания. Редакция предоставляет рецензии по запросам авторам рукописей и экспертным советам в ВАК.

5. Опубликование статей в сетевом издании осуществляется на бесплатной основе.

6. После рассмотрения материалов редакция уведомляет авторов о своем решении электронным письмом. В случае отказа в публикации статьи редакция направляет автору мотивированный отказ.

7. Авторы опубликованных материалов несут ответственность за достоверность приведенных сведений и за использование данных, не подлежащих открытой публикации. Редакция оставляет за собой право внесения редакторской правки. Редакция может опубликовать материалы, не разделяя точку зрения автора (в порядке обсуждения).

8. Аннотации статей, ключевые слова, информация об авторах будут находиться в свободном доступе в Интернете на русском и английском языках: полнотекстовые версии статей – в свободном доступе или доступными только для подписчиков не позднее, чем через год после выхода сетевого издания.

9. Редакция не несет ответственность за содержание рекламы и объявлений.

10. Перепечатка материалов из журнала возможна лишь с письменного разрешения редакции.

Уважаемые авторы, в целях экономии времени следуйте правилам оформления статей в сетевом издании.

Приложение № 1

Правила оформления материалов

Статьи представляются по электронной почте: polymer.kgasu@yandex.ru, khozin@kgasu.ru, laa@kgasu.ru и оформляются следующим образом.

Оформление текста статьи:

- ✓ объем статьи – не менее 3 и не более 15 страниц формата А4;
- ✓ поля: по 2 см с каждой стороны;
- ✓ основной текст статьи набирается в редакторе Word (.doc, .docx) без переносов;
- ✓ шрифт основного текста – Times New Roman, размер – 14, межстрочный интервал – 1,0;
- ✓ отступ первой строки абзаца – 1,25 см;
- ✓ сложные формулы выполняются при помощи встроенного в WinWord редактора формул MS Equation 3.0;
- ✓ формулы располагаются по центру без отступа, их порядковый номер указывается в круглых скобках и размещается на странице справа. Единственная в статье формула не нумеруется. Сверху и снизу формулы не отделяются от текста дополнительным интервалом;
- ✓ для ссылок на формулы в тексте используются круглые скобки – (1), на литературные источники – квадратные скобки [1];
- ✓ библиографический список приводится шрифтом размером 12.

Оформление графического материала:

- ✓ иллюстрации, рисунки, графики и фотографии вставляются в текст после первого упоминания о них из файлов формата .jpeg;

- ✓ подрисовочные подписи даются под иллюстрациями по центру после слова *Рис.* с порядковым номером (шрифт – 12, полужирный). Единственный рисунок в тексте не нумеруется;
- ✓ между подписью к рисунку и последующим текстом – один междустрочный интервал;
- ✓ все рисунки и фотографии должны быть контрастными и иметь разрешение не менее 300 dpi. Иллюстративный материал желательно представлять в цветном варианте;
- ✓ графики нельзя выполнять тонкими линиями (толщина линий – не менее 0,2 мм);
- ✓ ксерокопированные, а также плохо отсканированные рисунки из книг и журналов не принимаются;
- ✓ слово *Таблица* с порядковым номером располагается справа. На следующей строке приводится заголовок к таблице по центру без отступа (шрифт – 12, полужирный). Между таблицей и текстом – один междустрочный интервал. Единственная таблица в статье не нумеруется.

Приложение № 2

Структура статьи

Автор(ы): фотография, обязательное указание мест работы всех авторов, их должностей, ученых степеней, ученых званий (на русском и английском языках).

Заглавие (на русском и английском языках).

Аннотация (на русском и английском языках).

Ключевые слова (на русском и английском языках).

Текст статьи (на русском языке).

Библиографический список в формате, установленном журналом, из числа предусмотренных действующим ГОСТом (на русском и английском языках).

Контактная информация для переписки (на русском и английском языках).

Приложение № 3

Примеры оформления библиографических ссылок

Библиографический список приводится после текста статьи на русском и английском языках. Все ссылки в списке последовательно нумеруются.

1. Описание книги одного автора.

Описание книги начинается с фамилии автора, если книга имеет не более трех авторов. Перед заглавием пишется только первый автор.

Гузеев В.В. Структура и свойства наполненного ПВХ. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012, 284 с.

Гузеев В.В. и др. Структура и свойства наполненного ПВХ / В.В.Гузеев, В.В.Гузеев, В.В.Гузеев. СПб.: Научные основы и технологии, 2012, 284 с.

2. Описание книги четырех и более авторов.

Описание книги начинается с заглавия, если она написана четырьмя и более авторами. Все авторы пишутся только в сведениях об ответственности. При необходимости их количество сокращают. Также дается описание коллективных монографий, сборников статей.

Структура и свойства наполненного ПВХ / В.В.Гузеев, В.В.Гузеев, В.В.Гузеев и др. СПб.: Научные основы и технологии, 2012, 284 с.

3. Описание статьи из журнала

Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Майсурадзе Н.В. Разработка способа усиления эпоксидных полимерных материалов // Известия вузов, Строительство. 1993. № 5. С.115-118.

4. Описание нормативных актов

О государственной судебно-экспертной деятельности в Российской Федерации: Федеральный закон от 31 мая 2001г. № 73-ФЗ // Ведомости Федерального собрания Российской Федерации. 2001. № 17. Ст.940. С.11-28.

5. Описание отчетов о НИР

Проведение испытания теплотехнических свойств камер КХС-12-В3 и КХС-2-12-3: Отчет о НИР (промежуточ.) / Всесоюзный заочный институт пищевой промышленности (ВЗИПП); Руководитель В.М.Шавра. ОЦО 102ТЗ; № ГР8005-7138; Инв.№ 5119699. М., 1981. 90 с.

6. Описание патентных документов

Патент на изобретение № 2450037. Древесно-полимерная композиция на основе жесткого поливинилхлорида. Бурнашев А.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Колесникова И.В., Хозин В.Г. по заявке № 20101513/05 опубликовано: 10.05.2012, бюлл.№ 13.

7. Описание электронных научных изданий

Иванов А.А. Синтетическая природа маски в актерском искусстве // Культура&общество: электронный журнал. М.: МГУКИ, 2004. № государственной регистрации 0420600016. URL: <http://www.e-culture.ru/Articles/2006/Ivanov.pdf> (дата обращения: 12.08.2006).

РЕДАКЦИЯ

Главный редактор	доктор технических наук, профессор Хозин В.Г.
Заместитель главного редактора	доктор технических наук, профессор Абдрахманова Л.А.
Заместитель главного редактора по финансовым вопросам	Бобырева Н.И.
Помощник главного редактора	Синцова Л.В.
Технический администратор	Фалеев В.И.
Переводчик	Чутаев Б.Р.

Адрес редакции:

420043, Российская Федерация, Республика Татарстан,
г.Казань, ул.Зеленая, д.1, КГАСУ, кафедра ТСМИК
Интернет: <http://polymer.kgasu.ru>
E-mail: polymer.kgasu@yandex.ru

**Регистрационный номер издания,
как средства массовой информации**
Эл № ФС77-56829 от 29.01.2014г.

Учредитель сетевого издания
ФГБОУ ВПО «Казанский государственный
архитектурно-строительный университет»

Дата размещения на сайте
13 декабря 2016 года

Минимальные системные требования, необходимые для доступа к изданию:

- операционная система: Windows/Linux/Mac;
- частота процессора: от 100 MHz и выше;
- оперативная память: 64 Mb;
- память на жестком диске: 20 Mb;
- необходимые программы: Adobe Acrobat Reader 5.0 и выше;
- Internet-браузер, совместимый с вашей операционной системой.