

ISSN 2312-3028

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 (5), 2017

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



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

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

**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

НИЗАМОВ Рашит Курбангалиевич

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

**NIZAMOV Rashit Kurbangalievich**

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

СУЛЕЙМАНОВ Альфред Мидхатович

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

**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. Ogareva

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

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие редактора	7-9
<i>Абдулхакова А.А., Хозин В.Г.</i>	
Полимерцементные композиции на основе водной эмульсии эпоксидного олигомера	10-17
<i>Газизов К.И., Макаров Д.Б.</i>	
Полимерасфальтобетоны с применением нефтяных дорожных битумов, модифицированных смесевыми термоэластопластами	18-25
<i>Закирова Г.В., Фахрутдинова В.Х., Исламов А.М.</i>	
Поверхностная модификация поливинилхлорида реакционноспособным эпоксидным мономером	26-35
<i>Шадрухин Д.А., Абдрахманова Л.А.</i>	
Наномодификация карбамидного пенопласта	36-45
<i>Шайбакова В.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.</i>	
Эффективные связующие агенты для производства древесно- полимерных композитов на основе поливинилхлорида	46-52
<i>Шаринов Б.Ф., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.</i>	
Влияние антипиренов на технологические эксплуатационные свойства поливинилхлоридных композиций	53-60
Информация для рекламодателей	61
Условия представления статей и требования к ним	62-68

CONTENTS

Preface	7-9
<i>Abdulkhakova A.A., Khozin V.G.</i>	
Cement compositions modified with an aqueous emulsion of an epoxy oligomer	10-17
<i>Gazizov K.I., Makarov D.B.</i>	
Polymerasphalt concrete with the use of petroleum road bitumen modified with blended thermoplastic elastomers	18-25
<i>Zakirova G.V., Fakhrutdinova V.Kh., Islamov A.M.</i>	
Surface modification of polyvinyl chloride by the reactive epoxy monomer	26-35
<i>Shadruhin D.A., Abdrakhmanova L.A.</i>	
Nanomodification of carbamide foam plastic	36-45
<i>Shaibakova V.I., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K.</i>	
Effective binding agents for production Of wood-polymeric composites based On polyvinyl chloride	46-52
<i>Sharipov B.F., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K.</i>	
Influence of antipirenes on technological And operational properties of polyvinyl chloride compositions	53-60
Information for advertisers	61
Terms submitting articles and their requirements	62-68

**Предисловие редактора/
Preface**

Уважаемые читатели!

Этот номер научного интернет-журнала «Полимеры в строительстве» мы решили посвятить работам наших магистрантов, занимающихся созданием новых и модификацией существующих полимерных строительных материалов. Здесь представлены не все разработки (и не всех) магистрантов. Диапазон их научных исследований, которые отражаются в научных публикациях, заявках на патенты, изготовлении опытных образцов для участия на различных выставках и конкурсах, весьма широк.

В соответствии с решением Ученого совета КГАСУ в течение 4 лет на базе нашей кафедры «Технологии строительных материалов, изделий и конструкций» ведется подготовка магистров в рамках направления 08.04.01 «Строительство» по профилю программы магистратуры «Современные полимерные материалы и нанокompозиты в строительстве». С 2017 года дисциплины этого профиля входят в новую, более расширенную, программу магистратуры «Ресурсосберегающие технологии стеновых и изоляционных материалов и изделий».

Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций Казанского государственного архитектурно-строительного университета является правопреемником кафедры пластических масс, созданной в КИСИ в 1967 году и выпускавшей инженеров-технологов-строителей по специальности «Производство строительных изделий на основе полимеров». Таких специализированных кафедр в Советском Союзе было всего две. Сейчас осталась одна наша, которая является базовой в России по научно-техническим исследованиям в области полимерных строительных материалов, и готовит технологов-строителей для этой отрасли. Полимерные материалы – это будущее не только промышленности синтетических полимеров, но и перспективная отрасль строительной индустрии.

Раскрытие приоритетных направлений развития строительного полимероведения отражается в соответствующих дисциплинах магистратуры и аспирантуры, даже в условиях сокращения бюджетного финансирования. Россия богата не только природными ресурсами, но и талантливой и энергичной молодежью, стремящейся к познанию и инновациям. Конечно, идет небезуспешно «охота» западного бизнеса за молодыми российскими «мозгами». И наша задача – удержать их в России, дать возможность раскрыться здесь, дома.

Направления научно-исследовательских работ в процессе обучения в магистратуре разнообразны, и каждый обучающийся может найти для себя интересную перспективную тему и опытного научного руководителя.

Разработки и исследования защитно-декоративных, отделочных, тепло-, звуко- и гидроизоляционных материалов и изделий, составов для антикоррозионной защиты строительных конструкций, разработка новых видов композиционных полимерных

материалов, в том числе, полимерных нанокмозитов, эффективные методы сочетания органических и неорганических полимеров, возможности широкого и эффективного использования многочисленных и многотоннажных отходов и побочных продуктов целого ряда других отраслей промышленного производства и теплоэнергетики... И это далеко не полный перечень, где совместно с ведущими преподавателями могут приложить свои знания будущие магистранты.

Учебу в рамках нашей магистерской программы вполне могут осилить и привести свою специфику выпускники таких профилей подготовки, как:

- строители (промышленное, гражданское и специальное строительство);
- дорожники (у нас успешно ведутся разработки битумполимерных вяжущих и асфальтобетонов, серобетонов и серощебня, дорожных песчаных бетонов и т.д.);
- экологи, стоящие на защите окружающей среды при организации производств новых видов строительных материалов, в том числе, полимерных, использующих промышленные отходы в составе полимерных композиций;
- проектировщики, конструкторы и архитекторы, для которых полимерные композиционные материалы с высочайшими значениями удельных значений прочности и жесткости открывает широкие возможности для создания новых, в том числе, необычных конструкций и архитектурных форм;
- и, наконец, экономисты, поскольку производства полимерных строительных материалов отличается малой капиталоемкостью, быстрой окупаемостью и рентабельностью.

В университете созданы необходимые условия для выполнения магистрантами квалифицированных исследований прикладного характера. Выпускающая кафедра «Технологии строительных материалов, изделий и конструкций» использует информационную сеть университета, Internet, оснащена современным испытательным и технологическим оборудованием, приборами и установками для исследований и разработки новых полимерных строительных материалов. На кафедре функционируют Инжиниринговый Центр «СТРОЙХИМКОМПОЗИТ» и Испытательный центр «ТАТСТРОЙТЕСТ», в деятельности которых могут участвовать и магистранты.

Руководство магистратурой на кафедре осуществляют доктора технических наук, профессора Хозин В.Г. и Абдрахманова Л.А. Руководство студентами-магистрантами и преподавание специальных дисциплин осуществляется научными руководителями с учёными степенями докторов и кандидатов наук, профессорами и доцентами кафедры «Технология строительных материалов, изделий и конструкций»: проф., докт..техн.наук Хозин В.Г., проф., докт..техн.наук Абдрахманова Л.А., проф., докт..техн.наук Низамов Р.К., доценты, кандидаты наук Колесникова И.В., Фахрутдинова В.Х., Майсурадзе Н.В., Макаров Д.Б., Аюпов Д.А.

Коллектив кафедры обладает большим научным потенциалом, который формируют высококвалифицированные преподаватели и ученые, являющиеся ведущими специалистами в своих направлениях в России и известные за рубежом. Они выполняет большой объем договорных работ, участвует в различных конкурсах, грантовых программах, инновационных проектах.

Сейчас промышленность полимерных строительных материалов испытывает кадровый «голод», особо нуждаясь в специалистах-технологах с инновационной направленностью и навыками научных исследований.

Прошедшие годы интенсивных исследований и технологических разработок в области «строительных» полимеров не только ничего не убавили в их оценке, а наоборот, углубили и выявили новые возможности, определили границы эффективного применения.

Мы хотим привлечь молодые умы и энергию магистрантов к проблемам полимероведения, технологий производства и применения полимерных строительных материалов, с целью расширения знаний и компетенций у молодых магистров – выпускников кафедры, понимания ими специфики полимеров, как высокоэффективных строительных материалов.

Разработка эффективных полимерных строительных материалов и изделий включает такие вопросы, как выбор сырья, проектирование состава и управление технологией переработки, обеспечивающей высокие эксплуатационные свойства товарного продукта (изделия, конструкции), конкурентоспособного на рынке, отвечающего экологическим и санитарно-эпидемиологическим требованиям, пригодного для безопасной утилизации в конце «жизненного цикла». Приоритетные секторы применения полимерных материалов и изделий – это теплоизоляция, гидроизоляция и герметизация, отделочные и специальные работы.

Кстати, реализуемая нынешняя магистерская программа «Ресурсосберегающие технологии стеновых и изоляционных материалов и изделий» включает не только эффективные технологии полимерных материалов, но также и керамических, и силикатных.

Мы ждем молодых, энергичных, целеустремленных!



Главный редактор Вадим Хозин
д.т.н., профессор,
Заслуженный деятель науки РФ и РТ,
заведующий кафедрой технологии
строительных материалов, изделий
и конструкций Казанского ГАСУ

УДК 691.537

АБДУЛХАКОВА Алина Азатовна, магистрант Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

ХОЗИН Вадим Григорьевич, д.т.н., профессор Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

ABDULKHAKOVA Alina A., Master's Degree student of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

KHOZIN Vadim G., doctor of technical sciences, professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

ПОЛИМЕРЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ВОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА

CEMENT COMPOSITIONS MODIFIED WITH AN AQUEOUS EMULSION OF AN EPOXY OLIGOMER

Изложены теоретические основы в области полимерцементных композитов. Рассмотрены основные виды полимеров, применяемых для модификации «чистых» цементных систем. В качестве модификатора выбрана эпоксидная композиция, ввиду высокого комплекса технологических свойств.

Библиография – 10 ссылок.

The theoretical bases of problems in the area of polymer composites are stated. Main types of polymers used for modification of the "pure" cement systems are studied. The epoxy resin has been chosen as a modifier due to its better technological properties.

References – 10 ref.

Ключевые слова: полимерцементные композиции, водные эмульсии эпоксидных смол, состав, структура.

Key words: polymer-cement compositions, aqueous emulsions of epoxy resins, proportion, structure.

Композиционные материалы получают путем комбинирования различных составляющих, которое даёт новый материал более сложной структуры, но в котором его компоненты сохраняют свою индивидуальность [1].

Одним из перспективных направлений создания композиционных материалов является модифицирование бетонов полимерами. Одним из первых смеси синтетических полимеров с цементом применил Лео Хедрик Бакеланд, который смешивал фенольно-формальдегидную смолу с цементом или гипсом, и прессовал из полученной смеси изделия различной конфигурации.

На рис.1 представлена классификация способов получения бетонов модифицированных при помощи полимеров [2].



Рис.1. Классификация способов модификации бетонов полимерами

Полимерцементным (П/Ц) бетоном называют искусственный каменный материал, связующими которого являются полимер и цемент, заполнителями – песок и щебень. В отличие от обычных бетонов с добавками, которые из-за малых количеств, практически не меняют структуру бетона, содержание полимера в полимерцементных бетонах достаточно велико. Это позволяет получать материалы с новыми свойствами. Они обладают несколько большей прочностью и повышенной износостойкостью, морозостойки по сравнению с обычными бетонами. Такие характеристики позволяют применять данный вид материала для ремонтных работ на гидросооружениях, различных видах скважин, радиозащитных сооружениях и т.д. [3].

Полимерцементные материалы представляют собой композиты, образованные путем отверждения двух реакционноспособных систем. Свойства получаемых материалов зависят от многих факторов: качества цемента, вида полимера, полимерцементного отношения, водоцементного отношения (В/Ц) и др.

Технология таких бетонов практически не отличается от обычной, технологические схемы различаются лишь по способу введения полимерных добавок:

1. Введением в бетон при смешивании водных дисперсий полимеров (поливинилацетата или синтетического каучука), распадающихся в бетонной смеси с выделением воды, при этом обезвоженный полимер выполняет роль дополнительного связующего.

2. Добавлением в воду затворения водорастворимых мономеров и полимеров (фуранового и поливинилового спиртов, эпоксидных, фенолформальдегидных смол и т.п.) с последующим их отверждением в бетоне нагревом или с помощью отвердителей.

3. Добавлением в воду затворения водонерастворимых олигомеров и полимеров.

4. Пропиткой бетона на необходимую глубину маловязкими полимерами (карбамидами, стиролом и др.), которые отверждаются непосредственно в бетоне.

Выбор полимерного компонента зависит от различных факторов: стоимости, а также требований, которые предъявляются к готовому материалу по плотности, деформационной прочности, химической стойкости и ряду других характеристик.

Рассмотрим полимеры, часто применяемые в П/Ц-композициях [4]:

1. Поливинилацетат (ПВА).

Недостаток материалов на основе дисперсий поливинилацетата - чувствительность к воде: материалы набухают и на них могут появиться высолы. Это объясняется наличием в дисперсии поливинилового спирта и способностью самого полимера набухать в воде. Так как дисперсия имеет слабокислую реакцию (рН 4,0...6,0), при ее нанесении на металлические поверхности возможна коррозия металла.

2. Полиэфирные смолы.

Твердение полиэфирных смол сопровождается значительной усадкой – до 10% по объему, что может привести к появлению трещин и разрушению изделий.

3. Карбамидные смолы.

Основная трудность применения карбамидных смол в полимерных бетонах – наличие значительного количества свободной воды в твердеющей

смеси, а использование их в полимерцементных материалах затруднено необходимостью поддержания кислой реакции среды.

4. Фенолальдегидные смолы.

В отвержденном виде фенолальдегидные смолы хрупкие и требуют дополнительной модификации другими полимерными веществами.

5. Ацетоноформальдегидные (АЦФ) смолы.

Благоприятное влияние щелочной среды на твердение АЦФ смол указывает на возможность их использования в полимерцементных материалах.

Однако их применение в технологии полимербетонов и полимерцементных материалов сдерживается их дефицитностью.

6. Полиуретановые смолы.

Химически активные олигомеры, легко отверждающиеся водой, гликолями. Обладают высокой прочностью, эластичностью, износо- и химической стойкостью. Применение их в технологии полимербетонов и полимерцементных материалов сдерживается их дефицитностью.

7. Эпоксидные смолы (ЭС).

Системы модифицированные эпоксидной смолой обладают такими свойствами, как высокие прочность и сцепление, хорошая водостойкость и химическая стойкость, устойчивость к коррозии и т.д. Существуют полимеры, которые по определенным характеристикам (температуре стеклования, модулю упругости и др.) превосходят отвержденные ЭС, но по комплексным свойствам эпоксиды не имеют равных среди других полимеров, что и позволяет их использовать в качестве одного из главных компонентов полимерцементных композитов.

Исследования в области модифицирования цементных систем эпоксидной смолой не получили широкого развития, в связи с высокой стоимостью и повышенной трудоемкостью.

Трудоемкость производства определена двумя факторами:

1. Процессом совмещения эпоксидной смолы с цементом осложнен из-за высокого показателя вязкости эпоксидной смолы ($\sim 20 \text{ Па}\cdot\text{с}$). В связи с этим проводят предварительное эмульгирование смолы в воде [5]. Для диспергирования смолы и последующего обеспечения стабильности эмульсии необходимо вводить поверхностно-активные вещества (ПАВ) и стабилизаторы соответственно. Для диспергирования смолы до достижения размеров дисперсной фазы в микрометрах также важную роль играют ПАВ. В работах [6, 7] исследовано влияние ПАВ различной природы на стабильность и размерность частиц смолы в эмульсии.

При получении эмульсии важно учитывать размер дисперсной фазы (смолы), так как при смешении водной эпоксидной эмульсии с цементом

происходит частичная коагуляция смолы, что в последующем снижает эксплуатационные свойства будущего материала.

2. Процесс отверждения П/Ц материала.

Совмещение минерального и полимерного вяжущего приводит к замедлению процесса отверждения композитной системы, так для достижения максимального прочностного показателя образцам необходимо в среднем 60 суток твердения в нормальных условиях [8].

В присутствии полимерных добавок изменяется кинетика гидратации клинкерных минералов, причем с ростом П/Ц наблюдается снижение скорости взаимодействия частиц с водой.

Процесс гидратации C_3S в водных растворах большинства органических добавок замедляется, особенно на начальных стадиях твердения. После 20-30 суток взаимодействия степень гидратации алита одинакова в контрольных и пластифицированных системах. При этом фазовый состав цементного камня представлен волокнистыми гидросиликатами и гидроксидом кальция.

На гидратацию C_2S органические добавки практически не оказывают влияния, поскольку этот минерал в начальные сроки характеризуется низкой активностью, а в поздние сроки воздействие полимерной составляющей снижается. Наибольшее влияние органические компоненты оказывают на взаимодействие C_3A с водой, причем изменяется не только скорость процесса, но и фазовый состав цементного камня.

Нами [9] совместно с сотрудниками научно-производственной фирмы ООО «Рекон» разработаны коллоидно-химически устойчивые водные дисперсии эпоксидных смол. Применение данных эмульсий позволяет облегчить процесс совмещения компонентов. Присутствующая в эмульсии вода расходуется на гидратацию минералов цементного клинкера, что одновременно ускоряет процесс отверждения композиции. Исследование [10] структуры композита в широком концентрационном диапазоне показало, что совмещение органической и минеральной составляющих приводит к взаимному влиянию на структурообразование каждого компонента, при этом варьирование полимерцементного отношения влияет на природу матрицы композита. Вяжущее, будучи в исходном состоянии двухфазной системой, в отвержденном состоянии также представляют собой гетерофазные, но твердые системы, состоящие из непрерывной матрицы и дисперсной фазы в виде частиц неправильной формы. Морфологическая структура жидких эмульсий «наследственно» переходит в структуру отвержденных композитов (рис.2).

Из фотографий видно, что композиции имеют гетерогенную структуру, на шлифе полимерная часть представлена «темным» полем, а минеральная – «светлыми» включениями.

Абдулхакова А.А., Хозин В.Г.
 Полимерцементные композиции
 на основе водной эмульсии эпоксидного олигомера

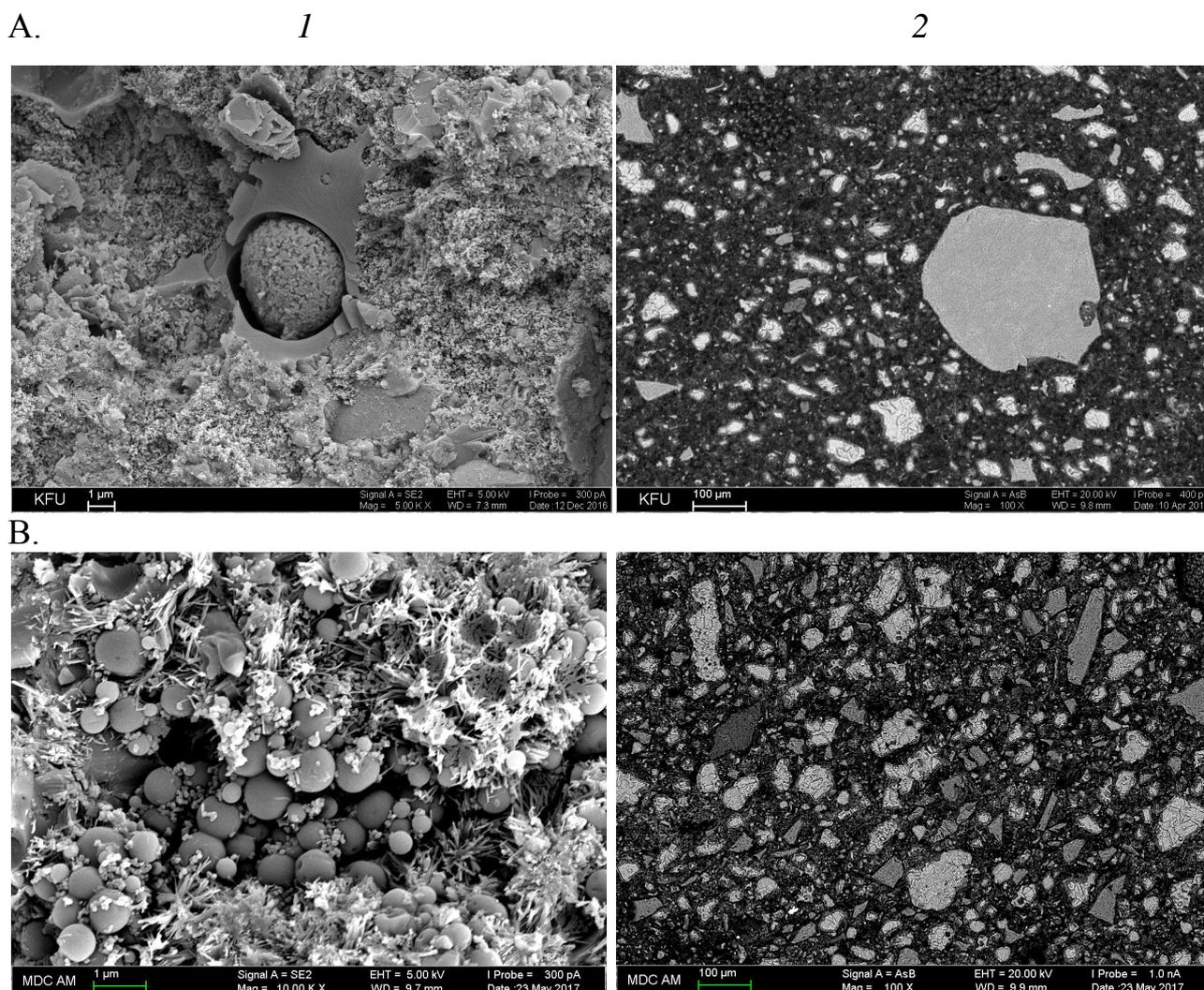


Рис.2. Микрофотографии отвержденной полимерцементной композиции:
 1-скол, 2-шлиф (А - П/Ц=0,5; В - П/Ц=0,1)

Таким образом, исследование структуры цементных композиции, модифицированных эпоксидным олигомером, диспергированным в водной среде, показало, что введение полимера влияет на структурообразование композита. При варьировании П/Ц отношения от 0,1 до 0,5 полимер из дисперсной фазы на микроуровне при П/Ц=0,1 переходит в дисперсионную среду при П/Ц=0,5.

Библиографический список:

1. Справочник по композиционным материалам / Под ред. Дж.Любина // М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.
2. Классификация полимерцементных композиций [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://stroy-server.ru>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 15.09.2016).
3. Черкинский Ю.С. Полимерцементный бетон. М.: Стройиздат, 1984. 213 с.
4. Попов К.Н. Полимерные и полимерцементные бетоны, растворы и мастики: учебное пособие для СПТУ. – М.: "Высшая школа", 1987. – 72 с.
5. Патент 2165946 Российской Федерации, МПК С 09 D 5/025/02. Способ получения водоземulsionной эпоксидной композиции / Амирова Л.М., Мангушева Т.А., Сайфутдинов Р.Х., Шапаев И.И., Прохоров А.А.; заявитель и патентообладатель Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева – № 99116127/04; заявл. 16.07.1999; опубл. 27.04.2001, Бюл. № 12.
6. Кошевар В.Д. Свойства и применение водных дисперсий эпоксидного олигомера, полученных в присутствии эмульгаторов различного типа // Журнал прикладной химии. – 2013. – № 7. – С.1148-1155.
7. Кошевар В.Д., Гончарик И.И., Бусел Д.А. Влияние концентрационного фактора и природы эмульгатора на тип, устойчивость и структурно-реологические свойства эмульсии на основе эпоксидного олигомера // Журнал прикладной химии. – 2011. – № 11. – Т.84. – С.1859-1865.
8. Бусел Д.А., Шкадрецова В.Г. Гидрофобизирующий состав на основе водной дисперсии эпоксидной смолы // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. - 2012. - № 1. - С.11–14.
9. Старовойтова И.А., Дрогун А.В., Зыкова Е.С., Семенов А.Н., Хозин В.Г., Фирсова Е.Б. Коллоидно-химическая устойчивость водных дисперсий эпоксидных смол // Строительные материалы. – 2014. - № 10. – С.4.
10. Хозин В.Г., Абдулхакова А.А., Старовойтова И.А., Зыкова Е.С. Цементные композиции, модифицированные водной эмульсией эпоксидного олигомера // Строительные материалы. – 2017. - № 5. – С.92-96.

Reference:

1. Handbook of composite materials / Ed.J. Lubin // M.: Mechanical Engineering, 1988. - 448 p.
2. Classification of polymer-cement compositions [Electronic resource]. - Access mode: <http://stroy-server.ru>. - The title from the screen. - (Date of circulation: 15.09.2016).
3. *Cherkinsky Yu.S.* Polymer cement concrete. - Moscow: Stroizdat, 1984. - 213 p.
4. *Popov K.N.* Polymeric and polymer-cement concretes, solutions and mastics: a manual for SPTU. - Moscow: "High School", 1987. - 72 p.
5. Patent 2165946 of the Russian Federation, IPC C 09 D 5/025/02. Method for preparation of water-emulsion epoxy composition / Amirova L.M., Mangusheva T.A., Sayfutdinov R.Kh., Shapaev I.I., Prokhorov A.A.; Applicant and patent holder Kazan State Technical University. A.N.Tupolev - No. 99116127/04; Claimed. 16.07.1999; Publ. 27.04.2001, Bul. № 12.
6. *Koshevar V.D.* Properties and application of aqueous dispersions of epoxy oligomer, semi-doped in the presence of emulsifiers of various types // Journal of Applied Chemistry. - 2013. - № 7. - P.1148-1155.
7. *Koshevar V.D. Goncharik I.I., Busel D.A.* Influence of the concentration factor and the nature of the emulsifier on the type, stability and structural-rheological properties of the emulsion based on an epoxy oligomer // Journal of Applied Chemistry. - 2011. - № 11. - T.84. - P.1859-1865.
8. *Busel D.A., Shkadretsova V.G.* Hydrophobizing composition based on aqueous dispersion of epoxy resin // Izvestiya of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of chemical sciences. - 2012. - № 1. - P.11-14.
9. *Starovoitova I.A., Drogun A.V., Zyкова E.S., Semenov A.N., Khozin V.G., Firsova E.B.* Colloid-chemical stability of aqueous dispersions of epoxy resins // Stroitel'nye materialy [Construction materials]. - 2014. - № 10. - P.4.
10. *Khozin V.G., Abdulkhakova A.A., Starovoitova I.A., Zyкова E.S.* Cement compositions modified with an aqueous emulsion of an epoxy oligomer // Stroitel'nye materialy [Construction materials]. - 2017. - No. 5. - P.92-96.

УДК 691.175.5/.8

ГАЗИЗОВ Карим Ильдарович, магистрант Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

МАКАРОВ Дмитрий Борисович, к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций КГАСУ

GAZIZOV Karim I., Master's Degree student of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

MAKAROV Dmitry B., Associate Professor of the Department of Building Materials Technology, Products and Structures Kazan State University of Architecture and Engineering, Ph.D.

ПОЛИМЕРАСФАЛЬТОБЕТОНЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ НЕФТЯНЫХ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СМЕСЕВЫМИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТАМИ

POLYMERASPHALT CONCRETE WITH THE USE OF PETROLEUM ROAD BITUMEN MODIFIED WITH BLENDED THERMOPLASTIC ELASTOMERS

При введении смесового термоэластопласта (ТЭП) в битум наблюдается эффект от полимерной модификации дорожного битума – понижение температурной чувствительности полимер-битумного вяжущего (ПБВ), то есть увеличение его теплостойкости летом и трещиностойкости – зимой. Не менее важно, что при введении ТЭП в битум, вяжущее приобретает эластичность – способность к восстановлению первоначальных размеров и формы после снятия нагрузки. Асфальтобетоны на основе ПБВ обладают повышенной прочностью, водо- и морозостойкостью, сдвигоустойчивостью, трещиностойкостью, устойчивостью к образованию колеи летом и поперечных температурных трещин зимой, что определяет эффективность полимерасфальтобетонных дорожных покрытий.

Библиография – 10 ссылок.

When a mixed thermoplastic elastomer (TEP) is introduced into bitumen, the effect of polymeric modification of road bitumen is observed: a decrease in the temperature sensitivity of polymer-bitumen binder (PBB), i.e. Increase in its heat resistance in summer and crack resistance in winter. It is equally important that when the TEP is introduced into the bitumen, the binder acquires elasticity-the ability to restore the original dimensions and shape when the load is removed. Asphaltic concrete based on PBW has increased strength, water and frost resistance, shear stability, crack resistance, resistance to the formation of the track in summer

and transverse temperature cracks in winter, which determines the effectiveness of polymer-concrete road pavements.

References – 10 ref.

Ключевые слова: полимер, битум, смесевой термоэластопласт, битум-полимерное вяжущее, щебеночно-мастичный асфальтобетон, полимерасфальтобетон.

Key words: polymer, bitumen, blended thermoelastoplast, bitumen-polymer binder, crushed stone-mastic asphalt concrete, polymerasphalt.

Битумы относятся к органическим вяжущим материалам и обладают уникальными свойствами, которые позволяют их использовать в качестве вяжущих для асфальтобетонных смесей. До последних 20-30 лет битум по комплексу технологических, эксплуатационно-технических и экономических показателей в целом удовлетворял потребителей продукции на его основе, а невысокая долговечность компенсировалась его низкой стоимостью, оправдывая ремонт асфальтобетонных покрытий. Однако, с ростом цен на нефть и энергию, с одной стороны, и с возрастанием интенсивности воздействий на дорожные покрытия, с другой (увеличение осевой нагрузки автомобилей и рост интенсивности их движения на дорогах), экономически целесообразный срок службы асфальтобетонных покрытий стал превышать их фактическую долговечность.

Основные недостатки битума – атмосферное старение и, что более важно, низкая деформационная стабильность в интервале температур эксплуатации. Последнее означает стеклование и охрупчивание битума в осенне-зимний период и течение (оплывание, колееобразование и т.п.) в летний. Причина этих недостатков заключается в самой природе битума, точнее в его химическом составе и дисперсной структуре. Практическое отсутствие высокомолекулярных линейных соединений: асфальтены – полициклические твердые продукты, а мальтены (смолы и масла) – не содержат линейных молекул с молекулярной массой более 2500-3000, которое предопределяет лишь вязко-текучие деформации битума в узком температурном интервале [1, 2].

Химическая технология получения битума из нефтяных продуктов в том виде, в котором она сейчас реализуется, по-видимому, исчерпала себя. Остается путь физико-химической модификации битума путем совмещения его с гибкоцепными полимерами, в первую очередь, с эластомерами и термопластами. Эти полимеры – модификаторы обладают способностью к высокоэластическим деформациям (в крайнем случае, вынужденно-эластическим) как при весьма низких температурах (от -40 до -60 °С), так и при высоких (более 100 °С). В

битуме, как в дисперсной системе коагуляционного типа, определяющую роль при переработке и эксплуатации играет мальтеновая фракция (смесь смол и масел), являющаяся непрерывной дисперсионной средой. Она же и является наиболее предрасположенной к модификации компонентом битума [3-5].

Для модификации битумов в настоящее время опробовано большинство промышленных линейных полимеров – термопластов и эластомеров (каучуков), некоторые из олигомеров (в том числе реакционноспособные олигомерные каучуки), вулканизаты (резины) и девулканизаты (деструктанты) [6-7].

К полимерам, используемым для модификации кровельных и дорожных битумов, предъявляется ряд технико-экономических требований:

1. Способность совмещаться с битумами.
2. Широкий температурный интервал высокоэластичности от минус 60 до +100 °С.
3. Высокая стойкость к ультрафиолету, озону, термическим воздействиям, воде.
4. Доступность и низкая цена.

Полимеры, используемые для модификации дорожного битума, должны обеспечивать битумно-полимерному вяжущему высокую адгезию к минеральному наполнителю.

Самым перспективным направлением в модификации битумов является их совмещение с добавками полимеров. Анализ литературы и выпускаемых дорожных покрытий, как в России, так и за рубежом [8, 9] показал, что наиболее перспективными для этих целей являются термоэластопласты (ТЭП), в частности, стирол-бутадиеновые (СБС). Эти блоксополимеры обладают свойствами вулканизованных каучуков при эксплуатации и высокой технологичностью при переработке, как все термопласты. Широкое применение СБС обусловлено их способностью не только повышать прочность битума, но и придавать битум-полимерной композиции эластичность – свойство, присущее полимерам, причем при небольшой концентрации (3-5% от массы битума). Например, использование в рецептуре асфальтобетонной смеси битума, модифицированного полимером типа СБС, обеспечивает дорожному покрытию способность к быстрому снятию напряжений, которые возникают под воздействием движущегося транспорта.

Однако широко используемые синтетические ТЭП, как модификаторы битумов обладают большим количеством двойных связей основной цепи, что определяет их низкую химическую стойкость, в частности, подверженность интенсивному атмосферному старению. В результате высокие начальные характеристики битум-полимерного вяжущего быстро снижаются во время эксплуатации. Отсутствие двойных связей в предлагаемом нами смесевом ТЭП

существенно повышает атмосферостойкость вяжущего и, следовательно, долговечность дорожных покрытий [10].

Гораздо более привлекательны по широте варьирования химического состава и свойств являются смесевые ТЭП, представляющие собой высокодисперсные механические смеси одного из промышленных термопластов с одним или двумя типами эластомеров с предельной основной цепью. Однако этот относительно новый класс полимеров для модификации битумов пока не используется. Поэтому необходимы исследования полимерасфальтобетона на битум-полимерных вяжущих (БПВ), модифицированных смесевыми ТЭП.

Результаты определения физико-механических свойств полимерасфальтобетона типа Б марки I и щебеночно-мастичного асфальтобетона (ЩМА) с различным содержанием смесового ТЭП в битуме БНД 60/90 производства ОАО «ТАИФ-НК» приведены в таблицах 1, 2.

Анализ зависимостей физико-механических свойств полимерасфальтобетонов показал, что введение смесового ТЭП улучшает деформативную способность асфальтобетонов при низких температурах.

Таблица 1

Физико-механические показатели асфальтобетона типа Б марки I

№ п/п	Состав	Водонасыщение, %	Предел прочности при сжатии, МПа				Коэф. водостойкости K_B	Сдвигустойчивость по коэф. внутреннего трения, МПа	Трещиностойкость, МПа
			R_0	R_{20}	R_{20}^B	R_{50}			
1	Асфальтобетон на БНД 60/90 – 5,5%	0,8	10,5	2,77	2,58	0,9	0,91	0,87	4,3
2	Асфальтобетон на БПВ (БНД 60/90 + 2% ТЭП) – 5,5%	1,17	8,1	3,35	3,17	1,35	0,95	0,91	3,8
3	Асфальтобетон на БПВ (БНД 60/90 + 4% ТЭП) – 5,5%	1,34	7,3	3,73	3,58	1,39	0,96	0,93	3,5
4	ГОСТ 9128-2013 тип Б, I марка	1,0-4,0	<11,0	>2,5	-	>1,2	>0,90	>0,81	2,8-6,0

Это подтверждается снижением показателя предела прочности при сжатии при 0 °С (R_0). Так, для асфальтобетона типа Б показатель R_0 уменьшается на 30% (с 10,5 до 7,3 МПа), в сравнении с асфальтобетоном на исходном битуме, для ЩМА15 данный показатель уменьшается на 25% (с 10,1 до 7,6 МПа).

В тоже время прочность асфальтобетонов обоих типов при 20 °С (R_{20}) возрастает на 34% (с 2,77 до 3,73 МПа), прочность при 50 °С (R_{50}) увеличивается на 54% (с 0,9 до 1,39 МПа) для типа Б (табл.1) и при 20 °С (R_{20}) возрастает на 56% (с 3,35 до 5,23 МПа), прочность при 50 °С (R_{50}) увеличивается на 30% (с 0,9 до 1,33 МПа) для ЩМА15 (табл.2). Важно отметить, что величина прочности при

Газизов К.И., Макаров Д.Б.
 Полимерасфальтобетоны с применением нефтяных дорожных битумов,
 модифицированных смесевыми термоэластопластами

сжатии для асфальтобетонов с применением ПБВ при положительной температуре выше, чем при применении обычных битумов, а при низких температурах (0 °С) наблюдаются обратные соотношения между прочностями.

Таблица 2

Физико-механические показатели асфальтобетона типа ЩМА 15

№ п/п	Состав	Водонасыщение, %	Предел прочности при сжатии, МПа				Коэф. водостойкости K_B	Сдвигоустойчивость по коэф. внутреннего трения, МПа	Трещиностойкость, МПа
			R_0	R_{20}	R_{20}^B	R_{50}			
1	Асфальтобетон на БНД 60/90 – 6,5%	1,12	10,1	3,35	3,33	1,02	0,95	0,91	4,7
2	Асфальтобетон на БПВ (БНД 60/90 + 2% ТЭП) – 6,5%	1,3	8,9	4,55	4,53	1,18	0,97	0,94	3,6
3	Асфальтобетон на БПВ (БНД 60/90 + 4% ТЭП) – 6,5%	1,4	7,6	5,23	5,18	1,33	0,98	0,96	3,2
4	ГОСТ 31015-2002 типа ЩМА 20	1,0-4,0	-	>2,2	-	>0,65	-	>0,93	2,5-6,0

Это свидетельствует о меньшей температурной чувствительности битум-полимерного вяжущего и полимерасфальтобетона.

Показатель водонасыщения (W) асфальтобетонов типа Б с увеличением содержания смесового ТЭП в полимер-битумном вяжущем увеличивается (с 0,8 до 1,34%, а для ЩМА15 с 1,12 до 1,4%). Возможно уменьшение показателя водонасыщения в образцах асфальтобетонов на немодифицированном вяжущем объясняется более низкой вязкостью и лучшей способностью исходного битума смачивать каменный материал. Однако значения водонасыщения асфальтобетонов на битум-полимерном вяжущим соответствует требованиям ГОСТ 9128 (от 1 до 4%) и имеют высокий коэффициент водостойкости.

Коэффициент водостойкости (K_B) асфальтобетонов при введении добавок полимеров остается высокой в режиме водонасыщения под вакуумом. Введение смесового термоэластопласта в асфальтобетон типа Б приводит к повышению коэффициента водостойкости с 0,91 до 0,96, а для ЩМА15 с 0,92 до 0,98, соответственно.

Таким образом, сравнительный анализ изменения физико-механических свойств асфальтобетонов типа Б и ЩМА15 приготовленных на ПБВ из смесового ТЭП имеют более высокие значения, чем аналогичные показатели для асфальтобетонов на исходном битуме, а также минимально допустимые требования ГОСТ 9128.

Кроме основных физико-механических характеристик были дополнительно проведены экспериментальные исследования на

сдвигоустойчивость по коэффициенту внутреннего трения асфальтобетона. Данный показатель характеризует способность асфальтобетона сопротивляться колееобразованию в самом дорожном покрытии. При увеличении концентрации смесевого термоэластопласта в ПБВ сдвигоустойчивость асфальтобетона повышается с 0,87 до 0,93 МПа у асфальтобетона типа Б и с 0,91 до 0,96 МПа у ЩМА15. Можно предположить, что оба типа полимерасфальтобетонов выдержат большие напряжения сдвигу и будут обладать более высокой сдвигоустойчивостью. Данные проведенных исследований полностью коррелируют с исследованиями других авторов [3, 4].

Трещиностойкость полимерасфальтобетона определяется пределом прочности на растяжение при расколе при температуре 0 °С и скорости деформирования 50 мм/мин. Введение смесевого ТЭП в битум позволяет снизить показатели прочности при расколе. Так, например, для полимерасфальтобетона типа Б прочность снижается в среднем на 19% (с 4,3 до 3,5 МПа), а для ЩМА15 на 32% (с 4,7 до 3,2 МПа) при содержании вяжущего 5,5 и 6,5%, соответственно. Полученные данные можно объяснить, по-видимому, тем, что при отрицательных температурах асфальтобетон на ПБВ является менее жестким материалом по сравнению с асфальтобетоном на исходном битуме, что также позволяет предположить, что дорожное покрытие будет более трещиностойким и деформативным при отрицательных температурах.

Таким образом, в результате проведенных исследований доказана целесообразность модификации смесевым ТЭП битумного вяжущего, так как их применение позволяет получить материалы, характеризующиеся повышенной прочностью и сдвигоустойчивостью при положительной температуре, хорошей деформативностью при отрицательной температуре.

Библиографический список:

1. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. - М.: Химия, 1983. - 188 с.
2. Кутьин Ю.А., Теляшев Э.Г., Нигматуллин В.Р., Викторова Г.Н. Битумы окисленные, неокисленные и компаундированные и асфальтобетоны на их основе // Докл. конф. «Битум в дорожном строительстве» (Москва, 19-22 апр. 2005 г.). М.: МАДИ (ГТУ), 2005. - 112 с.
3. Розенталь Д.А. и др. Битумы. Получение и способы модификации. - Л.: ЛТИ им.Ленсовета, 1979. - 79 с.
4. Балабанов В.Б. Технологические особенности приготовления полимерно-битумных вяжущих // Объединенный научный журнал. - 2006. - № 12. - С.70-73.
5. Платонов А.П. Полимерные материалы в дорожном строительстве. - М.: Транспорт, 1993. - 300 с.
6. Аюпов Д.А., Потапова Л.И., Мурафа А.В., Фахрутдинова В.Х., Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г. Исследование взаимодействия битумов с полимерами // Строительные материалы. - 2011. - № 1. - С.140.
7. Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н. Модификация дорожных битумов радиационными регенератами бутиловых резин // Строительные материалы. - 2009. - № 12. - С.44-45.
8. Гохман Л.М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон. Учебно-методическое пособие. – М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2008 г. – 117 с.
9. Гохман Л.М. Применение полимерно-битумных вяжущих в дорожном строительстве // Сборник статей «Применение полимерно-битумных вяжущих на основе блоксополимеров типа СБС». М.: Центр метрологии, испытаний и сертификации МАДИ (ТУ), 2001. – С.5-60.
10. Makarov D.B., Krasnikova N.M., Morozov N.M., Ayupov D.A., Borovskikh I.V., Khokhryakov O.V., Yagund E.M. and Khozin V.G. Improving the Quality of Materials for Highway Construction // Journal of Engineering and Applied Sciences, 11, 2016. - P.3035-3041.

Reference:

1. *Grudnikov I.B.* Production of petroleum bitumen. M.: Chemistry, 1983. - 188 p.
2. *Kutyin Yu.A., Telyashev E.G., Nigmatullin V.R., Viktorova G.N.* Bitumens are oxidized, unoxidized and compounded and asphalt-based on their basis, Dokl. Conf. "Bitumen in road construction" (Moscow, 19-22 April 2005). M.: MADI (GTU), 2005. - 112 p.
3. *Rosenthal D.A.* And others Bitumens. Preparation and methods of modification. – L.: LTI them. Leningrad Council, 1979. - 79 p.
4. *Balabanov V.B.* Technological features of preparation of polymer-bitumen binders // Joint scientific journal. - 2006. - № 12. - P.70-73.
5. *Platonov A.P.* Polymeric materials in road construction. M.: Transport, 1993.- 300 p.
6. *Ayupov D.A., Potapova L.I., Murafa A.V., Fakhrutdinova V.Kh., Khakimulin Yu.N., Khozin V.G.* Investigation of the interaction of bitumens with polymers // Construction Materials. - 2011. - № 1. - P.140.
7. *Ayupov D.A., Murafa A.V., Khakimullin Yu.N.* Modification of road bitumen by radiation regenerants of butyl rubber // Construction Materials. - 2009. - № 12. - P.44-45.
8. *Gokhman L.M.* Bitumen, polymer-bitumen binders, asphalt concrete, polymer-concrete. Teaching-methodical manual. - M.: ZAO "ECON-INFORM", 2008 - 117 p.
9. *Gokhman L.M.* Application of polymer-bitumen binders in road construction // Collection of articles "Application of polymer-bitumen binders based on block copolymers of SBS type". Moscow: Center for Metrology, Testing and Certification MADI (TU), 2001. - P.5-60.
10. *Makarov D.B., Krasnikova N.M., Morozov N.M., Ayupov D.A., Borovskikh I.V., Khokhryakov O.V., Yagund E.M. and Khozin V.G.* Improving the Quality of Materials for Highway Construction // Journal of Engineering and Applied Sciences, 11, 2016. - P.3035-3041.

*Закирова Г.В., Фахрутдинова В.Х., Исламов А.М.
Поверхностная модификация поливинилхлорида
реакционноспособным эпоксидным мономером*

УДК 691.175.5/.8

ЗАКИРОВА Гульшат Валериевна, магистрант Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

ФАХРУТДИНОВА Венера Хафизовна, к.х.н., доцент Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

ИСЛАМОВ Анвар Махмутович, к.т.н., младший научный сотрудник Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

ZAKIROVA Gul'shat V., Master's Degree student of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

FAKHRUTDINOVA Venera Kh., candidate of chemical sciences, associate professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

ISLAMOV Anvar M., candidate of technical sciences of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМ ЭПОКСИДНЫМ МОНОМЕРОМ

SURFACE MODIFICATION OF POLYVINYL CHLORIDE BY THE REACTIVE EPOXY MONOMER

Полимерные композиционные материалы являются одним из наиболее важных и широко используемых современных полимерных материалов. Поверхностная диффузионная модификация поливинилхлорида реакционноспособным мономером (РСМ)- диглицидиловым эфиром 1,4-бутандиола позволяет получать градиентные материалы типа полу-ВПС. Последовательная пропитка блочных ПВХ-образцов в эпоксидном мономере и в отвердителе с последующей тепловой обработкой позволяет получать усиленный градиентный слой при степени набухания менее 0,1%. С увеличением степени набухания наблюдается тенденция снижения микротвёрдости и твёрдости по Бринеллю, которая связана с формированием в поверхностном слое эластичного, каучукоподобного материала.

Библиография – 12 ссылок.

Polymer composite materials are the most important and widely used among the modern polymer materials. The diffusion modification of the PVC surface by means of reactive monomer (RM) diglycidyl ether tetramethylene glycol allows to obtain gradient materials of the semi-interpenetrating structure. Step-by-step impregnation of PVC samples in epoxy monomer and curing agent with following thermal treatment allows to obtain a reinforced gradient layer with swelling rating less than 0.1%. With the increase in swelling rating there is

a tendency to decrease in microhardness and Brinnel-hardness which is connected with the formation of an elastic rubber-like material in the surface layer.

References – 12 ref.

Ключевые слова: поливинилхлорид, поверхностная модификация, диффузия, градиент, реакционноспособный мономер, полувзаимопроникающие сетки.

Key words: polyvinylchloride, surface modification, diffusion, gradient, reactive monomer, semi-interpenetrating networks.

Введение.

К настоящему времени модификация полимеров стала одним из основных направлений получения большого количества новых полимерных материалов. В технологии переработки полимеров в изделия используются различные способы химической, физико-химической и физической модификации, изменяющие молекулярную, топологическую, надмолекулярную, а также фазовую структуру [1]. Традиционно принято осуществлять модификацию поверхности полимеров путём механического [2, 3], энергетического [4, 5] и диффузионного [6-10] воздействия на поверхностные слои материала в готовые изделия без изменения структуры и состава внутренних слоёв. Наиболее эффективным является поверхностная обработка различными жидкими реагентами, при которой формируется поверхностный слой, устойчивый к внешним воздействиям, совместимый с объёмом полимера и придающий всему полимеру комплекс позитивных физико-химических и эксплуатационных свойств.

При использовании в качестве диффузанта реакционноспособного олигомера (РСО) можно создать после их отверждения в матрице полимера градиентные взаимопроникающие сетки (ВПС). Способ диффузионного поверхностного усиления линейных и сетчатых полимеров реакционноспособными жидкими олигомерами на основе полифуранов, полиизоцианата, эпоксидной смолы, функционализированной углеродной нанотрубкой впервые был реализован в работах [11]. Исследованы закономерности процессов, структура и свойства, образующихся градиентных поверхностных слоев и достигнут высокий эффект усиления. Поэтому продолжается работа по подбору реакционноспособного диффузанта, способного после отверждения в матрице полимера в широких пределах регулировать эксплуатационные свойства.

Данная работа является продолжением исследования влияния реакционноспособных эпоксидных соединений на поливинилхлорид. Было показано, что введение эпоксидной смолы (ЭС) ЭД-20 в состав ПВХ-композиции

с дальнейшей диффузионной пропиткой полученного материала в диэтилентриамине (ДЭТА) с последующим отверждением, позволяет получать материалы с высокими техническими свойствами: повышение термостабильности в 3 раза, теплостойкости на 15 °С, механической прочности – в 1,4 раза, поверхностной микротвёрдости до 2,5 раз.

Однако высокая вязкость ЭС не позволяет в полной мере реализовать все возможности данного РСО (высокая вязкость смолы). Поэтому в качестве диффузанта опробован низковязкий, низкомолекулярный эпоксидный мономер – диглицидиловый эфир 1,4 – бутандиола.

Объекты и методы исследования.

В качестве исходного ПВХ материала были выбраны блочные образцы винипласта (ГОСТ 9639-71) размерами 20×20×3 мм, представляющего собой жесткий термопластичный материал.

В качестве эпоксидного мономера был выбран диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола (ДГЭБД), представляющий собой слегка окрашенную прозрачную жидкость с температурой кипения 230 °С и динамической вязкостью 0,010-0,025 Па·с (25 °С).

В качестве отвердителя эпоксидного мономера был выбран диэтилентриамин (ДЭТА) низкотемпературного отверждения с температурой кипения 260 °С, динамической вязкостью 7,7 мПа·с (25 °С).

Способ модификации заключался в следующем (рис.1): первоначально сформированный ПВХ-образец подвергался пропитке в эпоксидном мономере и прерывался на определенной степени набухания. Затем образец выдерживался в отвердителе до полного насыщения и отверждался 3 часа при температуре 100 °С с целью отверждения мономера.



Рис.1. Порядок проведения диффузионного модифицирования винипласта

Метод экстрагирования

Экстрагирование проводилось ацетоном в течение 6 часов в аппарате Сокслета. После экстрагирования образцы высушивались до постоянной массы.

Количество экстрагируемых (золь-фракций) определялось по формуле:

$$\Delta G = \frac{(m_1 - m_0) - (m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} * 100\%$$

Закирова Г.В., Фахрутдинова В.Х., Исламов А.М.
 Поверхностная модификация поливинилхлорида
 реакционноспособным эпоксидным мономером

где m_0 - масса фильтровальной бумаги без порошка, гр.;

m_1 - масса фильтровальной бумаги с порошком до экстрагирования, гр.;

m_2 - масса фильтровальной бумаги с порошком после экстрагирования, гр.

Определение микротвёрдости по Виккерсу проводилось в соответствии с ГОСТ 9450-76.

Определение твердости производилось в соответствии ГОСТ 4670-91 на твердомере ТШМ-2.

Обсуждение результатов.

На начальном этапе исследований были определены закономерности диффузионной пропитки ПВХ образцов в диглицидиловом эфире 1,4-бутандиола при различных температурно-временных режимах (рис.2). Кинетику поглощения диффузанта определяли по изменению массы блочных образцов в ходе пропитки. Из них видно, что процесс набухания ПВХ в мономере происходит неограниченно вплоть до растворения и связано с их высокой термодинамической совместимостью.

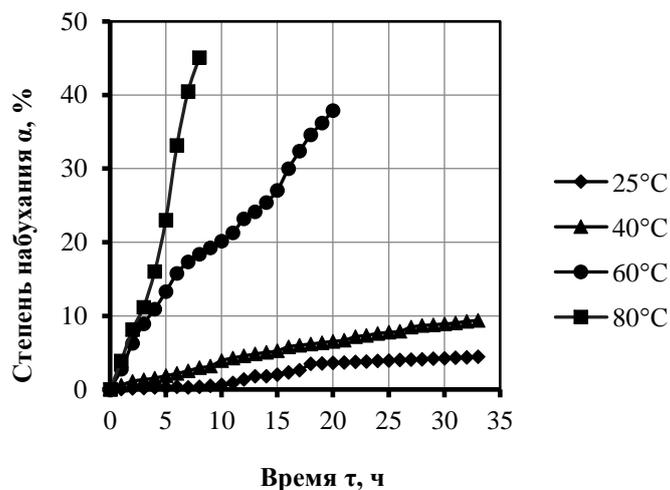


Рис.2. Кинетические кривые насыщения ПВХ-образцов в ДГЭБД при температуре 25, 40, 60 и 80 °С

С практической точки зрения важны полученные изолинии – линии равной степени пропитки в координатах температура – время. Веерообразный характер семейства изолиний подчиняется принципу температурно-временной суперпозиции: возрастание температуры приводит к их сближению, то есть к достижению соответствующей степени пропитки.

Закирова Г.В., Фахрутдинова В.Х., Исламов А.М.
Поверхностная модификация поливинилхлорида
реакционноспособным эпоксидным мономером

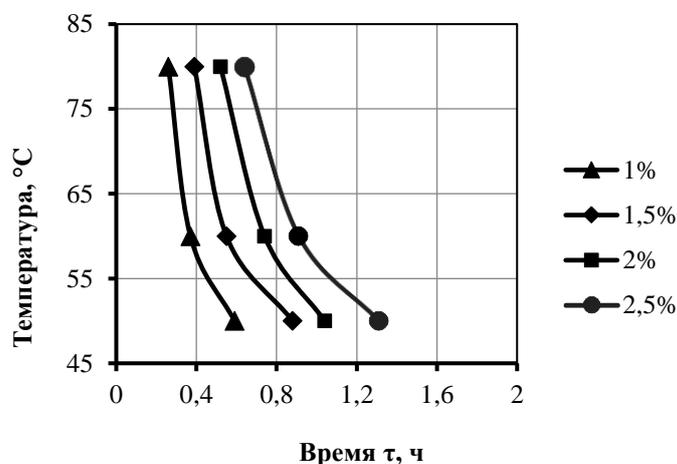


Рис.3. Линии равной степени пропитки ПВХ-изделия в диглицидиловом эфире при степени набухания 1; 1,5; 2; 2,5%

Количество аминного отвердителя (ДЭТА), которое необходимо стехиометрически для отверждения 100 м.ч. эпоксидного мономера, было рассчитано по формуле [12]:

$$\frac{\text{Мол.масса амин}/\text{Кол. атомов водорода амина}}{\text{Эквивал. масса эпоксидных групп} \left(\frac{2}{\text{эпв}}\right)} 100 = \text{Кол-во амина (м.ч.) на 100 м.ч. мономера}$$

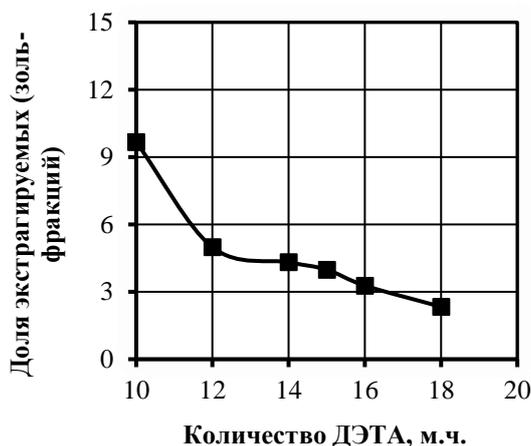


Рис. 4. Зависимость доли экстрагируемых (золь-фракций) от количества ДЭТА на 100 м.ч. ДГЭБД

Установлено, что требуемое количество ДЭТА составляет примерно 18 м.ч. Эффективность данной концентрации отвердителя для ДГЭБД была проверена экстрагированием блочных образцов эпоксидного полимера (рис.4), отвержденных с разным количеством ДЭТА (10÷18 м.ч.). Выявлено, что рассчитанное количество ДЭТА совпадает с экспериментально определенной

Закирова Г.В., Фахрутдинова В.Х., Исламов А.М.
 Поверхностная модификация поливинилхлорида
 реакционноспособным эпоксидным мономером

концентрацией отвердителя (18 м.ч.), при которой количество неотвержденной золь-фракции в эпоксидном полимере является минимальным.

Исследование влияния продиффундировавшего ДГЭБД в поверхностные слои ПВХ осуществлялось измерением поверхностной микротвёрдости по толщине образцов. Процесс диффузии эпоксидного мономера показал, что с увеличением степени насыщения ПВХ-образцов наблюдается тенденция к снижению их микротвёрдости, которая связана с сильным пластифицирующим действием ДГЭБД. Несмотря на последующую пропитку в отвердителе и тепловую обработку (ТО), пластифицирующее действие мономера ПВХ сохраняется. Лишь при малых степенях насыщения (менее 0,1%) происходит усиление поверхности – наблюдается инверсия кривых микротвёрдости, а именно увеличение микротвёрдости на поверхности до 2 раз (рис.5, а).

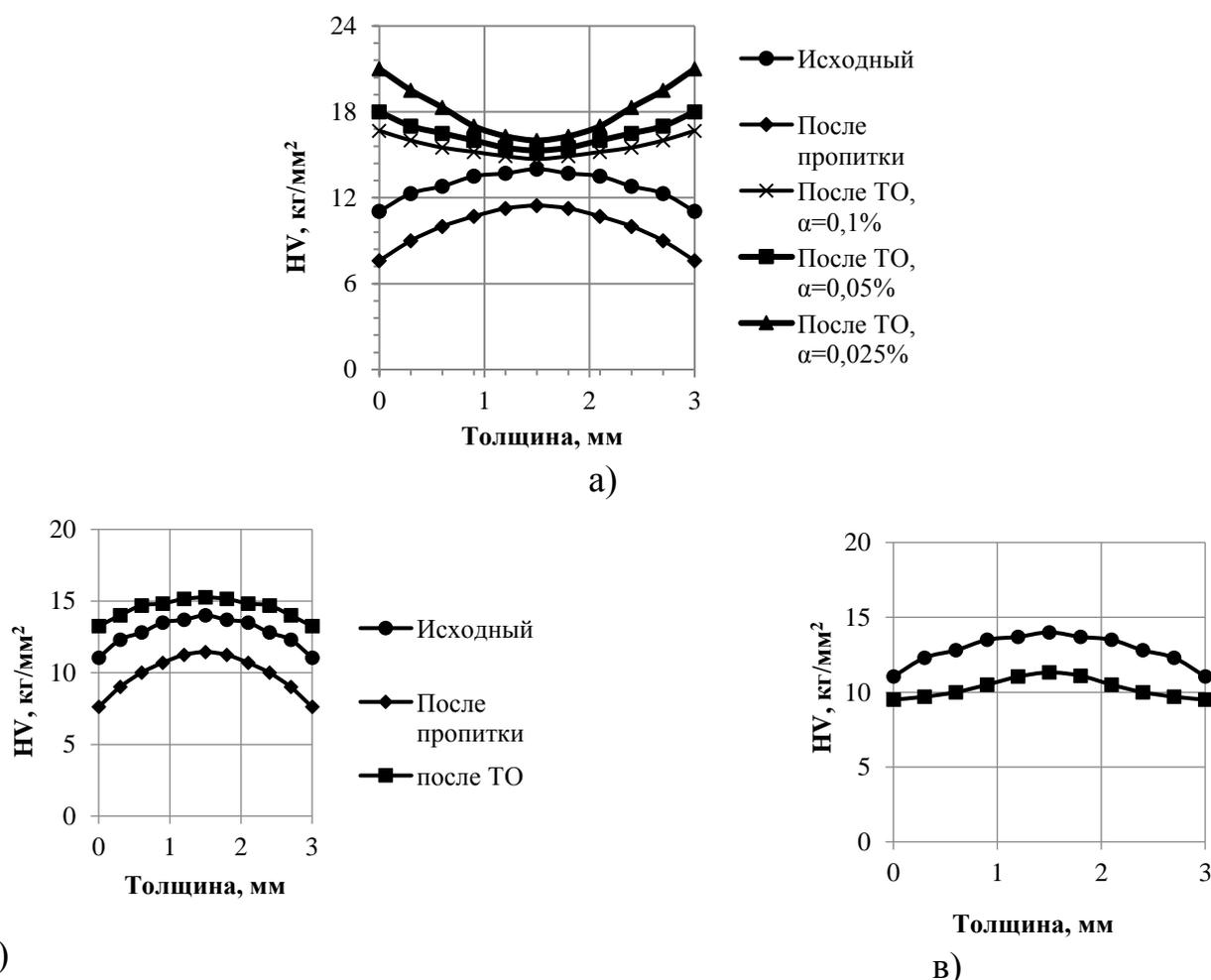


Рис.5. Кривые распределения микротвёрдости по толщине ПВХ-образцов, пропитанных в ДГЭБД при 25 °С до $\alpha=0,1$, 0,05, 0,025% (а), 25 °С до $\alpha=0,4\%$ (б), 40 °С до $\alpha=9,4\%$ (в), с последующей пропиткой в ДЭТА (до насыщения) и ТО

Значения твердости по Бринеллю для модифицированных ПВХ-образцов имеют такую же тенденцию – усиливающее действие ДГЭБД до степени насыщения 0,1%, а более – пластифицирующее (рис.6).

Данное изменение показателей микротвёрдости и твердости по Бринеллю могут быть связаны, либо с неполным отверждением мономера в поверхностных слоях ПВХ, либо пластифицирующим действием отвержденного эпоксидного полимера с низкой степенью сшивки.

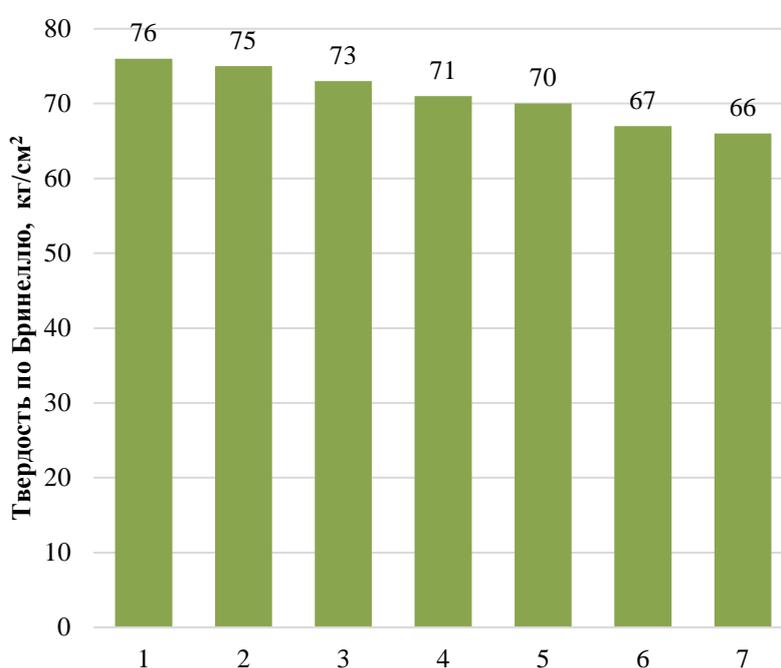


Рис.6. Твердость по Бринеллю исходного образца (1) и образцов, пропитанных в ДГЭБД, где: $\alpha=0,46\%$ (2), $\alpha=1,68\%$ (3), $\alpha=4,14\%$ (4), $\alpha=11,94\%$ (5), $\alpha=17,7\%$ (6), $\alpha=22,73\%$ (7), с последующей пропиткой в ДЭТА (до насыщения) и ТО

Таким образом, эпоксидный мономер, отверждающийся в присутствии ДЭТА, должен иметь сетчатую структуру. Исходя из этого, пластифицирующее действие отвержденного ДГЭБД вероятно связано с тем, что он находится в высокоэластическом состоянии, способствуя тем самым его эластификации. В свою очередь, увеличение поверхностной микротвердости ПВХ-образцов при малой степени насыщения вероятно обусловлено образованием полимера с большей степенью сшивки.

Заключение.

Изучены закономерности диффузионной пропитки винипласта в диглицидиловом эфире 1,4-бутандиола при различных температурно-временных режимах, кинетические кривые которого являются типичными кривыми

*№ 1 (5), 2017**Закирова Г.В., Фахрутдинова В.Х., Исламов А.М.
Поверхностная модификация поливинилхлорида
реакционноспособным эпоксидным мономером*

набухания неограниченного характера. Установлено, что с увеличением степени набухания ПВХ-образцов наблюдается тенденция снижения их микротвёрдости и твердости по Бринеллю, которая связана с сильным пластифицирующим действием ДГЭБД. Образцы, модифицированные на его основе, получают эластичными, каучукоподобными. Однако, при малых степенях набухания происходит усиление поверхности – увеличение микротвердости до 2 раз. Рассчитано и экспериментально подобрано требуемое количество отвердителя для отверждения эпоксидного мономера, значение которого составило 18 м.ч., на 100 м.ч. ДГЭБД.

Библиографический список:

1. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань, Изд-во «Дом печати». – 2004. – 446 с.
2. Allan S. Hoffman. Surfacedmodificationofpolymers // Chinesejournalofpolymerscience, 1995, vol.13, № 3, p.105-203.
3. Mc Carry T.J. Organic chemistry at chemically resistant polymer surfaces: Modification of surface reactivity and surface properties // «Chemia», 1990, vol.44, № 90, p.316-318.
4. Dror M., Elsable M.L., Berry G.C. Gradient interpenetrating polymer networks. IPbly (ether urethane) and polyacrylamide IPN // J. Appl. Polim. Sci., 1981, vol.26, № 6, p.1741-1757.
5. Akovali G., Labban A. Gradient polymers – some father studies with systems of hard matrices contania hard gradients. – In: IUPAC morco, Florence 1980; Int. Symp. macromol., Preprints Pisa; 1980, p.264-267.
6. Чалых А.Е. Диффузия в полимерны системах, 1987, М., Химия, 312 с.
7. Тагер А.А., Адамова Л.В., Неруш Н.Т. Влияние предварительного набухания в метаноле на сорбцию и диффузию воды в сетчатые сополимеры метилметакрилата // Высокомолек. соед., Б33, с.176-179.
8. Злотников И.И., Лисовский В.В., Савкин В.Г. Методы диффузионной модификации фенопластов // Тезисы НТК: Модификация полимерных материалов в процессе их переработки и модификации формованных изделий из них. - Ижевск, 1988, с.42.
9. Штурман А.А. Упрочнение деталей из вторичных пластических масс // Пластические массы – 1991. - №3. - С.53-54.
10. Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров: монография. – М.: МГПУ, 2008, 474 с.
11. Абдрахманова Л.А., Фахрутдинова В.Х., Хозин В.Г. Перспективы поверхностного усиления полимерных строительных материалов методом диффузионной модификации // Строительные материалы. – 2005. - № 11. - С.11-13.
12. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань, Изд-во «Дом печати», 2004. - С.35.

Закирова Г.В., Фахрутдинова В.Х., Исламов А.М.
Поверхностная модификация поливинилхлорида
реакционноспособным эпоксидным мономером

Reference:

1. *Khozin V.G.* Strengthening of epoxy polymers. - Kazan, Publishing House, "House of the Press", 2004, 446 p.
2. *Allan S. Hoffman.* Surface modification of polymers // Chinese journal of polymer science, 1995, vol.13, № 3, p.105-203.
3. *Mc Carry T.J.* Organic chemistry at chemically resistant polymer surfaces: Modification of surface reactivity and surface properties // «Chemia», 1990, vol.44, № 90, p.316-318.
4. *Dror M., Elsable M.L., Berry G.C.* Gradient interpenetrating polymer networks. 1Pbly (ether urethane) and polyacrylamide IPN // J. Appl. Polim. Sci., 1981, vol.26, № 6, p.1741-1757.
5. *Akovali G., Labban A.* Gradient polymers – some father studies with systems of hard matrices containing hard gradients. – In: IUPAC morco, Florence 1980; Int. Symp. macromol., Preprints Pisa; 1980, p.264-267.
6. *Chalykh A.E.* Diffusion in Polymer Systems, 1987, M., Chemistry, 312 c.
7. *Tager A.A., Adamova L.V., Nerush N.T.* Effect of preliminary swelling in methanol on the sorption and diffusion of water into methyl methacrylate network copolymers // High Highlight. Connect. B33, p.176-179.
8. *Zlotnikov II, Lisovsky VV, Savkin V.G.* Methods of diffusion modification of phenoplasts // Theses of STC: Modification of polymeric materials in the course of their processing and modification of molded articles from them. Izhevsk, 1988, p.42.
9. *Shturman A.A.* Hardening of parts from secondary plastics // Plast. Mass, 1991, № 3, p.53-54.
10. *Nazarov V.G.* Surface modification of polymers: monograph. - M.: Moscow State Pedagogical University, 2008, 474 p.
11. *Abdrakhmanova L.A., Fakhrutdinova V.Kh., Khozin V.G.* Perspectives of surface strengthening of polymeric building materials by the method of diffusion modification // Building Materials, 2005, No. 11, p.11-13.
12. *Khozin V.G.* Strengthening of epoxy polymers. - Kazan, Publishing House, "House of the Press", 2004, p.35.

УДК 678.652.41.21:62

ШАДРУХИН Дмитрий Андреевич, магистрант Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

АБДРАХМАНОВА Ляйля Абдулловна, д.т.н., профессор Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

SHADRUHIN Dmitry A., Master's Degree student of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

ABDRAKHMANOVA Lyailya A., Ph.D., Professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

НАНОМОДИФИКАЦИЯ КАРБАМИДНОГО ПЕНОПЛАСТА

NANOMODIFICATION OF CARBAMIDE FOAM PLASTIC

Рассмотрены свойства наномодифицированного пеноизола дисперсиями однослойных нанотрубок TUBALL в водном растворе сульфанола. Значительный технический выигрыш, достигаемый при наномодификации карбамидного пенопласта, приводит к технологическим осложнениям. Проведена оптимизация состава наномодифицированного карбамидного пенопласта, направленная на изменение концентрационного соотношения компонентов. Изучена морфология ячеистой структуры наномодифицированного пенопласта.

Библиография – 10 ссылок

The properties of nanomodified foam insulation with dispersions of single-walled TUBALL nanotubes in an aqueous solution of sulfanol are studied. A significant technical gain achieved by means of nanomodification of carbamide foam, leads to technological complications. Optimization of the composition of nanomodified urea foam polystyrene aimed at changing of the concentration ratio of the components was carried out. The morphology of cellular structure of nanomodified foam is studied.

Bibliography – 10 ref.

Ключевые слова: карбамидный пенопласт, углеродные нанотрубки, ячеистая структура.

Key words: carbamide foam, carbon nanotubes, cellular structure.

Теплоизоляционный материал на основе карбаминоформальдегидных смол характеризуется низкой плотностью, хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами, доступностью и дешевой сырьем, и малоэнергоёмкой технологией. Особенности воздушно-механического способа пенообразования обуславливают использование сильно разбавленных систем, содержащих значительное количество воды. Удаление воды из пенокомпозиции в ходе отверждения сопровождается большими усадочными деформациями и возникновением внутренних напряжений в структуре пенопласта. Вследствие этого проявляется низкая прочность, хрупкость, высокая сорбционная ёмкость и трещинообразование материала.

Прочность пенопласта можно значительно повысить увеличением кажущейся плотности. Однако упрочнение карбамидных пенопластов путем увеличения плотности за счет снижения пористости ведет к ухудшению теплозащитных свойств и повышению полимероёмкости, что экономически не целесообразно, и в целом не позволяет решить проблему возникновения усадочных деформаций [1].

Увеличение плотности может быть, однако, достигнуто не только за счет увеличения полимерной составляющей в пенопласте и, соответственно, за счет снижения пористости. Изменяя при модификации структуру самой полимерной матрицы, за счет уплотнения ее структуры, возможно сохранить теплозащитные свойства на уровне немодифицированных образцов. Пути могут быть разные: Например, применение модифицированных карбаминоформальдегидных смол, которые характеризуются высокой степенью отверждения [2-5]. Можно изменять соотношение катализатора и пенообразователя, добиться изменения структуры карбамидного полимера.

На кафедре технологии строительных материалов, изделий и конструкций Казанского государственного архитектурно-строительного университета проблема повышения строительно-эксплуатационных свойств (а именно, прочности при сжатии) теплоизоляционных карбамидных пенопластов решается путем разработки различных эффективных способов их наполнения. Наибольшую эффективность показали химически активные наполнители [6-9]. Выявленное повышение прочности химически наполненных карбамидных пенопластов определяется как формированием однородной мелкоячеистой структуры с узким распределением ячеек по размерам и меньшей разнотолщинностью элементов структуры, так и конденсационным наполнением, заключающимся в образовании в полимерной матрице тонкодисперсных (в том числе, наноразмерных) частиц, «армирующих» межпоровые перегородки карбамидного пенопласта. По всем показателям разработанные композиции наполненных карбамидных пенопластов превышают

немодифицированный карбамидный пенопласт по прочности в 10 раз, модулю упругости на 95%, и имеют меньшую (на 60%) сорбционную влажность, при сохранении высоких теплозащитных свойств.

Среди различных путей улучшения свойств полимерных строительных материалов наиболее эффективным может стать тонкодисперсное и нанонаполнение, направленное на улучшение структуры и свойств самой полимерной матрицы.

Использование твердых наночастиц разной морфологии, формы или химической природы в качестве наполнителей полимеров, открывает новые возможности модифицирования последних, ибо поверхностные свойства наноразмерного вещества преобладают над объемными, отличаясь высокой поверхностной энергией и, возможно, появлением химической активности [10].

К усиливающим наполнителям карбамидных пенопластов можно отнести ультратонкодисперсные наполнители, которые приводят к изменению реологических параметров пеномассы, влияющих на формирование макроструктуры пенопласта. Действие наноразмерных частиц, как фракции в этих наполнителях, проявляется в комплексе технологических и эксплуатационных параметров пенопластов. В качестве наполнителя в работах [11, 12] был использован железистоокисный шлак с преобладающим размером частиц порядка 0,7 мкм. Почти 30% частиц имеют размер менее 0,1 мкм, то есть можно говорить о наличии наноразмерных частиц, изменяющих свойства карбамидных пенопластов. Несмотря на высокую дисперсность, частицы не агрегируются, поэтому хорошо диспергируются в низковязких системах, и как следствие, наблюдается повышение механических характеристик пенопласта. Снижение кратности вспенивания, связанное с ростом вязкости, происходит только при концентрации шлака более 40%.

В работах [13, 14] представлены данные о модификации карбамидоформальдегидных смол жидкими стеклами. Сложность таких систем состоит в том, что увеличение рН за счет жидкого стекла препятствует полноте реакции поликонденсации карбамидной смолы. Величина рН системы должна быть в пределах 4-5. По той же причине в присутствии широко применяемого в полимерных композициях модификатора – кремнезоля, для которого также характерно значение рН более 10, не удалось получить наномодифицированную композицию со стабильными свойствами.

В качестве модифицирующего агента в состав карбамидоформальдегидной смолы в работах [15-17] вводили алюмогель, представляющий собой водный коллоидный раствор оксигидроксида алюминия, модифицированного уксусной кислотой и имеющего рН=4,5 и диаметр мицелл 50-80 нм. В случае отверждения карбамидоформальдегидных смол при введении алюмогеля происходит практически моментальное скачкообразное выделение

микроделей в качестве самостоятельной фазы за счет образующихся фрагментов сетчатой структуры при конденсации метилольных и алкоксильных групп смолы. С ростом их концентрации осуществляется переход в макрогель. Процесс образования трехмерной структуры идет по механизму гетерогенного отверждения. Так как концентрация алюмозоля на несколько порядков меньше концентрации карбамидноформальдегидной смолы, то результатом такой модификации является трехмерный полимер, наполненный наноразмерными частицами окиси алюминия. Таким образом, в данной технологии реализовано формирование равномерной и однородной сетчатой структуры полимера на границе раздела фаз.

Повышение эксплуатационных характеристик карбамидного пенопласта при модификации может быть объяснено двумя фактами: во-первых, ускорением и повышением степени отверждения полимера за счет кислого характера алюмозоля и, во-вторых, ориентирующим влиянием частиц алюмогеля в среде отверждающегося полимера. В результате наблюдается формирование равномерной структуры с меньшим размером пор [16], что положительно отражается и на теплозащитных характеристиках пенопласта и приводит к снижению сорбционного увлажнения. Наиболее эффективным оказалось совместное использование химического наполнения доломитом и алюмозолом, позволившее получить более высокие эксплуатационные характеристики.

Таким образом, наномодификация может быть эффективна при создании карбамидных пенопластов. В нашей работе в качестве нанодобавок использованы однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) TUBALL компании OCSiAl. Трубки имеют средний диаметр трубок $1,8 \pm 0,3$ нм и удельную поверхность $500 \text{ м}^2/\text{г}$.

Углеродные нанотрубки вводились в композицию в виде 0,1%-ной дисперсии в 2%-ном водном растворе сульфанола – смеси изомеров натриевых солей алкилбензолсульфокислоты. Была осуществлена частичная замена технологической воды при получении пенопласта. Так как сульфанол является эффективным пенообразователем в разрабатываемых композициях было исключено введение алкилбензолсульфокислоты (АБСК) (рис. 1).

Таким образом, для получения пенопласта были рассмотрены следующие составы пенокомпозиций (табл. 1).

Оценка основных функциональных и строительно-эксплуатационных свойств проводилась по следующим показателям: плотность пенопласта, прочность на сжатие при 10%-ной деформации, сорбционное увлажнение, усадка линейная, коэффициент теплопроводности. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

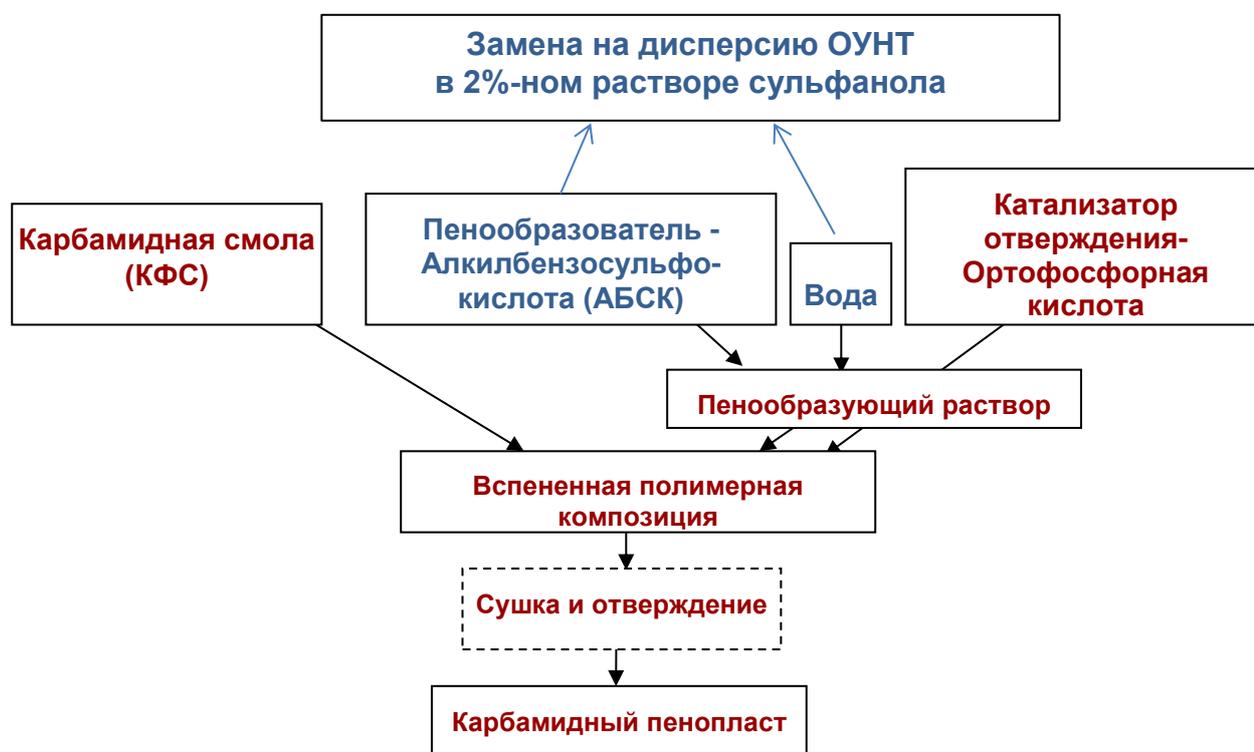


Рис.1. Схема получения наномодифицированного пенопласта

Таблица 1

Полимерные композиции
(на 100 м.ч. карбамидной смолы, 3 м.ч. 74%-ной ортофосфорной кислоты)

Номер состава	Вода, м.ч.	Наномодификатор, м.ч.	Содержание ОУНТ, м.ч.
1 (контрольный)	100	(0,05 м.ч. АБСК)	-
2	75	25	0,025
3	50	50	0,05
4	25	75	0,075
5	-	100	0,100

Таблица 2

Характеристики карбамидного пенопласта

Свойства	1	2	3	4	5
Плотность, кг/м ³	30	59	74	75	115
Сорбционное увлажнение, % за 24 часа	29	15	14	16	6
Усадка линейная, %	10	8	8	8	8
Прочность на сжатие при 10%-ной деформации, МПа	0,064	0,780	0,850	0,680	0,530
Коэффициент теплопроводности при 25 °С, Вт/м•К	0,033	-	0,035	-	-

Из представленных в табл.2 данных можно сделать следующие выводы:

- при замене технологической воды для создания пенообразующего раствора на 2%-ный раствор сульфанола повышается плотность пенопласта (при полной замене воды почти в 4 раза);
- наблюдается закономерное снижение величины сорбционного увлажнения;
- линейная усадка остается практически на уровне немодифицированного карбамидного пенопласта;
- прочность на сжатие возрастает значительно, причем выявлена экстремальная зависимость: наибольшее упрочнение имеет место при соотношении в композиции вода-раствор сульфанола 50:50;
- коэффициент теплопроводности для состава 3 (с наибольшей величиной прочности) по сравнению с немодифицированным пенопластом увеличивается незначительно.

Выявленные изменения свойств обусловлены изменением структуры отвержденного карбамидного полимера и оптимизацией ячеистой структуры пенопласта.

Таким образом, разработанный способ усиления карбамидного пенопласта является эффективным и может быть реализован на практике. Но в силу того, что рН раствора сульфанола является нейтральной, появляется потребность в большем количестве катализатора отверждения, чем при получении немодифицированного пеноизола. Таким образом, значительный технический выигрыш, достигаемый при наномодификации карбамидного пенопласта, приводит к технологическим осложнениям. В связи с этим, будет продолжена работа по оптимизации состава наномодифицированного карбамидного пенопласта, направленная на изменение концентрационного соотношения компонентов.

Библиографический список:

1. Дементьев А.Г., Левинский Б.В., Тараканов О.Г. Строение карбамидоформальдегидных пенопластов с взаимопроникающими ячеистыми структурами // Пластические массы. - 1986. - № 5. - С.16-17.
2. Герасименя В.П., Соболев Л.А. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы, Патент № 2115666, 1998.
3. Widman M. Process for forming urea – formaldehyde resin and use them / United States Patent № 5010164, 1990.
4. Edoga M.O., Ebewe R.O., Peters F., Onaji B.P. Urea- Formadehyde Adhesives Formulation by Simplex Lattice design for Solid Wood Joints // Association for the Advancements of Modelling and Simulation Techniques in Enterprises, France, 63 No.3 (4), 2002, p.1-17.
5. Edoga M.O. Fortification of Urea-Formaldehyde Adhesives for Wood Products // Journal of Science, Technology, and Mathematics Education, Jostmed, 5 (1), 2002, p.187-200.
6. Мубаракишина Л.Ф., Ушакова Г.Г., Абдрахманова Л.А. Химическое наполнение карбамидных пенопластов // Строительные материалы. - 2006. - № 5. - С.17-19.
7. Мубаракишина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Структура и свойства карбамидных пенопластов с химически активными наполнителями // Изв.вузов. Строительство. - 2008. - № 6. - С.46-49.
8. Абдрахманова Л.А., Мубаракишина Л.Ф., Хозин В.Г. Химическое наполнение карбамидных пенопластов. - Научная монография КазГАСУ. - 2009. - 95 с.
9. Мубаракишина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Кашипов А.В. Формирование структуры химически наполненного карбамидного пенопласта // Известия КазГАСУ. – 2011. - № 4 (18). - С.248-253.
10. Беданокоев А.Ю., Микитаев А.К., Борисов В.А., Микитаев М.А. Полимерные нанокompозиты: современное состояние вопроса / Труды Международного форума по нанотехнологиям Роснанотех-08.3-5.12.2008. - Москва. - С.424-426.
11. Мубаракишина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н. Влияние дисперсности активного наполнителя на свойства карбамидного пенопласта // Тез.докл. XIV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». - Москва-Йошкар-Ола-Уфа-Казань, 2007. - С.4.
12. Магдеев У.Х., Мубаракишина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Разработка эффективных карбамидных пенопластов // Периодическое научное издание РААСН «Вестник отделения строительных наук». - Белгород, 2007. - № 12. - С.279-285.
13. Солдатов Д.А., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Модифицированное связующее на основе карбамидоформальдегидных смол для теплоизоляционных материалов из отходов деревообработки // Матер.междун.НТК «Проблемы строительного материаловедения и новые технологии», ч.2, г.Белгород, 2000. - С.374-378.
14. Хозин В.Г., Солдатов Д.А., Абдрахманова Л.А. Каркасно-волоконистые композиты для теплоизоляции в строительстве // Изв.вузов. Строительство. – 1999. - № 8.
15. Mubarakshina L.F., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G., Ahmetzyanova A.R. Nanomodification Urea-Formaldehyde resins for production of construction materials // Third International Conference on Nano-Nechnology in construction (NTC 2011).- 2011.- Cairo-Egypt.- P.24.

16. *Мубаракишина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Зарипова В.Р.* Наномодификация карбамидоформальдегидных смол для производства строительных материалов // Известия КазГАСУ, № 2 (14), 2010. - С.319-324.
17. *Мубаракишина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г.* Закономерности наномодификации карбамидных смол / Сборник тезисов Шестой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014», Москва, 2014. - Том 2. - Ч.1. – С.313.
18. *Мубаракишина Л.Ф., Кашапов А.В., Абдрахманова Л.А.* Роль пенообразования при получении карбамидных пенопластов // Известия КазГАСУ. – 2012. - № 2 (20). - С.189-193.

Reference:

1. *Dement'ev A.G., Levinsky B.V., Tarakanov O.G.* Structure of the urea-formaldehyde foams with cellular structures vzaimopronikayut // Plastic mass. - 1986. - No. 5. – P.16-17.
2. *Gerasimenya V.P., Sobolev L.A.* The method of obtaining urea-formaldehyde resin, Patent № 2115666, 1998.
3. *Widman M.* Process for forming urea – formaldehyde resin and use them / United States Patent № 5010164, 1990.
4. *Edoga M.O., Ebewele R.O., Peters F., Onaji B.P.* Urea- Formadehyde Adhesives Formulation by Simplex Lattice design for Solid Wood Joints // Association for the Advancements of Modelling and Simulation Techniques in Enterprises, France, 63 No.3 (4), 2002, p.1-17.
5. *Edoga M.O.* Fortification of Urea-Formaldehyde Adhesives for Wood Products // Journal of Science, Technology, and Mathematics Education, Jostmed, 5 (1), 2002, p.187-200.
6. *Mubarakshina L.F. Ushakova G.G., Abdrakhmanova L.A.* Chemical content of urea foams // Building materials. - 2006. - № 5. - P.17-19.
7. *Mubarakshina L.F., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G.* Structure and properties of urea foams with chemically active fillers, Izv.universities. Construction. - 2008. - № 6. - P.46-49.
8. *Abdrakhmanova L.A., Mubarakshina L.F., Khozin V.G.* Chemical content of urea foams. Research monograph University. - 2009. - 95 p.
9. *Mubarakshina L.F., Abdrakhmanova L.A., Kashapov A.V.* Structure formation of chemically filled with carbamide foam // Proceedings of the University. – 2011. - № 4 (18). - P.248-253.
10. *Bedanokov A.Yu., Mikitaev A.K., Borisov V.A., Mikitaev M.A.* Polymer nanocomposites: current status of the issue / Proceedings of International forum on nanotechnology Rusnanotech-08.3-5.12.2008. - Moscow. - P.424-426.
11. *Mubarakshina L.F., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G., Ganeeva Y.M., Yusupova T.N.* Influence of dispersion of the active filler on the properties of urea foam // Proc.Dokl. XIV all-Russian conference "Structure and dynamics of molecular systems". - Moscow-Yoshkar-Ola-Ufa-Kazan, 2007. - P.4.
12. *Magdeev W.H., Mubarakshina L.F., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G.* Development of effective urea foams // Periodic scientific publication] "journal of the Academy of architecture and construction Sciences". - Belgorod, 2007. - № 12. – P.279-285.
13. *Soldatov D.V., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G.* Modified binder based on urea-formaldehyde resins for heat insulation materials from waste wood // Mater.international.STC "Problems of material science and new technologies", part 2, Belgorod, 2000. - P.374-378.
14. *Khozin V.G., Soldatov D.A., Abdrakhmanova L.A.* Frame-fiber composites for thermal insulation in construction // Izv.universities. Construction. – 1999. - № 8.
15. *Mubarakshina L.F., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G., Ahmetzyanova A.R.* Nanomodification Urea-Formaldehyde resins for production of construction materials // Third International Conference on Nano-Nechnology in construction (NTC 2011).- 2011.- Cairo-Egypt.- P.24.
16. *Mubarakshina L.F., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G., Zaripova V.R.* Nano-modification of urea formaldehyde resins for manufacture of building materials news University, № 2 (14), 2010. - P.319-324.

17. *Mubarakshina L.F., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G.* Regularities of nanomodification urea resins // Proceedings of the Sixth all-Russian Kargin conference "Polymers 2014", Moscow, 2014. - Volume 2. - Part 1. – P.313.
18. *Mubarakshina L.F., Kashapov A.V., Abdrakhmanova L.A.* The role of foaming when receiving urea foams // Proceedings of the University. – 2012. - № 2 (20). - P.189-193.

УДК 678.743.22

ШАЙБАКОВА Валерия Ильфировна, магистрант Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

АБДРАХМАНОВА Ляйля Абдулловна, д.т.н., профессор Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

НИЗАМОВ Рашит Курбангалиевич, д.т.н., профессор Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

SHAIBAKOVA Valeriya I., Master's Degree student of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

ABDRAKHMANOVA Lyailya A., Ph.D., Professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

NIZAMOV Rashit K., Ph.D., Professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

ЭФФЕКТИВНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

EFFECTIVE BINDING AGENTS FOR PRODUCTION OF WOOD-POLYMERIC COMPOSITES BASED ON POLYVINYL CHLORIDE

Целью работы явилась разработка древесно-полимерного композита (ДПК) на основе поливинилхлорида (ПВХ) с введением в композицию эффективных связующих агентов с улучшением прочностных и технологических свойств. В качестве таковых были предложены микрокремнеземы и однослойные углеродные нанотрубки компании OCSiAl. Подобраны оптимальные концентрации древесной муки, модифицированной микрокремнеземом и углеродными нанотрубками, в композиции, позволяющие наиболее эффективно сочетать высокие механические свойства и перерабатываемость расплавов, как методом вальцевания, так и экструзии.

Библиография – 10 ссылок

The aim of the work was the obtaining of a wood-polymer composite (WPC) based on polyvinylchloride (PVC) by means of the introduction of effective binding agents in the composition, improving the strength and technological properties. For the purpose, microsilica and single-layer carbon nanotubes by OCSiAl were proposed. Optimum concentrations of

Шайбакова В.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.

Эффективные связующие агенты для производства древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида

wood flour modified with microsilica and carbon nanotubes have been selected in compositions that allow the most efficient combination of high mechanical properties and processability of melts, both by rolling and extrusion methods.

Bibliography – 10 ref.

Ключевые слова: древесно-полимерный композит, поливинилхлорид, связующие агенты, микрокремнезем, углеродные нанотрубки

Key words: wood-polymer composite, polyvinylchloride, binding agents, microsilica, carbon nanotubes

Современные стройматериалы должны быть не только эстетичными, но и практичными, простыми в обращении и уходе, но главное – экономичными. Одним из перспективных направлений является создание композиционных материалов на основе экологически чистых продуктов, таких как древесная мука, где в качестве связующего применяют термопласты (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и их сополимеры). Технология производства ДПК основана на смешении древесной муки и термопластичного полимера (полипропилен, полиэтилен, поливинилхлорид) и других функциональных компонентов и переработки традиционными способами (прессование, литье под давлением, экструзия) [1-5].

ДПК на сегодняшний день – один из самых высокоэффективных композиционных материалов. Он имеет несомненные преимущества перед ДПК на основе реактопластов по техническим показателям. В 2017 году производство ДПК на основе термопластов составит примерно 25 тысяч тонн.

Большинство композиций содержит в качестве наполнителя древесную муку в виде тонкоизмельченной молотой древесины. Сорты классифицируют в определенном диапазоне размеров: 50-150, 100-200, 200-450 и 250-700 мкм. Увеличение размера частиц обычно обеспечивает лучшее течение расплава композита, снижает технологическую усадку и повышает модуль упругости при изгибе. Древесная мука, которая обычно используется в ДПК, имеет размер частиц до 400 мкм [1].

Свойства ДПК в значительной степени зависят от выбранного полимера, который определяется индивидуальными преимуществами и недостатками. В производстве ДПК по объемам применения на сегодняшний день полиэтилен занимает 70%, а остальное приходится (примерно пополам) на полипропилен и поливинилхлорид.

Особый интерес представляют строительные материалы на основе ДПК. Это, в первую очередь, оконные и дверные профили, половые доски и настилы

Шайбакова В.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.

Эффективные связующие агенты для производства древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида

для административных и спортивных сооружений, элементы уличной архитектуры, в которых приемлем только ПВХ, который занимает 1-ое место среди всех полимеров строительной продукции.

Но основной недостаток полимерной составляющей – ПВХ – это высокая чувствительность к температуре и высокая вязкость расплавов при переработке. Древесное сырье тоже деструктурирует при высоких температурах (первая стадия идет при 200-280 °С с выделением экстрактивных веществ и гемицеллюлозы). Продукты деструкции древесной муки могут оказывать негативное влияние на термостабильность ПВХ. Поливинилхлоридные композиции могут включать в себя до 15-20 индивидуальных компонентов, они влияют на конечные свойства готовых изделий. Некоторые из них могут повысить совместимость между ПВХ и древесной мукой даже без добавления дополнительных связующих агентов.

Однако, для достижения высокой степени наполнения ПВХ необходимы эффективные связующие агенты, ассортимент которых не очень широк.

Ранее на кафедре ТСМИК был положительный опыт с введением связующих агентов наноразмерной природы, а именно кремнезоль и водные дисперсии углеродных нанотрубок [6, 7]. Технология была основана на предварительной обработке ими древесной муки, с последующей ее сушкой перед совмещением с полимерной матрицей, что, соответственно, требовало больших энергозатрат. Эти узкие места сдерживают возможность ее практической реализации.

В связи с этим перед нами стояла задача разработка композиций ДПК-ПВХ, привлекая ресурсо- и энергосберегающие технологии. Направления наших исследований были следующие:

1. Рассмотрение возможность использования вместо товарной древесной муки тонкодисперсных древесных отходов от производства древесноволокнистых плит.

2. Снижение энергозатрат, исключая операцию сушки древесной муки, подбирая связующие агенты в сухом агрегатном состоянии, в частности, микрокремнезем и мастербатчи однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в диоктилфталате.

В качестве исходных компонентов были использованы:

- суспензионный ПВХ марки С-7058 – 100 м.ч.;
- древесная мука марки 180 – 25, 50, 70, 110, 150 м.ч.;
- модификатор ударной прочности – 7 м.ч.;
- стабилизатор двухосновный стеарат свинца – 5 м.ч.;
- смазка стеарат кальция – 3 м.ч.;

Микрокремнезем вводили в полимерную композицию количестве 0,5; 0,75 и 1,0%, а мастербатч 1,25; 2,5 и 3,75% (мастербатч содержит 10% ОУНТ в диоктилфталате).

Шайбакова В.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.

Эффективные связующие агенты для производства древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида

Для исследования свойств, полученных композиций, были изготовлены образцы в виде пленок. Пленочные образцы готовились методом термопластикации на лабораторных вальцах при температуре 160-180 °С в течение 5-6 минут, в зависимости от содержания древесной муки. Вальцевание проводилось при толщине зазора между валками 8-13 мкм.

Свойства композиций с разной степенью наполнения представлены в таблице 1. Из сравнения комплекса данных по четырем показателям качества материала (прочности при растяжении, водопоглощению, термостабильности и показателю текучести расплава) можно сделать вывод, что оптимум свойств наблюдается при содержании микрокремнезема 0,75%. Видно, что с увеличением содержания древесной муки эксплуатационные свойства, а именно прочность и водостойкость снижаются, но до концентраций 110 м.ч. древесной муки на 100 м.ч. ПВХ все показатели остаются на достаточно высоком уровне. При этом необходимо отметить, что они значительно выше, особенно по величине времени термостабильности и показателю текучести расплавов, чем в случае применения в качестве модификатора кремнезоля в виде коллоидного раствора.

Таблица 1

Свойства ДПК-ПВХ, содержащих микрокремнезем

Микрокремнезем, %	Содержание древесной муки, м.ч.			Содержание древесной муки, м.ч.		
	70	110	150	70	110	150
	Прочность, МПа			Волопоглощение, %		
0	27,22	23,24	21,42	3,3	4,9	5,5
0,5	25,9	22,9	23,2	3,7	5,2	7,7
0,75	40	20	18,8	5,4	6,9	7,9
1	20,5	19,1	25,3	5,8	7,6	7,7
	Показатель текучести расплава, г/10 мин.			Термостабильность, мин.		
0	0,84	0,78	0,75	140	120	115
0,5	1,95	1,64	1,5	165	130	125
0,75	1,29	1,14	0,85	155	125	120
1	0,44	0,4	0,35	144	125	121

Уменьшить кислотность древесной муки можно и за счет блокирования ее активных кислотных групп «барьерным» покрытием. Возможность образования подобных «барьерных» покрытий на поверхности органических волокон углеродными нанотрубками в литературе известна. Ранее также была показана эффективность использования для обработки древесной муки многослойными трубками в виде водных дисперсий [8].

В работе рассмотрены однослойные углеродные нанотрубки компании OCSiAl. Их удельная поверхность составляет 500 м²/гр, а для многослойных трубок порядка 120. Внешний диаметр составляет 1,8 нм, для многослойных

Шайбакова В.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.

Эффективные связующие агенты для производства древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида

около 5 нм. Правда, однослойные трубки обладают большей жесткостью структуры, чем многослойные.

На рис.1 представлены гистограммы зависимости показателя текучести расплава ПВХ-композиций при содержании древесной муки 25, 50 и 75 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ.

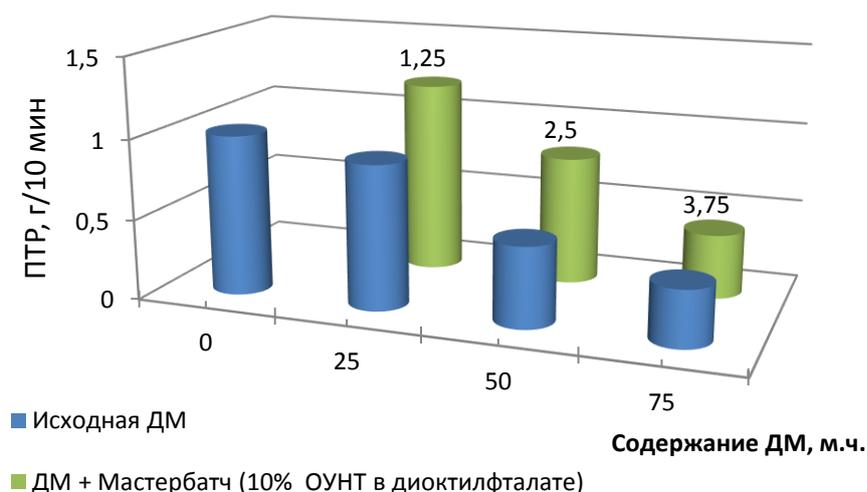


Рис.1. Зависимость показателя текучести расплава для ДПК-ПВХ

На верхушках гистограмм проставлено процентное содержание углеродных трубок в ПВХ-композиции. Выявлено значительное увеличение показателя текучести расплава, почти в 1,5 раза по сравнению с немодифицированной композицией для всех составов, содержащих разное количество древесной муки. Это очень важно в процессе переработки для получения качественных изделий.

Шайбакова В.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.

Эффективные связующие агенты для производства древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида

Библиографический список:

1. Клесов А.А. Древесно-полимерные композиты. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.
2. Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Древесно-полимерные композиты на основе поливинилхлорида // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, 2013. - № 2. - С.20-23.
3. Ефимова Т.В., Иценко Т.Л., Красиков А.И., Шаталова К.Д. Древесно-полимерный композит – перспективная новинка // Актуальные направления научных исследований XXI века: Теория и практика. - 2014. - № 4-3. - С.27-30.
4. Аврамчик А.В. Древесно-полимерный композит: на стыке технологий // Полимерные материалы. – 2010. – № 8. – С.31-34.
5. Абушенко А.В., Воскобойников И.В., Кондратюк В.А. Производство изделий из ДПК // Деловой журнал по деревообработке. – 2008. – № 4. – С.88-94.
6. Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Бурнашев А. И., Хозин В.Г. Наномодификация древесной муки золями кремниевой кислоты // Нанотехнологии в строительстве: Научный интернет-журнал. – 2012. - № 3. - С.56-67.
7. Бурнашев А.И., Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Применение в рецептуре древесно-полимерного композита наномодифицированного поливинилхлорида // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. - 2013. - № 2. - С.226-232.
8. Бурнашев А.И. Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе наномодифицированной древесной муки: дис. ... канд. тех. наук. – Казань, 2011.

Шайбакова В.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.
Эффективные связующие агенты для производства древесно-полимерных композитов
на основе поливинилхлорида

Reference:

1. *Klyosov A.A.* Wood-plastic composites. – SPb.: Scientific basis and technology, 2010. – 736 p.
2. *Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K.* The wood-polymer composites based on polyvinyl chloride // Building materials, equipment, technologies of XXI century, 2013. - No. 2. - P.20-23.
3. *Efimova T.V., Ishchenko T.L., Krasikov A.I., Shatalov K.D.* Wood-plastic composite – a promising new Actual directions of scientific researches of the XXI century: Theory and practice. - 2014. - No. 4-3. - P.27-30.
4. *Avramchik A.V.* Wood-polymer composite: at the intersection of technology // Polymer materials. – 2010. – No. 8. – P.31-34.
5. *Abushenko A.V., Voskoboynikov I.B., Kondratyuk V.A.* Production of DPK // Business magazine on woodworking. – 2008. – No. 4. – P.88-94.
6. *Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K., Burnashev A.I., Khozin V.G.* Nano-modification of wood flour with sols of silicic acid // Nanotechnology in construction: Scientific Internet journal. – 2012. - No. 3. - P.56-67.
7. *Burnashev A.I., Arapov H.A., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K.* The application in a compounding of wood-polymer composite nano-modified polyvinyl chloride // Proceedings of Kazan state University of architecture and construction. - 2013. - No. 2. - P.226-232.
8. *Burnashev A.I.* highly Filled PVC building materials based on wood flour nanomodification: dis. kand. tech. SC. – Kazan, 2011.

Шарипов Б.Ф., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.
Влияние антипиренов на технологические эксплуатационные свойства
поливинилхлоридных композиций

УДК 678.5:678.046

ШАРИПОВ Булат Фаритович, магистрант Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

АБДРАХМАНОВА Ляйля Абдулловна, д.т.н., профессор Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

НИЗАМОВ Рашит Курбангалиевич, д.т.н., профессор Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

SHARIPOV Bulat F., Master's Degree student of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

ABDRAKHMANOVA Lyailya A., Ph.D., Professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

NIZAMOV Rashit K., Ph.D., Professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

ВЛИЯНИЕ АНТИПИРЕНОВ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

INFLUENCE OF ANTIPIRENES ON TECHNOLOGICAL AND OPERATIONAL PROPERTIES OF POLYVINYL CHLORIDE COMPOSITIONS

Тема работы является составной частью магистерской диссертационной работы «Полифункциональное наполнение ПВХ композиций». Представлены основные направления по наполнению ПВХ-композиций наполнителями различной природы и различного функционального назначения в композиции, в частности, гидрофобизированные кальциты, стекловолокно, гидроксиды алюминия и магния в качестве антипиренов, а также нанодобавки, как минеральные, так и углеродные нанотрубки. Рассмотрено влияние наполнителей-антипиренов на перерабатываемость композиций и деформационно-прочностные характеристики.

Библиография - 7 ссылок.

The theme of the work is an integral part of the master's thesis "Polyfunctional filling of PVC compositions". The main directions for filling of PVC compounds with fillers of various nature and various functional purposes in the composition, in particular hydrophobized calcites, glass fibers, aluminum and magnesium hydroxides as flame retardants, as well as nanoadditives, both mineral and carbon nanotubes are presented. The effect of filler-flame retardants on the processability of compositions and deformation-strength characteristics are studied.

Bibliography – 7 ref.

Ключевые слова: поливинилхлорид, наполнение, антипирены, термостабильность, показатель текучести расплава

Key words: polyvinyl chloride, filling, flame retardants, thermal stability, melt flow index

Материалы из ПВХ нашли широкое применение в повседневной жизни во всем мире, это связано с тем, что они обладают высокими физико-механическими свойствами, высокой химической стойкостью к щелочам, кислотам, углеводородам. Все материалы на основе ПВХ являются многокомпонентными. Одними из самых многотоннажных компонентов рецептуры ПВХ-композиций являются наполнители.

Наиболее эффективными являются полифункциональные наполнители, которые должны оказывать положительное влияние на полимер или полимерную композицию, улучшая целый ряд эксплуатационных и технологических параметров. Для ПВХ наиболее важными являются повышение термостабильности и снижение вязкости расплавов при переработке [1, 2]. Конечно, механические свойства ПВХ достаточно высоки по сравнению с другими термопластами (например, полиэтиленом, полипропиленом), однако, наполнение при больших концентрациях в целом всегда ведет к снижению прочности полимерных матриц. В целом, при наполнении полимера минеральными дисперсными наполнителями стоит задача увеличения деформационно-прочностных характеристик (необходимо не допустить снижения показателей по сравнению с не наполненным полимером).

В работе рассматривалось наполнение жестких ПВХ-композиций наполнителями различной природы и дисперсности, позволяющими целенаправленно изменять те или иные свойства материалов, формируя различные по структуре композиты. Принятые в работе типы полифункциональных наполнителей классифицированы по дисперсности и по морфологии частиц (рис.1). Наполнители предоставлены компанией ООО «OCSiAL» (однослойные углеродные нанотрубки ОУНТ TUBALL), ЗАО «Урал-Омега» (антипирены и микрокальциты), ООО «Пластграунд» (рубленое стеклянное волокно).

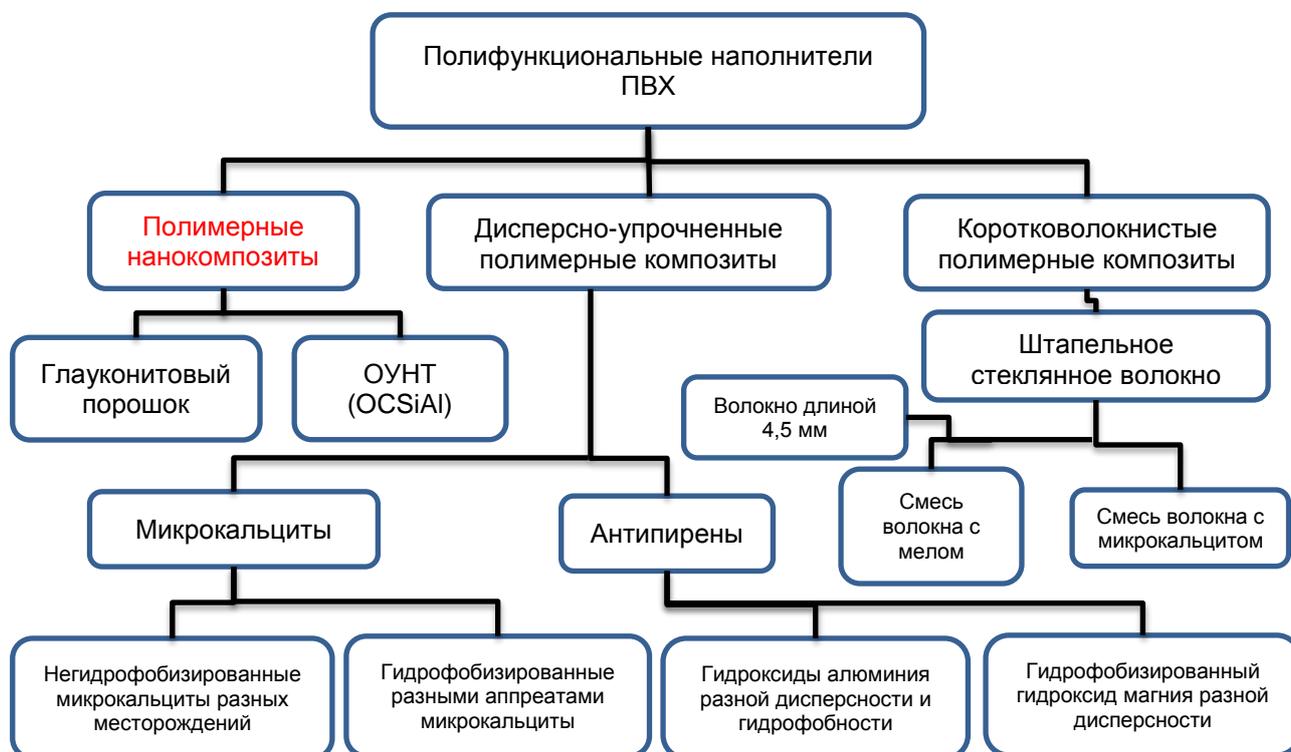


Рис.1. Полифункциональные наполнители ПВХ-композиций

В данной работе излагаются результаты исследования эффективности модификации ПВХ углеродными нанотрубками и антипиренами из числа гидроксидов алюминия и магния.

В качестве нанонаполнителя использовался базовый продукт TUBALL, имеющие средний диаметр трубок $1,8 \pm 0,3$ нм и удельную поверхность $500 \text{ м}^2/\text{г}$. Введение малых количеств углеродных нанотрубок в состав композиции осуществляли путем создания премиксов в ПВХ в планетарно-шаровой мельнице. Концентрация нанотрубок варьировалась от 0,001 до 0,007 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ. Результаты по определению прочности при растяжении, водопоглощения, времени термостабильности и индекса текучести расплава при содержании однослойных углеродных нанотрубок 0,001 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ в базовой композиции представлены в табл.1.

Таблица 1

Свойства ПВХ-композиций в присутствии ОУНТ

Содержание нанотрубок в ПВХ-композиции, м.ч. на 100 м.ч. ПВХ	Прочность при растяжении, МПа	Водопоглощение, % за 24 часа	Термостабильность, мин. при 190°C	Индекс текучести расплава, г/10 мин
-	39	0,04	106	0,98
0,001	44	0,01	180	1,30

Результаты испытаний показывают увеличение прочности на 12%, снижение вязкости расплавов, что следует из увеличения текучести расплава на 33% и рост времени термостабильности на 74 °С.

Антипирены – важный компонент для полимерных материалов, особенно пластифицированных, так как горючесть один из основных показателей ПВХ материалов строительного назначения, и снижение ее одна из актуальных проблем.

Из наиболее широко распространенных являются антипирены, механизм действия которых основан на разложении с выделением негорючих газов, снижающих температуру материала при горении и концентрацию горючих продуктов в зоне горения [3-6]. К ним относятся гидроксиды алюминия и магния, занимающие более 40% от объема всех антипиренов. Механизм их действия связан с протеканием процессов при горении в конденсированной среде. При воздействии высоких температур гидроксиды металлов разлагаются с выделением воды, что способствует снижению температуры в массе полимера ниже температуры эндотермической деградации. Гидроксиды металлов образуют при горении защитный слой и тем самым ограждают поверхность полимера и уменьшают доступ кислорода к полимеру.

В работе проведено изучение эффективности антипиренов-наполнителей в рецептурах полимерных строительных материалов, а именно поливинилхлоридных пластикатов (материалы для защитно-декоративных пленок, кабельного пластиката, искусственной кожи, линолеума и т.д.). В качестве антипиренов-наполнителей использованы гидроксиды магния (гидрофобизированные) и алюминия (исходные и гидрофобизированные) разной степени дисперсности [7]. Практически эти антипирены выполняют роль наполнителей неорганической природы. Установлено, что все показатели огнестойкости повышаются при концентрациях антипиренов, превышающих 50-65%. Но введение больших эффективных количеств антипиренов приводит часто к трудностям при переработке, а также к снижению механических свойств. Поэтому основные исследования направлены на уменьшение размера частиц и снижение агрегирования минеральных порошков. Вообще, влияние размеров частиц дисперсных антипиренов на прочностные свойства не однозначно. Максимально вводимое количество антипиренов в рецептурах полимерных материалов продиктовано, в первую очередь, сохранением в допустимых пределах деформационно-прочностных показателей.

При производстве пленочных материалов каландрированием на основе пластифицированного ПВХ желательно применение наполнителей-антипиренов с минимальным размером частиц (20 и 40 мкм). С точки зрения перерабатываемости композиций оказалось более более эффективно применение гидроксида магния, т.к. он разлагается при температурах выше 300 °С, что дает

возможность перерабатывать композиции при температурах 200 °С без разложения, что положительно отражается на качестве экструдата.

В работе для пластифицированных ПВХ-композитов принята методика, заключающаяся в установлении продолжительности горения и тления образца после удаления источника загорания, потере массы испытуемого образца, максимальной длины обугленного участка и других параметров. Полимерные материалы, у которых остаточное время самостоятельного горения длится не более 15 с, относят к самозатухающим. При горении полимерных материалов, особенно применяемых в транспорте, строительстве и авиации, важна оценка и дымообразования.

При горении материала определялось также

- 1) наличие падающих горящих капель,
- 2) степень дымовыделения.

Степень дымовыделения определяют зрительно по трехбалльной системе: слабое, умеренное, сильное.

Базовый состав композиции: 100 м.ч. ПВХ + 40 м.ч. пластификатора - диоктилфталат (ДОФ) + 5 м.ч. стабилизатора – двухосновный стеарат свинца (ДООС). Количество вводимых антипиренов в композицию: 25, 50 и 75 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ. Образцы готовились на лабораторном двухшнековом экструдере Lab Tech Scientific LTE 16-40 с фильерой круглого сечения (диаметр 3 мм).

После самостоятельного погасания материала или его задувания измеряют длину сгоревшего участка. Зная время горения, рассчитывают скорость горения материала (vг) в мм/мин.

Кроме того, при горении материала определяют:

- 1) наличие падающих горящих капель,
- 2) степень дымовыделения.

Степень дымовыделения определяют зрительно по трехбалльной системе: слабое, умеренное, сильное.

Во всех образцах с антипиренами наблюдается образование коксовой корки с последующим золообразованием.

С точки зрения снижения горючести более эффективен гидроксид алюминия, причем гидрофобизация оказывает положительное влияние на эффективность его как антипирена, но, в основном, для мелкодисперсных частиц. Для композиций с размером частиц 100 мкм гидрофобизация практически не оказывает влияние на показатели огнестойкости.

С точки зрения деформационно-прочностных свойств эффективность антипиренов выше для более тонкодисперсных образцов, как для гидроксида алюминия, так и гидроксида магния. Причем, эта тенденция сохраняется и для гидрофобизированных образцов. Увеличение содержания антипиренов-наполнителей приводит к закономерному снижению механических свойств.

Шаринов Б.Ф., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.

Влияние антипиренов на технологические эксплуатационные свойства поливинилхлоридных композиций

Однако, образцы, содержащие 25 м.ч. гидроксида алюминия с размером частиц 40 мкм и 25-50 м.ч. гидроксида магния с размером частиц 20 мкм вполне удовлетворяют требованиям ПВХ-пластикатов, содержащих 30-40 м.ч. пластификатора. Обычно при таких концентрациях действие гидроксидов металлов как антипиренов не эффективно [8]. Однако, применение тонкодисперсного гидроксида алюминия при концентрации 25 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ достаточно значительно снижает горючесть образцов (табл.2).

Таблица 2

Вид антипирена	Время самостоятельного горения, сек	Потеря массы при горении, %	Наличие горящих падающих капель (есть/нет)	Степень дымовыделения (слабое, умеренное, сильное)
Без антипирена	3,5	5	есть	сильное
Al(OH) ₃ 40 мкм	2,5	3,8	нет	умеренное
Al(OH) ₃ гидроф. 40 мкм	1,8	3,0	нет	умеренное

Все использованные антипирены могут быть рекомендованы в качестве наполнителей ПВХ, в том числе, и для жестких изделий, где их роль как антипиренов не столь принципиальна.

Библиографический список:

1. *Низамов Р.К.* Полифункциональные наполнители для поливинилхлоридных композиций строительного назначения // *Строительные материалы*. - 2006. - № 7. - С.68-70.
2. *Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г.* Строительные материалы на основе поливинилхлорида и полифункциональных техногенных отходов / *Научная монография*, 2008, 100 с.
3. *Асеева Р.М., Заиков Г.Е.* Горение полимерных материалов. - М.: Наука, 1981. – 280 с.
4. *Михайлин Ю.А.* Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. - СПб.: *Научные основы и технологии*. - 2011. - 416 с.
5. *Халтуринский И.А., Берлин А.А.* Современные представления о горении полимеров и механизм действия ингибиторов // *Матер. IV Межд. Конф. «Полимерные материалы пониженной горючести»*. - Волгоград: РПК «Политехник». - 2000. - С.123-142.
6. *Заиков Г.Е., Арцис М.И.* Антипирены для полимерной промышленности // *Химическая промышленность*. - 2000. - № 5. – С.50.
7. *Шарилов Б.Ф., Артамонов А.В., Гаркави М.С., Нефедьев А.П., Немых Г.А., Абдрахманова Л.А.* Влияние гидроксидов металлов на свойства ПВХ композиции // *Известия КГАСУ*. – 2016. - № 4. - С.402-408.
8. *Гукетшева Л.М. и др.* Влияние концентрации и степени измельчения антипирен-наполнителя на физические свойства ПВХ-композиций // *Пластические массы*. - 2006. - № 6. - С.13-14.

Шарипов Б.Ф., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.

Влияние антипиренов на технологические эксплуатационные свойства
поливинилхлоридных композиций

Reference:

1. *Nizamov R.K.* Multifunctional fillers for polyvinyl chloride compositions for building purposes // *Building materials*. - 2006. - No. 7. - P.68-70.
2. *Nizamov R.K., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G.* Construction and building materials based on polyvinyl chloride and polyfunctional industrial wastes / *Research monograph*. – 2008. - 100 p.
3. *Aseeva R. M., Zaikov G. E.* Combustion of polymeric materials. - М.: Nauka, 1981. – 280 p.
4. *Mikhailin Yu.* A heat, thermal and fire retardancy of polymeric materials. - SPb.: Scientific foundations and technologies. - 2011. - 416 p.
5. *Khalturinsky I.A., Berlin A.A.* Modern views on combustion of polymers and the mechanism of action of inhibitors // *Mater. IY It. Conf. "Polymeric materials of low Flammability"*. - Volgograd: RPK Politekhnik. - 2000. - P.123-142.
6. *Zaikov G.E., Artsis M.I.* flame Retardants for the plastics industry // *Chemical industry*. - 2000. - No. 5. – P.50.
7. *Sharipov F.B., Artamonov V.A., Garkavi M.S., Nefed'ev A.P., Silent G.A., Abdrakhmanova L.A.* The influence of metal hydroxides on the properties of PVC compositions // *Izvestiya kgasu*. – 2016. - No. 4. - P.402-408.
8. *Guchapshev L.M. et al.* The effect of the concentration and the degree of decomposition of the flame retardant filler on the physical properties of PVC compounds // *Plastic mass*. - 2006. - № 6. - P.13-14.

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 (текстовый 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;

- ✓ подрисуночные 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 июня 2017 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.