

0 - 803124

На правах рукописи



АШРАПОВ АЗАТ ХАЛИЛОВИЧ

**ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ СТРОИТЕЛЬНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Казань – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный архитектурно-строительный университет» на кафедре Технологии строительных материалов, изделий и конструкций

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Низамов Рашит Курбангалиевич

Официальные оппоненты: **Ивашенко Юрий Григорьевич,**
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Саратовский государствен-
ный технический университет имени Гага-
рина Ю.А.», заведующий кафедрой
«Строительные материалы и технологии»

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



853723

Строганов Виктор Федорович,
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Казанский государственный
архитектурно-строительный университет»,
заведующий кафедрой «Химии и инженер-
ной экологии в строительстве»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего про-
фессионального образования «Мордовский
государственный университет имени Н. П.
Огарева» (г. Саранск)

Защита состоится 9 декабря 2013 года в 13.00 часов на заседании диссер-
тационного совета Д 212.077.01 на базе Казанского государственного архитек-
турно-строительного университета по адресу: 420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1,
КГАСУ, ауд. 3-203 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государ-
ственного архитектурно-строительного университета.

Автореферат разослан « 08 » ноября 2013 года

Ученый секретарь диссертаци-
онного совета

Л.А. Абдрахманова

Актуальность работы:

Композиционные материалы широко распространены в различных сферах экономики и, в общем случае, представляют собой материалы, состоящие из двух или более фаз с четкими границами раздела, взаимодействие по которым приводит к изменению или появлению новых свойств, отличных от свойств исходных компонентов. В последнее время среди композиционных материалов, в том числе, строительных, стали выделять особый класс – нанокompозиты, которые можно определить, как многофазные твердые материалы, где хотя бы одна из фаз имеет средний размер в нанодиапазоне (до 100 нм), или структуры, имеющие повторяющиеся наноразмерные промежутки между различными фазами. К основным достоинствам полимерных нанокompозиционных материалов (ПНКМ) можно отнести повышение эксплуатационных свойств: механической прочности, модуля упругости, тепло- и термостойкости, трещиностойкости, стабильности размеров изделий, а также стойкости к агрессивным средам. Существуют различные пути создания нанокompозитов, но, по определению академика С. Алдошина – «цель работ, проводимых в области полимерных наноматериалов, – это создание полимерных нанокompозитов, модифицированных за счет введения наночастиц». Получение их осложнено труднорешаемой сегодня задачей – на предварительном этапе приготовления специфические свойства наноразмерных частиц (НРЧ), вводимые в микроколичествах, создают серьезные проблемы по их равномерному распределению по всему объему полимера, что является принципиально важным.

В качестве термопластичных матриц в ПНКМ используют полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиамиды и их смеси. В мировой практике преобладают три полимера: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) и поливинилхлорид (ПВХ). Из них по объемам применения доля полиэтилена составляет 31,3%, а поливинилхлорида и полипропилена - примерно по 12%.

Малое количество работ, акцентированных на разработке ПНКМ на основе ПВХ, обладающих заведомо лучшими показателями, чем полиолефины, обусловлено проблемами при его переработке:

- нестабильностью ПВХ при энергетических воздействиях в процессе переработки. При термомеханическом воздействии в ПВХ могут идти реакции дегидрохлорирования, деструкции, структурирования;
- высокой вязкостью расплавов, осложняющей полное равномерное диспергирование НРЧ в матрице ПВХ.

Отсутствие доступных современных методов распределения НРЧ в полимерной матрице приводят к тому, что частицы находятся в полимерной матрице в виде агрегатов, и это может негативно влиять на эксплуатационные свойства полимерного материала.

* Алдошин С.М. Полимерные нанокompозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками / С.М. Алдошин, Э.Р. Бадамшина, Е.Н. Каблов. – М.: Сб. трудов. Международного форума по нанотехнологиям «Rusnanotech-08». – 2008. Т.1. – С.385-386.

Таким образом, при создании строительных ПНКМ на основе ПВХ с высоким комплексом эксплуатационных свойств и долговечностью, независимо от природы НРЧ, основными задачами являются: повышение термостабильности композиций, снижение вязкости их расплавов и разработка индивидуальных подходов при разработке способов введения наночастиц в ПВХ-матрицу.

Диссертационная работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г. (ГК16.740.11.0026) по теме «Физико-химические основы наномодификации строительных материалов на базе линейных и сетчатых полимеров» и в рамках гранта Президента РФ 2013 года по государственной поддержке молодых российских ученых – кандидатов наук по теме "Разработка составов и технологии изготовления вспененных высоконаполненных наномодифицированных древесно-полимерных композитов на основе ПВХ".

Цель работы - создание наномодифицированных ПВХ-композитов строительного назначения на основе обоснованного выбора модификаторов различной природы. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Исходя из вещественного и химического состава, формы и дисперсности нанодобавок обосновать их выбор для эффективной модификации ПВХ-композиций. Предложить гипотезы механизмов модифицирующего действия добавок, основанные на специфике их взаимодействия с полимерной матрицей.

2. Разработать оптимальные способы распределения наномодификаторов в полимерной матрице ПВХ-композиций.

3. Изучить структуру наномодифицированного ПВХ и характер взаимодействия компонентов в композите и провести анализ корреляции их с гипотезными предпосылками.

4. Изучить влияние наномодификаторов на технологические и эксплуатационные свойства жестких ПВХ-композиций, установить оптимальные концентрации наночастиц в композициях.

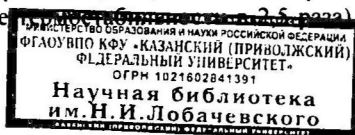
5. Оценить эффективность выбранных наномодификаторов в составе ПВХ-композиций строительного назначения. Разработать оптимальные базовые рецептуры ПВХ-материалов и изделий, и изучить их основные технические показатели и долговечность.

Научная новизна работы:

Выявлена и показана высокая эффективность введения различными способами микродоз нанодобавок в состав ПВХ-композиций, оказывающих полифункциональное действие, а именно:

- обнаружено снижение вязкости расплавов в композициях, содержащих от 0,001 до 0,002 м.ч. многослойных углеродных нанотрубок на 100 м.ч. ПВХ, приводящих к увеличению прочности композитов, обусловленное ориентационными и адсорбционными явлениями на границе раздела фаз;

- установлен механизм упрочняющего (повышение прочности на 22%) и стабилизирующего (повышение



ционализованного серой силикагеля, заключающийся в структурировании ПВХ за счет образования сульфидных мостиков между дефектными двойными связями в макромолекуле;

- показана возможность получения высоконаполненных поливинилхлоридных древесно-полимерных композитов (до 68 масс.% древесной муки) за счет одновременной функционализации кремнеземом поверхности частиц древесной муки и зерен ПВХ.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны технологические рекомендации по применению многослойных углеродных нанотрубок, функционализованного серой силикагеля и кремнезема в рецептурах профильно-погонажных ПВХ-изделий строительного назначения, позволяющие повысить прочность от 12 до 25%, термостабильность от 35 до 50% и снизить вязкость расплавов (увеличивается показатель текучести расплавов ПТР в 2-5 раз).

2. Разработаны рецептуры и технология производства высоконаполненных строительных композитов на основе функционализированных кремнеземом ПВХ и древесной муки со степенью наполнения до 68 масс.% при увеличении ПТР в 12 раз и повышении термостабильности на 60%.

Достоверность результатов, научных выводов и рекомендаций диссертационной работы обеспечиваются большим объемом экспериментальных данных, полученных современными методами исследований (оптическая и электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, химический и термический анализы, дифференциальная сканирующая калориметрия), корреляцией экспериментальных результатов, полученных разными независимыми методами испытаний и исследований.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: ежегодных республиканских научно-технических конференциях КазГАСУ (Казань, 2009 - 2013); XV Академических чтениях РААСН (Казань, 2010); X научно-практической конференции «Нанотехнологии, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2010); Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению «Конструкционные наноматериалы» (Москва, 2010); VI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов» (Пенза, 2011); III Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии и наноматериалы» (Москва, 2011); XIX Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Москва-Йошкар-Ола-Уфа-Казань, 2012); V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2013).

По теме диссертации опубликовано 12 работ (в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 4 научные статьи). Получен патент: «Способ получения полимерной нанокompозиции на основе поливинилхлорида» (№2487147

от 31.10.2011) и подана заявка на изобретение: «Высоконаполненная древесно-полимерная нанокомпозиция на основе поливинилхлорида и способ её получения» (№ 2013122618 от 16.05.2013).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка литературы из 178 наименований и приложений. Работа изложена на 183 страницах машинописного текста, включает 26 таблиц, 88 рисунков.

Первая глава содержит аналитический обзор по теме исследования, в котором рассмотрены виды и свойства полимерных композиционных материалов с применением наноразмерных добавок. Проанализированы эксплуатационные преимущества и технологические сложности использования поливинилхлорида в качестве полимерной матрицы. Рассмотрено влияние наномодификаторов различной природы на свойства получаемых материалов. Особое внимание уделено вопросам обоснованного выбора эффективных нанодобавок и анализу проблем их введения в ПВХ-композиции.

Вторая глава содержит характеристику объектов и методов исследований. Для решения поставленных задач в работе использованы стандартные методы испытаний, для изучения процессов структурообразования в ПНКМ - методы ИК-спектроскопии, электронной и оптической микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термического анализа и др. В качестве базовых рецептур выбраны жесткие композиции на основе суспензионного ПВХ марки С7058М. В качестве стабилизаторов использованы: стеарат кальция и комплексный стабилизатор Interstab; наполнителей: мел и древесная мука (ДМ).

В третьей главе приведено обоснование выбора нанодобавок: многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), функционализированный серой силикагель (ФСС) и кремнезоль (КЗ). Определены возможные способы введения наноразмерных частиц в ПВХ-композиции.

Четвертая глава содержит экспериментально-теоретическую часть изучения влияния МУНТ на свойства ПВХ-композиций. В ходе проведенных исследований разработан наиболее эффективный способ введения малого количества МУНТ – через приготовление премиксов. Подобраны оптимальные концентрации МУНТ. Предложены гипотезы физико-химического взаимодействия между компонентами в системе ПВХ – МУНТ.

В пятой главе исследовано влияние серосодержащих нанодобавок на свойства ПВХ-композиций. Установлены их оптимальные концентрации в композициях и изучен механизм упрочнения и термостабилизации. Проанализированы основные эксплуатационные показатели ПВХ-материалов строительного назначения с применением ФСС.

В шестой главе исследованы ПВХ-композиции, содержащие кремнезоль. Разработаны способы введения в ПВХ-матрицу и установлен уровень эксплуатационно-технологических свойств модифицированных ПВХ-композиций. Даны рекомендации по его практическому применению в рецептурах профильно-погонажных и высоконаполненных древесно-полимерных ПВХ-композиций

строительного назначения. Представлены сравнительные характеристики рекомендуемых высоконаполненных древесно-полимерных материалов, дано технико-экономическое обоснование их производства на основе разработанных составов.

Приложение содержит тексты патента «Способ получения полимерной нанокомпозиции на основе поливинилхлорида» и заявки на изобретение «Высоконаполненная древесно-полимерная нанокомпозиция на основе поливинилхлорида и способ её получения», а также технологические рекомендации по организации производства профильно-погонажных и высоконаполненных древесно-полимерных ПВХ-композиций строительного назначения.

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору Низамову Р.К., профессору Абдрахмановой Л.А., заведующему кафедрой ТСМИК профессору Хозину В.Г., к.х.н. Фахрутдиновой В.Х., к.т.н. Бурнашеву А.И. за консультативную помощь при выполнении работы. Автор также выражает признательность сотрудникам кафедры ТСМИК КазГАСУ, КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева, КНИТУ-КХТИ и ИОФХ АН РТ, оказавшим помощь при выполнении экспериментальных исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор отечественной и зарубежной литературы показал, что почти 40% производимой нанопродукции в мире приходится на полимерные нанокомпозиции. Большая часть работ по наномодификации термопластов посвящена полиэтилену и полипропилену, а по наномодификации поливинилхлорида научной и технической информации очень мало. Связано это с тем, что для композиций на основе ПВХ, характеризующихся высокой вязкостью расплавов по сравнению с полиолефинами, сложно достигнуть равномерного распределения наполнителя в матрице полимера в процессе его переработки, что в случае наночастиц еще больше осложняется с их склонностью к агрегированию.

В основе работы лежит идея усиления наномодифицированием дефектных структурных микрообъемов композитов, дающих ослабление комплекса свойств. Наночастицы, соизмеримые по размерам со структурными дефектами межфазных границ композитов, заполняют их и вызывают эффект усиления и уплотнения, обеспечивая резкий прирост показателей.

Предполагалось, что введение многослойных углеродных трубок позволит улучшить не только механические характеристики, но также повысить термостабильность и термостойкость ПВХ в силу их ориентационного влияния на стадии переработки и адсорбционного - в уже сформированном композите.

Выбор функционализированного серой силикагеля был обусловлен возможным увеличением степени совместимости наночастиц силикагеля с полимерной матрицей и ожидаемым стабилизирующим действием, так как соединения серы – известные антиоксиданты-стабилизаторы ПВХ.

Выбор кремнезоля был обусловлен, в первую очередь, его щелочным характером, что должно было способствовать повышению термостабильности ПВХ, и установленной ранее возможностью выполнять роль связующего агента в высоконаполненных древесной мукой ПВХ-композициях.

Главное, что требовалось после выбора НРЧ – это решить задачу введения микродоз наномодификаторов и равномерного распределения их в матрице ПВХ, ожидая при этом не только повышения механических свойств полимерной матрицы, но и преодоления основных недостатков ПВХ - низкой термостабильности и высокой вязкости расплавов. На рис. 1 представлена блок-схема постановки экспериментальных исследований.

В работе предложены следующие способы введения нанодобавок:

1. Механическое смешение компонентов и совмещение их непосредственно в расплаве.
2. Предварительное приготовление премиксов.
3. Введение нанодобавок в смеси с дисперсными наполнителями.

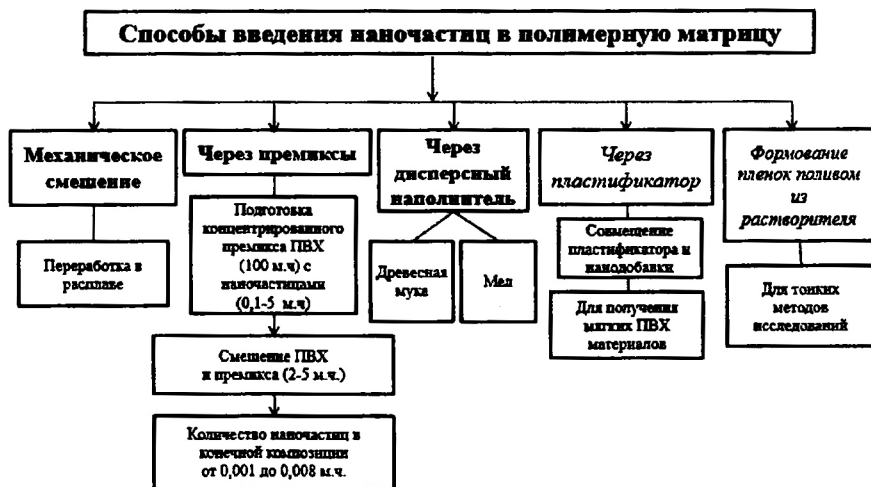


Рис. 1. Пути создания ПНКМ на основе ПВХ

Результаты исследований показали, что наиболее эффективным оказалось предварительное приготовление премиксов, то есть смешение в расплаве ПВХ с частью уже ранее наномодифицированного полимера. Преимущество применения премиксов заключается в том, что их подготовка по традиционной технологии значительно проще, т.к. его рецептура содержит достаточно высокую концентрацию нанодобавки, почти на несколько порядков больше, чем в рецептуре конечного нанокompозита, и достигнуть гомогенности распределения значительно легче. Предварительно полученный концентрат вводят в основную

композицию в количестве до 2-5 м.ч., при этом количество нанодобавки в композиции составит всего от 0,001 до 0,008 м.ч. Способ получения полимерной нанокomпозиции через приготовление премиксов оказался эффективным практически для всех видов рассмотренных нанодобавок. Однако, при использовании кремнезольей, представляющих собой водные коллоидные растворы, и серосодержащих добавок возможно и непосредственное механическое смешение их с ПВХ или с наполнителями композиции.

Влияние многослойных углеродных нанотрубок на свойства ПВХ-композиций

Из большого класса углеродных нанотрубок были отобраны МУНТ Graphistrength™ C-100 фирмы «Arkema» (Франция) с размерами: в диаметр 10-15 нм, длина – 1-15 мкм. МУНТ вводились в состав ПВХ-композиций в виде порошка и водной суспензии (концентрация 0,5 г/л).

Используя метод приготовления премиксов, были получены образцы ПВХ-композиций, содержащих от 0,001 м.ч. до 0,1 м.ч. МУНТ. Испытания проводились на пленочных образцах по следующим эксплуатационно-техническим и технологическим показателям: прочность при растяжении, водопоглощение, показатель текучести расплавов (ПТР) и термостабильность. Результаты испытаний приведены на рис.2.

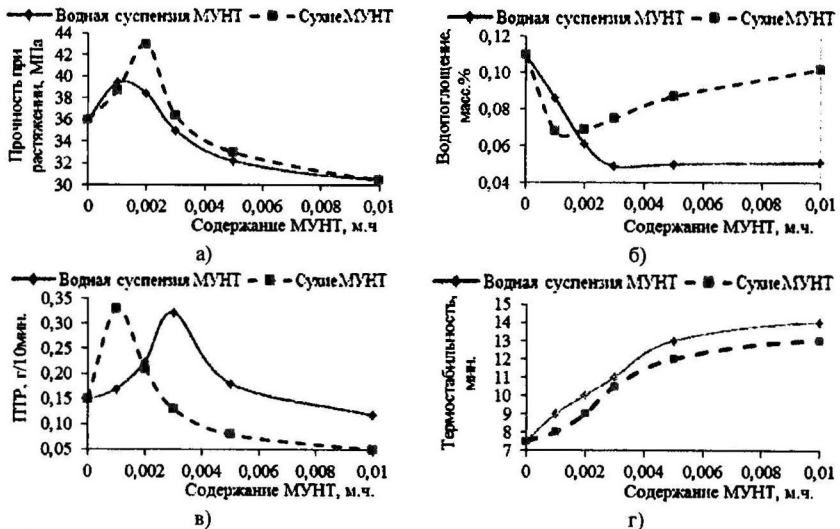


Рис. 2. Зависимости прочности (а), водопоглощения (б), ПТР (в) и термостабильности (г) ПВХ-образцов от содержания МУНТ

Из приведенных на рис.2 данных следует, что введение МУНТ в очень малых количествах – до 0,001 м.ч. в виде сухих порошков и до 0,003 м.ч. в виде водных суспензий снижает вязкость расплавов (наблюдается повышение ПТР более чем в 2 раза), а прочность возрастает до 20%. Термостабильность также повышается в 2 раза в результате сорбции выделяющегося HCl внутренними полостями МУНТ. Данные термического анализа для исходной и модифицированной ПВХ-композиции показывают возможность снижения термоокислительной деструкции при температуре переработки расплава (порядка 200°C). Потеря массы образцов составляет 12; 2 и 6%, соответственно, для исходного ПВХ и ПВХ, модифицированного сухими или водной суспензией МУНТ.

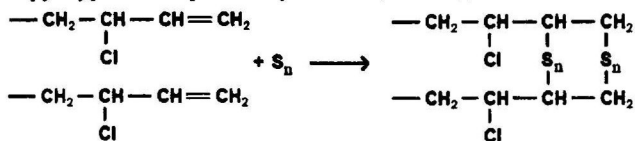
По изменению комплекса свойств, в первую очередь, технологических, эффективность применения сухих УНТ выше, чем водных дисперсий, что является и экономически более целесообразным ввиду отсутствия необходимости сушки модифицированного порошка ПВХ перед его переработкой.

Влияние серосодержащих нанодобавок на свойства ПВХ-композиций

Серосодержащие добавки известны как эффективные стабилизаторы ПВХ комплексного действия. В работе изучено модифицирующее действие ФСС, представляющего собой донорно-акцепторный комплекс, в котором молекулы S₂ адсорбированы на фрагменте AlCl₃ кластера силикагеля. Функционализация поверхности наночастиц – широко применяемый прием, используемый с целью улучшения совместимости между НРЧ и полимерной матрицей, и в данном случае функционализация силикагеля серой, обладающей высокой реакционной способностью, создает предпосылки для усиления взаимодействия на границе полимер-нанонаполнитель.

При использовании ФСС в области концентраций до 0,05 м.ч. выявлено положительное влияние на перерабатываемость (увеличение ПТР в 5 раз) и на прочность композиций (+22%).

ФСС улучшает и термостабильность ПВХ на 35% в результате протекания процессов структурирования за счет образования сульфидных мостиков между дефектными структурами макромолекул – концевыми двойными связями:



где n=1÷3

Данные подтвердились изучением модельных реакций. На ИК-спектре (рис.3) продукта взаимодействия модели дефектной структуры макромолекулы ПВХ - изопрена с ФСС наблюдается полное исчезновение полос, характеризующих колебания двойной углеродной связи (880, 980 и 1600 см⁻¹), которые определяют нестабильность ПВХ.

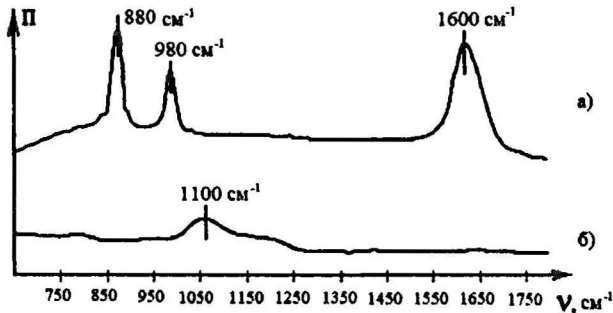


Рис.3. ИК-спектры: а) изопрен, б) изопрен + ФСС

Структурирование возможно и за счет образования донорно-акцепторных связей между атомами серы и атомами хлора и кислорода в дефектной кетохлораллильной группировке макромолекулы (КАГ).

Таким образом, выявлена эффективность ФСС в роли термостабилизатора-антиоксиданта ПВХ и структурирующей добавки. Даны рекомендации по применению ФСС в составе базовых рецептур профилно-погонажных изделий, позволяющие увеличить одновременно прочность на 22%, термостабильность и показатель текучести расплава в 2,5 раза.

Влияние кремнезоля на свойства ПВХ-композиций

Большой интерес в качестве недорогих и эффективных добавок могут представлять золи кремниевой кислоты, в частности, – кремнезоль (КЗ) - лиофильная коллоидная система с наноразмерными частицами сферической формы (с размером мицелл от 5 до 9,5 нм). Стабильность коллоидной системы обеспечивается наличием гидроксида натрия, поэтому раствор имеет высокую щелочность ($\text{pH} \geq 10$). Выбор кремнезоля был обусловлен, в первую очередь, именно его щелочным характером, способствующим повышению термостабильности ПВХ, имеющим кислую природу. Щелочная среда КЗ может способствовать и дезактивации катализаторов деструкции (кислот Льюиса), образующихся в ПВХ в процессе переработки и эксплуатации. Кроме того, в предыдущих работах, выполненных в КГАСУ, была показана эффективность кремнезоля в высоконаполненных ПВХ-композициях в роли связующего агента между полимером и древесной мукой.

Введение КЗ в области микродоз (до 0,003 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ) приводит к увеличению прочностных показателей на 12 %, термостабильности – на 45 % и ПТР – на 35 %, а водопоглощение снижается в 2 раза.

*Бурнашев А.И. Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе наномодифицированной древесной муки: дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / Бурнашев Айрат Ильдарович – Казань, 2011. – 159 с.

Увеличение термостабильности может быть обусловлено: возможным взаимодействием выделяющегося хлористого водорода с активными группами КЗ; образованием водородных связей, ограничивающих подвижность лабильных групп; образованием донорно-акцепторных связей между атомами кремния и атомами хлора в хлораллильной группировке (ХАГ) и кислорода в КАГ. Эти предположения были подтверждены результатами ИК-спектроскопии, ДСК, термического анализа и данными по экстрагированию и расчетами эффективной плотности сетки композита.

В рамках продолжения работы в области создания древесно-полимерных композитов (ДПК), основываясь на обнаруженной эффективности модификации ПВХ кремнеземом, предложены два новых направления получения высоконаполненных композиций:

1- функционализация кремнеземом поверхности зерен ПВХ и совмещение его в дальнейшем с исходной древесной мукой.

2- функционализация кремнеземом как поверхности зерен ПВХ, так и частиц древесной муки.

Процесс функционализации древесной муки или ПВХ заключался в их предварительном механическом смешении с кремнеземом в лопастном смесителе и последующей сушке ($T_{\text{сушки ДМ}} = 103 \pm 2^\circ\text{C}$, $T_{\text{сушки ПВХ}} = 60 \pm 2^\circ\text{C}$) до постоянной массы. Модифицированные компоненты использовались для получения пленочных и прессованных образцов ПВХ-композитов.

В композитах на основе модифицированного ПВХ и исходной древесной муки по совокупности положительных значений эксплуатационных и технологических свойств оптимальной концентрацией кремнезоля в ПВХ является значение 0,7 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ. Дальнейшее увеличение концентрации КЗ в ПВХ (до 1 м.ч.) ведет к уменьшению прочности и росту вязкости, что связано, очевидно, с превышением объема включений SiO_2 по сравнению со свободным объемом в надмолекулярной структуре ПВХ, что приводит к росту неоднородности и дефектности.

Наблюдаемые изменения связаны, как и в случае модификации кремнеземом древесной муки, снижением концентрации кислотных центров на поверхности полимера (с 0,6 ммоль/г до 0,34 ммоль/г), что способствует усилению кислотно-основного взаимодействия на границе ПВХ-древесная мука. Снижение кислотных свойств центров ПВХ при модификации его кремнеземом подтверждено данными ИК-спектроскопии. В образцах модифицированного кремнеземом ПВХ наблюдается уменьшение интенсивности полос, характеризующих валентные колебания $\equiv\text{C}-\text{Cl}$ ($570-800 \text{ см}^{-1}$) и $=\text{C}=\text{O}$ ($1380, 1710 \text{ см}^{-1}$) групп, предопределяющих низкую стабильность макромолекул ПВХ.

Далее была изучена эффективность одновременной модификации кремнеземом ПВХ и ДМ. Для этого были использованы модифицированные ПВХ и древесная мука. Результаты испытаний представлены в табл.1.

Из представленных данных видно, что оптимальной концентрацией кремнезоля в ПВХ и древесной муке является, соответственно 0,7 м.ч. и 1,75 м.ч. (в

пересчете на сухой остаток). Основанием для выбора оптимальной концентрации является, в первую очередь, снижение вязкости расплавов, т.е. повышение ПТР.

Таблица 1
Зависимости прочности при растяжении, водопоглощения, ПТР и термостабильности ДПК от содержания кремнезоль в ПВХ и ДМ

Концентрация КЗ в ДМ, м.ч.	Концентрация КЗ в ПВХ, м.ч.		
	0,6	0,7	0,8
Прочность при растяжении, МПа			
1,65	33	38	36
1,75	37	40	38
1,85	34	37	36
Водопоглощение, масс.%			
1,65	3,9	4,1	4,1
1,75	4,2	4,1	3,9
1,85	4,2	4,2	3,7
ПТР, г/10 мин			
1,65	0,22	0,28	0,14
1,75	0,26	0,34	0,18
1,85	0,21	0,24	0,14
Термостабильность, мин.			
1,65	88	93	92
1,75	93	96	95
1,85	97	100	99

Рост прочностных показателей связан, очевидно, не только с изменением кислотно-основных характеристик ПВХ и ДМ, но и с возможным образованием химических связей между активными группами $\equiv\text{Si-OH}$ и $\equiv\text{Si-ONa}$, имеющимися на поверхности, как ПВХ, так и древесной муки (рис. 4).

Данные электронной микроскопии, совмещенной с элементным анализом образцов, показывают, что кремнезоль, находящийся на поверхности ПВХ и ДМ входит в состав «консолидированной» межфазной зоны. С увеличением содержания древесного наполнителя толщина межфазного слоя уменьшается, а от ее величины зависят все основные свойства, такие как прочность при растяжении, термостабильность и показатель текучести расплава.

На рис. 5 приведены сравнительные концентрационные зависимости свойств ПВХ-композиций, полученных по четырем вариантам приготовления ПВХ-смесей:

- 1- исходные немодифицированные ПВХ и ДМ;
- 2- исходный ПВХ и наномодифицированная древесная мука (1,75 м.ч. КЗ на 100 м.ч. ДМ);
- 3- наномодифицированный ПВХ (0,7 м.ч. КЗ на 100 м.ч. ПВХ) и исходная древесная мука;

4- наномодифицированные ПВХ (0,7 м.ч. КЗ на 100 м.ч. ПВХ) и древесная мука (1,75 м.ч. КЗ на 100 м.ч. ДМ).

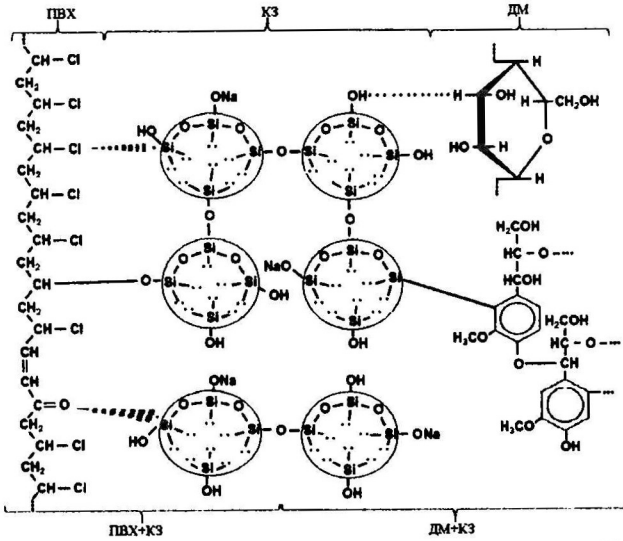


Рис. 4. Предполагаемый механизм образования связей в композите «ПВХ^{+КЗ} + ДМ^{+КЗ}»

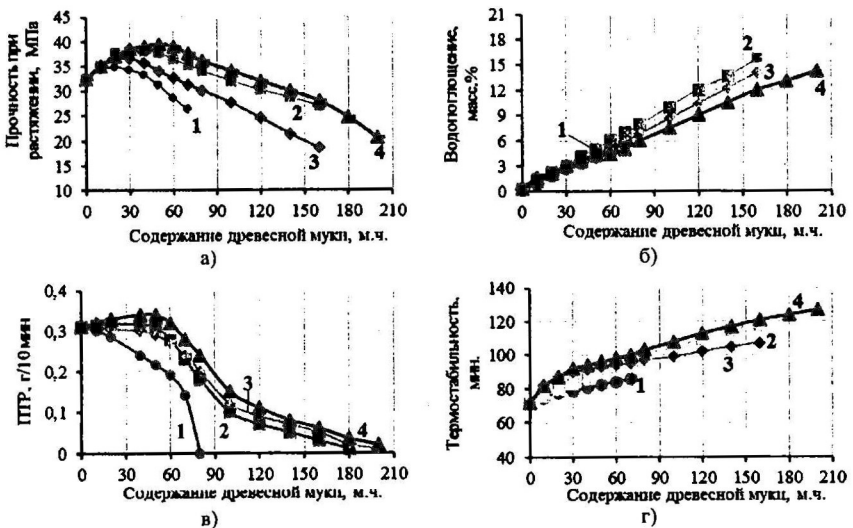


Рис. 5. Концентрационные зависимости прочности при растяжении (а), водопоглощения (б), ПТР (в) и термостабильности (г) ПВХ-образцов

Наиболее высоких результатов удается получить при одновременной модификации кремнезолом ПВХ и древесной муки, при этом максимальная степень наполнения ПВХ-композиции древесной мукой увеличивается до 200 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ (кривые 4, рис. 5):

$$\sigma_p(4) = 32.086 + 0.0883x - 0.0008x^2;$$

$$W(4) = 0.6163 + 0.0697x - 0.000004x^2;$$

$$i(4) = 0.318 - 0.0013x - 0.000003x^2;$$

$$\tau(4) = 74.358 + 0.3927x - 0.0007x^2.$$

Во всем концентрационном интервале древесной муки для рецептуры 4 наблюдаются наиболее высокие значения прочности, термостабильности и ПТР.

Древеснонаполненные ПВХ-составы рекомендуются, в основном, для создания профильно-погонажных изделий наружного применения: декинга, террасной доски, настилов, заборных и отделочных элементов конструкций. В связи с этим была оценена стойкость разработанных материалов в условиях искусственного старения по режимам согласно ГОСТ 30973-2002.

Образцы разработанных составов, рекомендуемых для внедрения, наряду с промышленными образцами ОАО «Каустик» выдержали 800 часов ускоренного старения.

По механической прочности разработанные композиты превосходят известные аналоги почти в 3 раза. С целью улучшения перерабатываемости композиция дополнительно модифицирована стабилизатором-смазкой – стеаратом кальция. При этом удалось достичь увеличения показателя текучести расплава в 12 раз для композиции, содержащей 100 м.ч. ДМ (с 0,15 до 1,8 г./10 мин) (рис. 6).

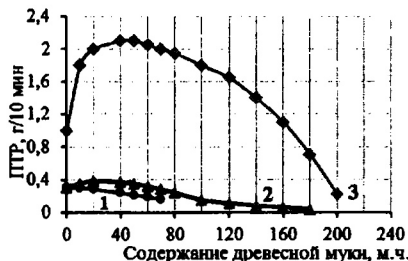


Рис. 6. Концентрационные зависимости ПТР ПВХ-образцов от содержания ДМ в рецептуре: «ПВХ + ДМ» (1), «ПВХ^{+К3} + ДМ^{+К3}» (2), «ПВХ^{+К3} + ДМ^{+К3} + 2 м.ч. StCa» (3)

Таким образом, разработана технология получения высоконаполненной (с содержанием ДМ до 68 масс. %) композиции на основе модифицированных наноразмерным кремнезолом поливинилхлорида и ДМ, рекомендованной для получения строительных изделий по экструзионной технологии.

По результатам введения нанодобавок различной природы разработаны технологические схемы производства профильно-погонажных изделий и древесно-наполненных композитов на основе ПВХ. Произведен расчет себестоимости 1 кг древесно-полимерного гранулята на основе модифицированных

кремнеземом ПВХ и древесной муки. С учетом всех статей расхода она составляет 55,5 руб., что соответствует среднему прейскуранту цен производимых в промышленном объеме ДПК на основе ПВХ.

По основным качественным показателям (механической прочности, водостойкости и поверхностной твердости и т.д.) предлагаемые к выпуску рецептуры превосходят промышленные аналоги. В табл. 2 представлены основные сравнительные данные исходного и разработанных наномодифицированных ПВХ-композиций в рецептурах профилльно-погонажных изделий. Таким образом, можно сделать вывод, что производство разработанных композитов строительного назначения целесообразно и эффективно.

Таблица 2
Основные показатели разработанных поливинилхлоридных нанокompозитов

Показатель	Разработанные составы, на 100 м.ч. ПВХ					
	без до- бавки	0,001 м.ч. сухих МУНТ	0,05 м.ч. ФСС	0,003 м.ч. КЗ	100 м.ч. древесной муки	
					без до- бавки	+ 2,45 м.ч. КЗ + 2 м.ч. SiCa
Прочность при рас- тяжении, МПа	36	41	44	40	28	32
Модуль упругости при растяжении, МПа	2981	3080	3324	2998	-	-
Водопоглощение, % за 24 часа	0,21	0,15	0,13	0,15	8,6	7,6
ПТР, г/10 мин при 190 ⁰ С	0,28	0,39	0,70	0,39	0,1	1,8
Термостабильность, мин. при 200 ⁰ С	64	180	164	150	100	160
Истираемость, мкм	113	64	84	73	77	70

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Установлена возможность разработки эффективных композиционных материалов строительного назначения на основе ПВХ с применением микродоз наноразмерных частиц, а именно, многослойных углеродных нанотрубок, функционализированного серой силикагеля и кремнезоля. Теоретически объяснены и экспериментально подтверждены различные механизмы стабилизации (физический или химический) наночастицами ПВХ, при этом положительные результаты достигаются при их введении в пределах от 0,001 до 0,05 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ.

2. Разработана технология модифицирования ПВХ сухими наноразмерными добавками, включающая высокоскоростное смешение в шаровой или плане-

тарной мельнице ПВХ и нанодобавки (МУНТ, ФСС) для достижения равномерного распределения модификатора на поверхности зерен полимера с получением высококонцентрированного премикса, который далее вводится в основную композицию.

3. Разработана технология модифицирования ПВХ жидкими наноразмерными добавками, включающая смешение ПВХ с кремнезолом или водными дисперсиями МУНТ для достижения равномерного распределения малых доз модификаторов на поверхности ПВХ и последующую сушку смеси до постоянной массы.

4. Определено, что при использовании в качестве наноразмерной добавки многослойных УНТ при концентрациях до 0,003 м.ч. в ПВХ-композициях наблюдается увеличение прочности ПВХ-композиций на 25%, термостабильности в 1,5 раза и показателя текучести расплава в 2 раза. Установлено, что увеличение термостабильности связано с сорбцией выделяющегося при деградации ПВХ хлористого водорода, а упрочнение и улучшение перерабатываемости обусловлено ориентационными и адсорбционными явлениями на границе раздела фаз.

5. Показано что введение функционализированного серой силикагеля в количестве 0,05 м.ч. увеличивает прочность на 20%, термостабильность на 30% и показатель текучести расплава в 2,3 раза. Возрастание прочности обусловлено процессами структурирования за счет образования межмолекулярных сульфидных мостиков. Стабилизация серосодержащими добавками ПВХ является также результатом образования сульфидных мостиков по местам дефектов макромолекул ПВХ, содержащих двойные связи, а также в результате донорно-акцепторного взаимодействия между атомами серы в силикагеле и атомами хлора и кислорода в дефектной кетохлораллильной группировке макромолекулы ПВХ.

6. Установлено, что эффективность кремнезоля в композиции обусловлена его высокой щелочностью, способной снизить кислотность ПВХ почти в 2 раза. Выявлено увеличение прочности ПВХ-композиций на 12%, текучести расплава на 33% и термостабильности в 2 раза при оптимальной концентрации кремнезоля 0,003 м.ч. в ПВХ. Доказано, что положительные эффекты обусловлены, как снижением концентрации кислотных центров в результате обработки ПВХ кремнезолом, так и структурирующим влиянием за счет взаимодействия донорно-акцепторного характера свободных d-орбиталей кремния и неподелённых электронных пар хлора и кислорода макромолекул полимера.

7. Разработана высоконаполненная (с содержанием наполнителя до 68 масс.%) композиция строительного назначения, на основе модифицированных наноразмерными кремнезолом ПВХ и древесной муки, обладающая значительно более высокими показателями и рекомендованная для получения строительных изделий по экструзионной технологии. Рост основных показателей связан с изменением кислотно-основных характеристик ПВХ и древесной муки и с воз-

можным образованием химических связей между активными группами $\equiv\text{Si-OH}$ и $\equiv\text{Si-ONa}$, имеющимися на поверхности, как ПВХ, так и древесной муки

8. Установлено значительное превосходство по эксплуатационным и технологическим характеристикам разработанных ПВХ-материалов строительного назначения по сравнению с промышленно выпускаемыми аналогами. Приведено технико-экономическое обоснование производства предлагаемых к производству композитов и оценена их долговечность.

Основное содержание диссертации опубликовано:

в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. *Ашрапов, А.Х.* Исследование поливинилхлоридных композиций с углеродными нанотрубками /А.Х. Ашрапов, Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов, В.Г. Хозин // Электронный журнал «Нанотехнологии в строительстве». – 2011. – №3. – С. 13-22;

2. *Ашрапов, А.Х.* Исследование влияния серосодержащих добавок на поливинилхлоридные композиции /А.Х. Ашрапов, А.М. Исламов, В.Х. Фахрутдинова, Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов, Р.Т. Ахметова, А.А. Юсупова //Вестник КТУ. – 2012. – Т.15.– №21. – С. 71-74;

3. *Ашрапов, А.Х.* Исследование механизма влияния кремнезоля на свойства поливинилхлоридных композиций /А.Х. Ашрапов, Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов, В.Х. Фахрутдинова //Известия КазГАСУ. – 2012.– №4 (22). – С. 257-262;

4. Бурнашев, А.И. Применение в рецептуре древесно-полимерного композита наномодифицированного поливинилхлорида / А.И. Бурнашев, А.Х. Ашрапов, Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов //Известия КазГАСУ. – 2013.– №2 (24). – С. 226-232.

5. Способ получения полимерной нанокомпозиции на основе поливинилхлорида: пат. 2487147 Рос. Федерация: МПК С08L 27/06, В82В3/00 / *А.Х. Ашрапов*, Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов, В.Г. Хозин; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Казанский государственный архитектурно-строительный университет." заявл. 31.10.2011; опубл. 10.07.2013.

в других изданиях:

6. *Ашрапов, А.Х.* Разработка эффективных способов введения наномодификаторов в ПВХ композиции /А.Х. Ашрапов, Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов, В.Г. Хозин // Материалы XV академических чтений РААСН, Казань: Изд-во КазГАСУ, 2010. – Т. 1. – С. 272-278.

7. *Ашрапов, А.Х.* Наномодифицирование поливинилхлоридных композиций строительного назначения /А.Х. Ашрапов, Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов //Сборник докладов всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Конструкционные наноматериалы». – М.: МИСиС – 2010. – С. 72-73.

8. *Ашрапов, А.Х.* Особенности модификации поливинилхлорида наночастицами различной природы / А.Х. Ашрапов, Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов //Сб. трудов X международной научно-практической конференции "Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности." – С.Пб. – 2010. – С 176-181.

9. *Ашрапов, А.Х.* Свойства поливинилхлоридных композиций модифицированных наночастицами различной природы / А.Х. Ашрапов //Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: Материалы VI Всероссий. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Пенза: ПГУАС. – 2011. – С. 17-21.

10. *Ашрапов, А.Х.,* Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Эффективные способы введения углеродных нанотрубок в поливинилхлоридные композиции /Сборник докладов третьей международной научно-технической конференция «Нанотехнологии и наноматериалы». – М.: МГОУ. – 2011. – С. 117-119.

11. Абдрахманова, Л.А. «Модификация поливинилхлорида углеродными нанотрубками» /Л.А. Абдрахманова, А.Х. Ашрапов, Р.К. Низамов, В.Г. Хозин //Материалы XIX Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», – Москва: ИФХЭ РАН. – 2012. – С. 3.

12. Абдрахманова, Л.А. Наномодифицированные древесно-полимерные поливинилхлоридные композиты / Л.А. Абдрахманова, А.И. Бурнашев, А.Х. Ашрапов, В.Х. Фахрутдинова, Р.К. Низамов, В.Г. Хозин //Тезисы докладов V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физико-химия процессов переработки полимеров». – Иваново. – 2013. – С.70.

Подписано к печати «07» ноября 2013 г. Формат 60х84/16 Печать RISO
Объем 1,0 п.л. Заказ № 489 Тираж 100 экз.

Отпечатано в полиграфическом секторе Издательства КГАСУ.
420043, Казань, ул. Зеленая, д.1.

