

0-790201

На правах рукописи

БУРНАШЕВ АЙРАТ ИЛЬДАРОВИЧ

**ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ
СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
НАНОМОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСНОЙ МУКИ**

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

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

Казань – 2011

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Низамов Рашит Курбангалиевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Пичугин Анатолий Петрович

доктор химических наук, профессор
Строганов Виктор Федорович

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

Защита состоится 21 ноября 2011 г. в 13.00 на заседании диссертационного совета Д 212.077.01 при Казанском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 420043, г.Казань, ул.Зеленая, д.1, в ауд. 3-203 (зал заседаний Ученого совета).

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

Автореферат разослан «19 октября» 2011 г.



Ученый секретарь
диссертационного совета

Абдрахманова Л.А.

Актуальность работы:

Древесно-полимерные композиты (ДПК) – это особый класс композиционных материалов с содержанием древесного наполнителя более 50 масс.%.

Традиционные ДПК на основе терморепактивных фенол- и карбамидоформальдегидных смол, древесных стружек и опилок (ДСП, ДВП и МДФ) отличаются невысокими физико-механическими характеристиками, низкой водо- и биостойкостью и повышенной токсичностью.

Производство ДПК на основе термопластов является на данный момент одним из наиболее перспективных для получения высококачественных экологически чистых материалов. Практически все используемые ДПК являются жесткими композитами и используются для замены древесины в домостроении, садовой архитектуре, изготовления оконных и дверных профилей и других профильно-погонажных изделий, подоконников и мебели. Мировой рынок ДПК находится в стадии роста, и ежегодное увеличение объемов производства за последние 7 лет составляет порядка 15%.

В мировой практике в качестве полимерных матриц обычно применяются три группы термопластичных полимеров: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) и поливинилхлорид (ПВХ). Композиты на основе ПВХ имеют ряд неоспоримых преимуществ: повышенные прочностные показатели, разнообразие возможностей переработки, негорючесть и уникальная способность ПВХ к модификации с целью получения широкой номенклатуры изделий. Однако по объемам применения ПЭ и ПП занимают до 90%, а небольшой процент применения ПВХ объясняется сложностью его переработки ввиду низкой стойкости к энергетическим воздействиям и высокой вязкости расплавов.

При создании высоконаполненных ДПК проводят модифицирование поверхности древесного наполнителя (в качестве которого, преобладающим образом, используется древесная мука марки 180) связующими агентами - веществами, обеспечивающими совместимость полимера и древесных частиц. Но все известные на сегодняшний день связующие агенты, эффективные в полиолефиновых матрицах, при попытке использования в ПВХ-композитах не дают положительного результата, приводя даже к снижению показателей.

Поэтому поиск эффективных модификаторов для древесной муки, способствующих увеличению степени наполнения ПВХ и улучшению физико-механических и технологических характеристик этих строительных композитов, является актуальной научной и прикладной задачей. В настоящее время популярна модификация полимеров нанодобавками, позволяющая создавать композиты нового поколения с улучшенными характеристиками при использовании микродоз модификаторов. Данные об использовании наномодификаторов в составе ПВХ-композитов с древесным наполнителем в литературе отсутствуют, хотя в силу высокой поверхностной энергии они могли бы быть эффективными связующими агентами.

Диссертационная работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г.

(ГК16.740.11.0026) на тему «Физико-химические основы наномодификации строительных материалов на базе линейных и сетчатых полимеров».

Цель работы - создание высоконаполненных ПВХ-композиций строительного назначения с использованием древесной муки, модифицированной эффективными наноразмерными связующими агентами.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Обосновать эффективность применения нанодобавок для модификации древесной муки с целью увеличения ее взаимодействия с ПВХ с учетом вещественного и химического состава, формы и дисперсности наночастиц. Предложить гипотезы о механизмах взаимодействия древесной муки с выбранными наномодификаторами.

2. Изучить влияние параметров древесной муки (размера и формы частиц, породы древесины и ее влажности) на свойства высоконаполненных ПВХ-композиций строительного назначения.

3. Разработать технологию модифицирования древесной муки малыми дозами связующих наноагентов.

4. Подобрать оптимальные концентрации связующих агентов-модификаторов, обеспечивающих высокие эксплуатационные и технологические показатели строительных ПВХ-материалов на основе модифицированной древесной муки. Установить максимальную степень наполнения ПВХ наномодифицированной древесной мукой.

5. Апробировать в производственных условиях разработанные оптимальные рецептуры с выпуском опытно-промышленных партий материалов и изделий строительного назначения на основе ПВХ.

Научная новизна работы:

Установлен эффект усиления высоконаполненных поливинилхлоридных ДПК при модификации древесной муки малыми дозами (до 0,35%) кремнезоля, обусловленный уменьшением концентрации кислотных центров на поверхности древесных частиц в результате их химического взаимодействия с кремнеземом и снижением капиллярной пористости наполнителя.

Установлена эффективность модификации древесной муки водными дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок, приводящей (при концентрации последних в древесной муке до 0,008%) к увеличению межфазного взаимодействия в ПВХ-композите в результате блокирования активных функциональных групп кислотного характера на поверхности частиц древесной муки.

Обнаружено повышение термостабильности (на 20-30 мин.) ПВХ-композиций при введении малых доз связующих агентов, причем в присутствии УНТ этот эффект в 4-5 раз выше, чем в случае с кремнеземом.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны технологические рекомендации по выбору древесной муки по показателям дисперсности, морфологии частиц, влажности и породы древесной муки для достижения наибольшего положительного эффекта в пластифицированных и жестких ПВХ-композициях строительного назначения.

2. Впервые разработаны высоконаполненные композиции на основе жесткого ПВХ и древесной муки, модифицированной кремнеземом или УНТ, со

степенью наполнения до 60 масс.% при повышении показателя текучести расплавов (ПТР) на 20-25%, прочности при растяжении на 15-25%, термостабильности на 10-20%.

3. Разработана технология модификации древесной муки наноразмерными связующими агентами, и предложены композиции для производства высоконаполненных ДПК строительного назначения.

Реализация работы. Осуществлен выпуск опытно-промышленной партии террасной доски на предприятии ООО «В+2» (п. Приволжский, Республика Марий Эл). Результаты работы используются в учебном процессе при подготовке студентов строительного факультета специальности в рамках дисциплин «Полимерные строительные материалы», «Полимерные нанокompозиты». Выполнены дипломные научно-исследовательские работы.

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

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на 59-63 Всероссийских научных конференциях НТК КГАСУ, 2006-2011; Третьих Воскресенских чтениях "Полимеры в строительстве", Казань, 2009; XV Академических Чтениях РААСН - Международной научно-технической конференции «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии», Казань, 2010; V Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов», Пенза, 2010; Всероссийском семинаре аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Конструкционные наноматериалы», Москва, 2010; III Международной конференции «Nano-technology for eco-friendly and durable construction», Каир, 2011; IV Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2011», Казань, 2011; XVIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», Йошкар-Ола, 2011.

Работа отмечена Дипломом VI конкурса «50 лучших инновационных идей для РТ» (2010) и Дипломом I степени Республиканского конкурса научных работ среди студентов и аспирантов на соискание премии имени Н.И. Лобачевского (2011).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 10 работ (в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 3 научные статьи). Поданы 2 заявки на патенты: «Древесно-полимерная композиция на основе жесткого поливинилхлорида» (№ 2010141513 от 08.10.2010) и «Способ получения древесно-полимерной композиции на основе жесткого поливинилхлорида» (№ 2011116744 от 27.04.2011).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав,

общих выводов, списка литературы из 120 наименований и приложений. Работа изложена на 159 страницах машинописного текста, включает 17 таблиц, 53 рисунка.

Первая глава содержит аналитический обзор по теме исследования, в которой рассмотрены преимущества строительных материалов и изделий на основе древесно-полимерных композитов по сравнению с аналогами на основе древесины. Проанализированы преимущества и недостатки использования полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида в качестве полимерных матриц. Рассмотрено влияние параметров древесного наполнителя на свойства получаемых материалов. Особое внимание уделено вопросу создания высоконаполненных композиций и выбору эффективных связующих агентов в ПВХ-композициях. Рассмотрены возможные механизмы улучшения адгезии между полимером и наполнителем, в том числе, с использованием нанотехнологий. Дано обоснование выбранного направления исследований, цели и задач, поставленных в работе.

Вторая глава содержит характеристику объектов и методов исследований. Для решения поставленных задач в работе использованы стандартные методы испытаний, для изучения процессов структурообразования в ДПК - методы ИК-спектроскопии, электронной и оптической микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и др. В качестве базовых рецептур выбраны мягкие (пластифицированные диоктилфталатом) и жесткие композиции на основе суспензионного ПВХ марки С7058М. В качестве стабилизаторов использованы стеарат кальция и комплексный стабилизатор Intestab.

Третья глава содержит экспериментально-теоретическую часть изучения влияния дисперсности и морфологии частиц, а также природы различных видов древесных наполнителей на свойства ПВХ-композиций. В ходе проведенных исследований выбран наиболее эффективный тип наполнителя – древесная мука. Подобраны оптимальные концентрации наноразмерных связующих агентов – кремнезоля и многослойных УНТ. Предложены гипотезы взаимодействия между компонентами в системе ПВХ - древесная мука - наноразмерный связующий агент.

В четвертой главе проведено исследование по определению максимальной степени наполнения ПВХ-композиций наномодифицированной древесной мукой в зависимости от ее основных параметров (породы древесины, ее влажности и дисперсности). Определены основные эксплуатационные показатели разработанных материалов и даны рекомендации по технологии их производства.

В пятой главе даны рекомендации по практическому применению высоконаполненных древесно-полимерных композиций строительного назначения. Представлены сравнительные характеристики рекомендуемых и промышленно выпускаемых материалов. Дано технико-экономическое обоснование производства профильно-погонажных изделий на основе разработанной рецептуры.

Приложение содержит тексты заявок на изобретение «Древесно-полимерная композиция на основе жесткого поливинилхлорида» и «Способ получения древесно-полимерной композиции на основе жесткого поливинил-

хлорида», акт опытно-промышленного выпуска профиля террасной доски на основе рекомендованной композиции.

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору Низамову Р.К., профессору Абдрахмановой Л.А., заведующему кафедрой ТСМИК профессору Хозину В.Г., доцентам Колесниковой И.В. и Фахрутдиновой В.Х. за консультативную помощь при выполнении работы. Автор также выражает признательность сотрудникам кафедры ТСМИК КазГАСУ, КГТУ им. А.Н. Туполева и ИОФХ АН РТ, оказавшим помощь при выполнении экспериментальных исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В современных ДПК на основе термопластов содержание древесного наполнителя по массе составляет от 50 до 80%, и такие материалы называют супернаполненными полимерами. Анализ экспериментальных и теоретических исследований показал, что при создании ДПК необходима достаточно высокая интенсивность взаимодействия частиц древесного наполнителя с полимером. Для образования прочных связей на границе раздела «полимерная матрица – древесный наполнитель» в состав композиций вводятся связующие агенты на стадии переработки, или используется предварительная модификация древесных частиц для изменения природы их поверхности.

Так как ПВХ и древесная мука – полярные полимеры, проявляющие кислотные свойства, нами предполагалось, что снижение кислотности поверхности древесной муки путем обработки его наномодификаторами окажет положительное действие на усиление взаимодействия на границе ПВХ - древесный наполнитель. Этому утверждению предшествовал анализ возможных путей снижения кислотного характера поверхности древесной муки, и на основании полученной информации были выдвинуты рабочие гипотезы о влиянии на комплекс технологических и эксплуатационных свойств поливинилхлоридных ДПК кремнезоля и водной дисперсии УНТ.

Влияние древесной муки на свойства ПВХ-композиций

Систематизация данных по влиянию параметров древесной муки на свойства композиций на основе термопластичных полимеров показывает, что они в значительной степени зависят от породы древесины, ее макро- и микроструктуры, формы и размера частиц и их влажности.

Однако в литературе представлены противоречивые данные по влиянию вышеуказанных параметров древесной муки на возможность высокой степени наполнения и эффективного применения, в частности, в строительстве. Подобные исследования касаются, в основном, ДПК на основе ПЭ и ПП, поэтому такие исследования для ПВХ составили первый этап работы.

Первоначально была оценена возможная максимальная степень наполнения жестких ПВХ-композиций исходной древесной мукой при сохранении их эксплуатационных свойств. Использовалась древесная мука на основе хвойной

(сосновая) и лиственной (березовая) пород с равновесной влажностью: 5% для хвойной и 7,7% для лиственной при хранении в закрытом отапливаемом помещении ($20 \pm 1^\circ\text{C}$). За абсолютно сухую древесную муку принималась мука после длительной сушки (10 ч.) при $103 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Испытания проводились на пленочных образцах ПВХ-композиций по следующим эксплуатационно-техническим и технологическим показателям: прочность при растяжении, водопоглощение, показатель текучести расплавов (ПТР) и термостабильность (рис.1).

Наиболее эффективной по комплексу показателей ПВХ-композиции оказалась древесная мука хвойной породы, что связано с характером ее микроструктуры, отличающейся правильностью строения по сравнению с древесиной лиственных пород. ПТР при наполнении абсолютно сухой хвойной древесной мукой падает (т.е. вязкость возрастает) более чем в 2 раза, а в случае лиственных пород – более чем в 3 раза. Результаты экспериментов по получению ПВХ-композиций и их испытаний позволяют говорить о максимальной эффективной степени наполнения древесной мукой ПВХ всего до 40-50 масс.ч. (т.е. 26-30 масс.%).

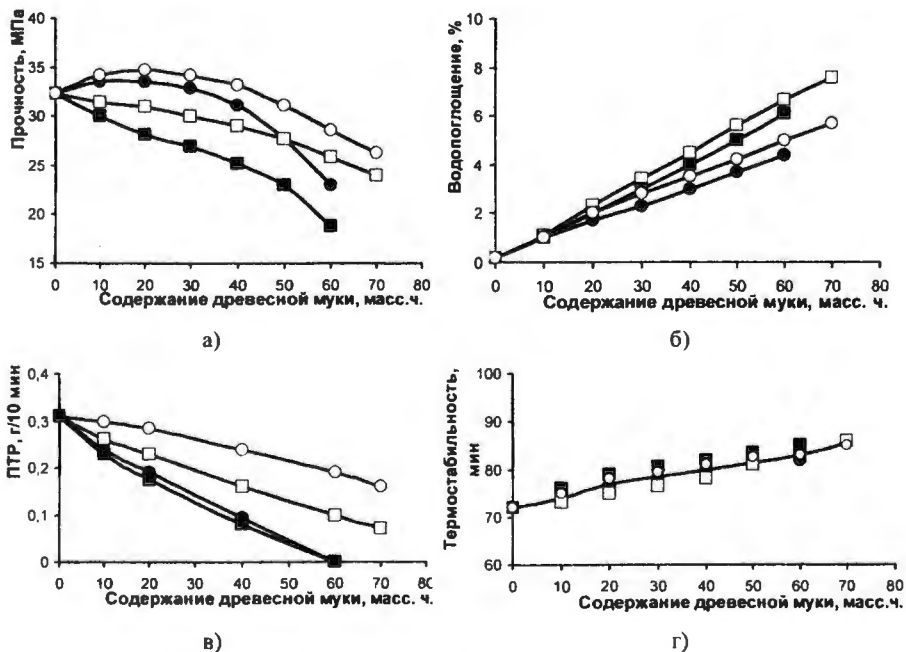


Рис.1. Зависимости прочности при растяжении (а), водопоглощения (б), ПТР (в) и термостабильности (г) жестких ПВХ-образцов от содержания древесной муки: хвойной абсолютно сухой (○) и влажной (●), лиственной абсолютно сухой (□) и влажной (■)

Облегчить переработку ПВХ позволяет пластификация композиции. Поэтому было изучено влияние ДОФ на свойства ДПК с учетом:

1) дисперсности – применялась древесная мука марок 180, 560, Т, характеризующихся средним размером частиц: для марки 180 – 100 мкм, 560 – 550 мкм, Т – 130 мкм;

2) химической природы – среди других использовался отход мебельного производства в виде древесной муки с размером частиц 110 мкм, содержащей до 3% азотсодержащих соединений, которые могут оказывать термостабилизирующее действие при переработке;

3) морфологии частиц – наряду с высокодисперсной древесной мукой использовалась волокнистая эковата с соотношением диаметра к длине волокна от 1:50 до 1:100, способная проявить армирующее действие в композиции.

В результате проведенных исследований было установлено:

- с точки зрения влияния параметров органического наполнителя (дисперсности, химической природы и морфологии частиц) на комплекс свойств ПВХ-композиций наиболее эффективной оказалась древесная мука марки 180;

- все использованные органические наполнители оказывают значительный термостабилизирующий эффект при введении в ПВХ-композицию;

- использование ДОФ при высоком наполнении (до 100 масс.ч. наполнителя на 100 масс.ч. ПВХ) приводит к снижению вязкости расплавов (до 10 раз по сравнению с непластифицированной композицией), однако прочностные показатели полученных композитов (всего 10-12 МПа) являются недостаточными для создания высокоэффективных ДПК.

В отличие от пластификаторов, в большей степени взаимодействующих с ПВХ и не проявляющих усиливающего действия на границе раздела, использованные модификаторы являются «истинными» связующими агентами в наполненной ПВХ-композиции. В этом случае для увеличения межфазного взаимодействия реализуется донорно-акцепторное взаимодействие, осуществляемое путем электронно-протонного обмена между активными группами ПВХ и модифицированной древесной муки согласно кислотно-основной теории Льюиса. Введение в древесную муку кремнезоля и УНТ способствует блокированию кислотных центров на поверхности частиц древесной муки и усилению межфазного взаимодействия в системе «полимер-наполнитель», в результате чего возрастает степень наполнения без ущерба эксплуатационным показателям.

Кремнезоль (ОАО «КазХимНИИ») – 30%-ый коллоидный раствор, представляющий собой высокодисперсную систему с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой, размеры частиц которой находятся в интервале 1–100 нм и имеют большую площадь поверхности. Кремнезоль (КЗ) стабилизируют щелочью и имеет $pH=10,3$, плотность 1200 кг/м^3 и вязкость 20 сСт.

Многослойные УНТ (в виде устойчивых 0,05% водных дисперсий) типа «свиток» Graphistrength™ фирмы Argema, имеющие 10-15 слоев с внешним диаметром до 15 нм, со средней плотностью до 150 кг/м^3 , удельной поверхностью $119,33 \text{ м}^2/\text{г}$, модулем Юнга ~ 0,8 ГПа, коэффициентом Пуассона ~ 0,33 и модулем сдвига ~ 0,45 ГПа.

Технология модифицирования древесной муки связующими агентами

заклучалась в следующем: древесная мука совмещалась в течение 5-7 минут в лабораторном смесителе (500-700 об/мин) с разбавленным кремнезолом или дисперсией УНТ. После сушки при температуре $103 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 10-12 часов до постоянной массы модифицированная древесная мука использовалась для наполнения ПВХ-композиций либо в абсолютно сухом состоянии, либо с равновесной влажностью, равной для хвойной (сосновой) древесной муки - $2,5 \pm 0,2\%$ и для лиственной (березовой) - $3,6 \pm 0,2\%$.

Влияние наномодифицированной древесной муки на свойства ПВХ-композиций

Для достижения максимального положительного эффекта при наполнении ПВХ-композиций были определены оптимальные концентрации наномодификаторов КЗ или УНТ в древесной муке. Концентрационные зависимости механических свойств модифицированных ПВХ-образцов представлены на рис. 2.

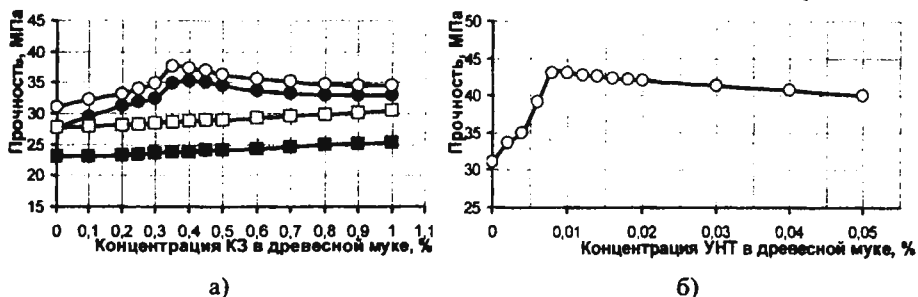


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении жестких ПВХ-образцов от концентрации КЗ (а) или УНТ (б) в древесной муке: хвойной абсолютно сухой (○) и влажной (●), лиственной абсолютно сухой (□) и влажной (■)

Кривые имеют экстремальный характер. В случае использования КЗ максимум достигается при 0,35%, а при использовании УНТ – при 0,008 масс.%.

Рост прочностных показателей обусловлен, очевидно, снижением концентрации кислотных центров на поверхности органического наполнителя (табл. 1), что способствует усилению кислотно-основного взаимодействия между частями древесной муки и ПВХ.

В случае использования кремнезоля в основе его модифицирующего действия лежит естественный процесс

Концентрация кислотных центров поверхности древесной муки

Таблица 1

Древесная мука	Концентрация кислотных центров, ммоль/г
Хвойная исходная	0,125
Модифицированная 0,35% КЗ	0,071
2% КЗ	0,069
0,008% УНТ	0,094
Лиственная исходная	0,16
Модифицированная 0,35% КЗ	0,11
2% КЗ	0,103

обработки древесной муки высокощелочным агентом. При использовании же УНТ известен факт образования ими на поверхности органических волокон барьерного защитного покрытия, который в данном случае может привести к блокированию активных кислотных групп древесной муки и уменьшению, тем самым, ее кислотности.

Механизм изменения кислотных центров древесной муки при модификации подтвержден данными ИК-спектроскопии (рис.3).

В случае использования УНТ увеличение интенсивности полосы в области $718-721\text{ см}^{-1}$, обусловленной колебаниями связи $(\text{CH}_2)_n$ ($n \geq 4$), объясняется повышением количества метиленовых групп, которые обладают меньшей активностью и кислотностью по сравнению с эфирными.

О снижении концентрации кислотных центров при модификации древесной муки кремнезолом говорят следующие данные ИКС: наблюдается перекрытие связью Si-O при 1110 см^{-1} полос поглощения в области $1200-1000\text{ см}^{-1}$, соотносимых с C-O - связью в эфирах, и появление аналитической полосы, обусловленной колебаниями связи Si-C в области 800 см^{-1} .

Одновременно с этим наблюдается снижение ароматичности, оцененной по п.п.

1600 см^{-1} , соответствующей колебаниям ароматической C=C-связи. Понимая под ароматичностью величину реакционной способности циклических структур с системой сопряженных связей, можно предположить, что велика вероятность образования связи между кремнием и углеродом на бензольных кольцах гemicеллюлозы или лигнина, входящих в состав древесной муки, с замещением кислого водорода, что способствует снижению кислотных свойств древесной муки. Образование возможной химической связи на примере кремнезола и лигнина представлено на рис.4.

Возможность функционализации поверхности древесной муки КЗ или УНТ обусловлена, прежде всего, их высокой смачивающей способностью, что следует из сравнения показателей энтальпии смачивания наномодификаторами древесной муки разных пород (табл.2).

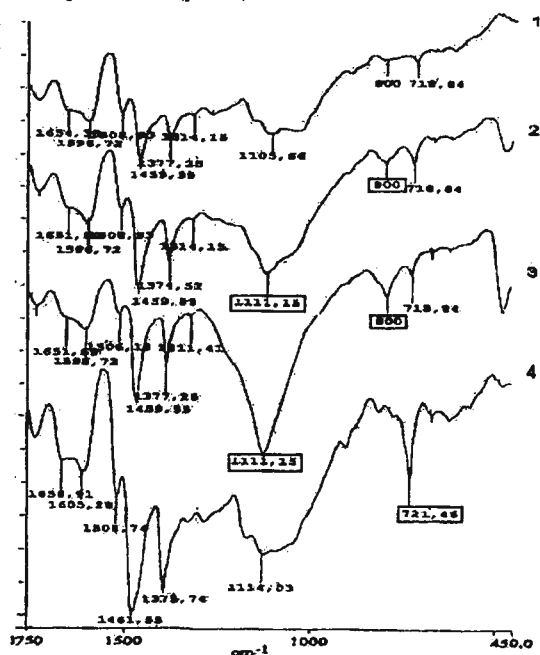


Рис.3. ИК-спектры древесной муки хвойной исходной (1), модифицированной 0,35% КЗ (2), 2% КЗ (3) и 0,008% УНТ (4)

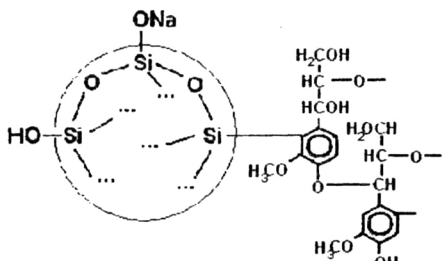


Рис.4. Образование возможной химической связи между КЗ и лигнином

Энтальпия смачивания древесной муки наномодификаторами
Таблица 2

Древесная мука	Модификатор	Энтальпия смачивания, Дж/г
Хвойная	КЗ 0,35% УНТ 0,008%	-18,7±1,7 -13,8±1,9
Лиственная	КЗ 0,35% УНТ 0,008%	-10,5±3,1 -9,1

Представленные данные подтверждают также и большую эффективность использования древесной муки на основе хвойных пород древесины, т.к. энтальпия смачивания ($-\Delta H$) КЗ или УНТ в этом случае до 2 раз выше, что, очевидно, объясняется большим содержанием в них лигнина (28-30%) по сравнению с древесной мукой лиственных пород (19-23%).

Для ПВХ-композиций, наполненных модифицированной 0,35% КЗ древесной мукой и характеризующихся высокими прочностными показателями, наблюдается сравнительно более «омоноличенная» структура по сравнению с исходной мукой, что следует из анализа электронно-микроскопических данных (рис.5). Элемент кремний обнаружен в образцах при степени наполнения 100 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ не только на поверхности древесной муки, но и в межфазных слоях «древесная мука-ПВХ».

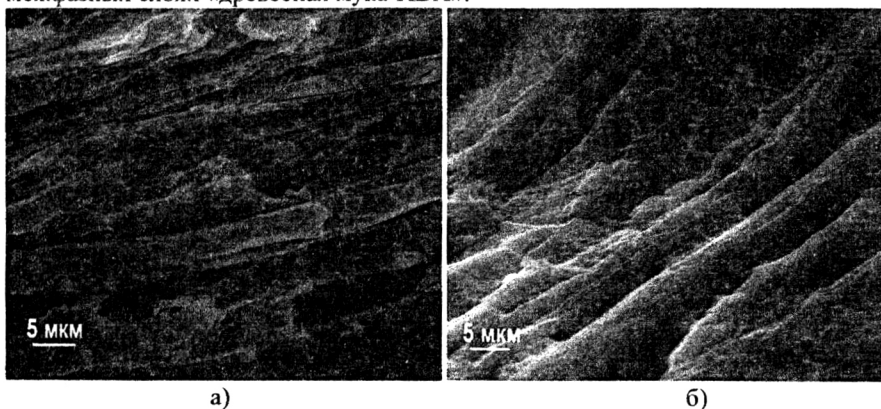


Рис.5. Микрофотографии композита на основе ПВХ и хвойной древесной муки: исходной (а) и модифицированной 0,35% КЗ (б)

Так как формирование структуры композита происходит уже на стадии переработки, информацию о механизме упрочнения могут дополнить данные по изменению текучести расплавов ПВХ-композиций (рис.6).

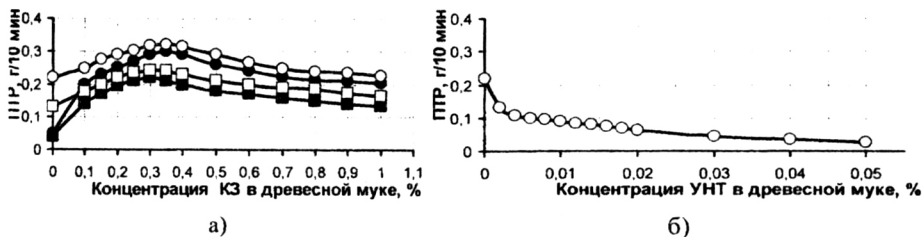


Рис.6. Зависимость ПТР жестких ПВХ-образцов от концентрации КЗ (а) или УНТ (б) в древесной муке: хвойной абсолютно сухой (○) и влажной (●), лиственной абсолютно сухой (□) и влажной (■)

Значительное уменьшение вязкости ПВХ-композиций, наполненных древесной мукой, модифицированной 0,35% кремнезолом, связано, очевидно, с возникновением стеклоподобной пленки на пористой поверхности древесных частиц (рис.7), в результате чего снижается капиллярность волокнистой структуры наполнителя. При этом облегчается перерабатываемость за счет снижения сорбции полимера древесной мукой, улучшения пристеночного скольжения и уменьшения трениевого сопротивления.

А для образцов, модифицированных УНТ, наблюдается увеличение вязкости, что связано, скорее всего, со снижением подвижности структурно-кинетических единиц течения в результате ориентирующего эффекта нанотрубок. Однако высокая вязкость расплавов компенсируется при этом значительным повышением термостабильности (рис.8б).

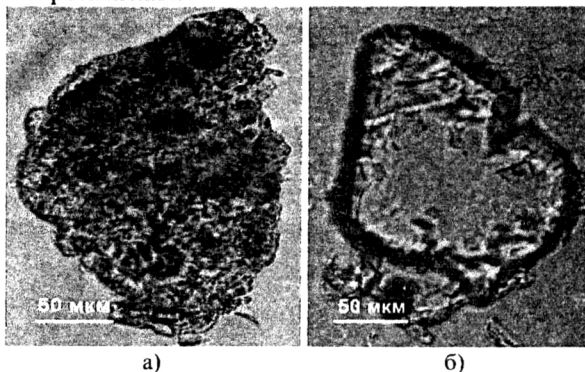
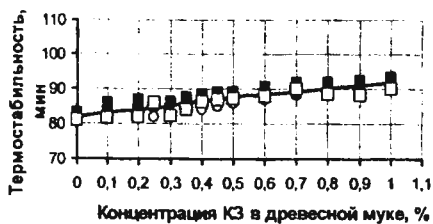
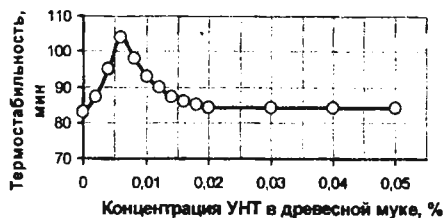


Рис.7. Микрофотографии частиц хвойной древесной муки: исходной (а) и модифицированной 0,35% КЗ (б)

Такой рост термостабильности, превышающий в 4-5 раз эффект при использовании КЗ, обусловлен несколькими причинами. Во-первых, значительной удельной поверхностью УНТ и образованием ими внутри материала значительного количества полостей, доступных для газов, что доказано рядом авторов экспериментально и с использованием расчетных методов. Во-вторых, их барьерными свойствами (нанотрубки в композите препятствуют переносу продуктов деструкции полимера в объеме материала). В-третьих, возможным химическим взаимодействием УНТ с макрорадикалами, образующимися в процессе разложения полимера с формированием стабильных радикалов.



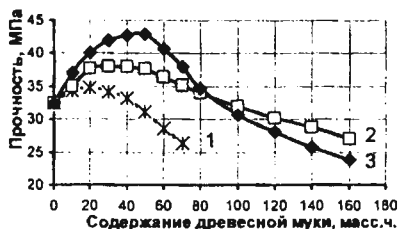
а)



б)

Рис. 8. Зависимость термостабильности жестких ПВХ-образцов от концентрации КЗ (а) или УНТ (б) в древесной муке: хвойной абсолютно сухой (○) и влажной (●), лиственной абсолютно сухой (□) и влажной (■)

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что оптимальной концентрацией КЗ в древесной муке является 0,35%, а для УНТ – 0,008%. Наиболее высокие показатели имеют образцы на основе хвойной древесной муки в абсолютно сухом состоянии. Оптимальные концентрации наномодификаторов позволяют достичь высоких показателей свойств ПВХ-композиций при степени наполнения до 60 масс.%. (рис.9).

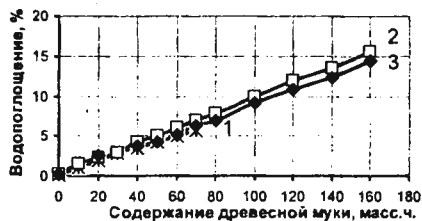


а)

$$\sigma_p(1) = 32,7675 + 0,1561X - 0,0036X^2$$

$$\sigma_p(2) = 32,1002 + 0,062X - 0,000076X^2$$

$$\sigma_p(3) = 32,7414 + 0,51185X - 0,0082X^2 + 0,00003X^3$$



б)

$$W(1) = 0,325 + 0,078X$$

$$W(2) = 0,3385 + 0,0956X$$

$$W(3) = 0,310991 + 0,087113X$$

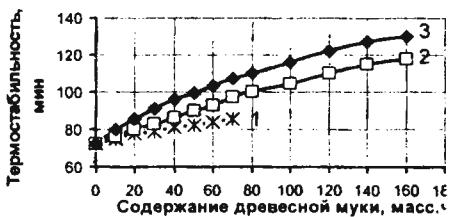


в)

$$i(1) = 0,320462 - 0,00217X$$

$$i(2) = 0,31346 + 0,00103X - 0,000031X^2$$

$$i(3) = 0,312286 - 0,00509X + 0,0000213X^2$$



г)

$$\tau(1) = 72,37917 + 0,257679X - 0,90101X^2$$

$$\tau(2) = 71,91416 + 0,398909X - 0,00068X^2$$

$$\tau(3) = 73,96661 + 0,57492X - 0,00142X^2$$

Рис.9. Зависимости прочности при растяжении (а), водопоглощения (б), ПТР (в) и термостабильности (г) жестких ПВХ-образцов от содержания хвойной древесной муки (X): исходной (1), модифицированной 0,35% КЗ (2) и 0,008% УНТ (3)

Горючесть полимерных материалов – один из важнейших эксплуатационных показателей, определяющий область их применения. Было исследовано время самостоятельного горения ПВХ-образцов в соответствии с ГОСТ 12.1.



Рис. 10. Зависимость времени самостоятельного горения жестких ПВХ-образцов от содержания древесной муки: исходной (1), модифицированной 0,35% КЗ (2) и 0,008% УНТ (3)

044-84 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура изделий и методы их определений» (рис.10). При использовании модификаторов удается снизить этот показатель. Для кремнезоля положительный эффект можно объяснить его неорганической природой и образованием на поверхности частиц древесной муки силикатной пленки, а для УНТ – барьерными свойствами данного модификатора и известным

положительным влиянием их на снижение горючести полимерных композитов.

Таким образом, показана эффективность применения связующих агентов с оптимальными концентрациями 0,35% для кремнезоля и 0,008% для УНТ в древесной муке. В основе увеличения степени наполнения при использовании КЗ лежит снижение кислотных свойств древесной муки в результате химического взаимодействия гемицеллюлозы и лигнина с кремнезолью с образованием связей Si-C и замещением кислого водорода, а при использовании УНТ – «упрочняющий» эффект и блокирование активных кислотных функциональных групп наполнителя.

Разработана технология модификации древесной муки наноразмерными связующими агентами, позволяющая получать высоконаполненные ПВХ-композиции с содержанием наполнителя до 60 масс.%. Использование 0,35% кремнезоля в качестве модификатора древесной муки позволяет повысить прочность ПВХ-композиций на 15%, ПТР – на 20-25%, термостабильность – на 10%. При использовании 0,008% УНТ наблюдается увеличение прочности на 25% и термостабильности на 20%.

Практические рекомендации применения разработанных композиций

Для практического применения по комплексу технологических и эксплуатационных свойств наиболее эффективным связующим агентом является кремнезоль. Для полученных высоконаполненных композиций на основе ПВХ и модифицированной 0,35% КЗ древесной муки были определены некоторые важные эксплуатационные показатели: модуль деформации при растяжении, истираемость и микротвердость (табл.3).

Технологическая схема производства профильно-погонажных ДПК на основе жесткого ПВХ и модифицированной 0,35% кремнезолью древесной муки представлена в виде следующей блок-схемы (рис.11).

Сравнительные эксплуатационные показатели ПВХ-композитов на основе исходной и модифицированной 0,35% кремнеземом древесной муки

Таблица 3

Показатель	Древесная мука, на 100 масс.ч. ПВХ		
	Исходная, 50 масс.ч.	Мод. 0,35% КЗ	
		50 масс.ч.	100 масс.ч.
Прочность при растяжении, МПа	31	38	32
Модуль деформации при растяжении, МПа	700	1000	1300
ППР, г/10 мин	0,22	0,32	0,1
Термостабильность, мин	82	86	105
Истираемость, мкм	75	61	74
Микротвердость по Виккерсу, кгс/мм ²	12,6	17,5	15,7

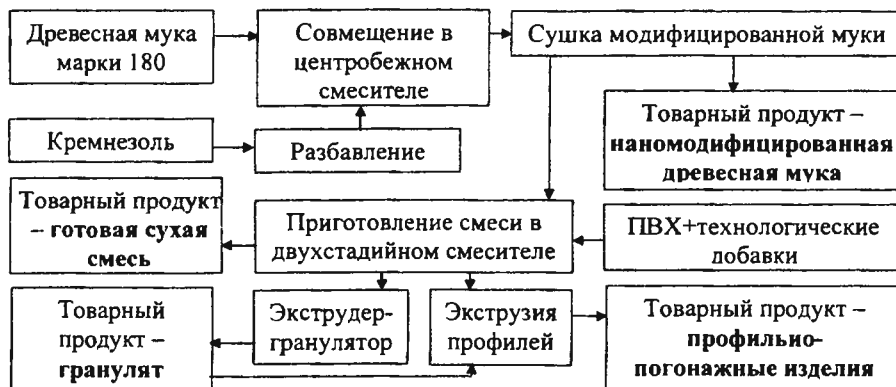


Рис.11. Блок-схема производства древесно-полимерных композитов

Согласно разработанной технологии возможно производство четырех видов товарного продукта: наномодифицированной древесной муки, готовой ПВХ-смеси, гранулята и профильно-погонажных изделий.

Расчет себестоимости 1000 п.м. профильно-погонажных изделий (террасной доски) приведен в табл.4.

Калькуляция себестоимости 1000 п.м. профильно-погонажных изделий

Таблица 4

Основные сырьевые компоненты	Ед. изм.	Цена за т/руб	Кол-во с учетом потерь	Итого, р.
ПВХ (47%)	т	45 000	1,452	65 340
Модифицированная 0,35% КЗ древесная мука (47%)	т	15 400	1,452	22 360
Термостабилизатор Interstab (2,5%)	т	97 000	0,075	7 275
Модификатор ударной прочности FM-22 (3,5 %)	т	48 000	0,108	5 185
ИТОГО	р			100 160

Проведенный обзор представленных в открытом доступе преискурантов цен производимых в промышленном объеме ДПК на основе ПЭ, ПП и ПВХ показывает, что средняя цена изделий с аналогичными геометрическими размерами колеблется в пределах 180-720 р/п.м.

По сравнению с промышленно выпускаемыми аналогами, разработка КГАСУ имеет более высокие показатели по прочности (выше в 2 раза), модулю деформации при растяжении (выше в 4 раза), термостабильности (выше в 1,6 раза) и более низкие значения водопоглощения и истираемости (ниже до 2 раз).

Была оценена возможность применения кремнезоля или УНТ в рецептуре ДПК на основе частично пластифицированного ПВХ на предприятии ООО «В+2» (п.Приволжский, Республика Марий Эл). В результате проведенных исследований было установлено, что оптимальным является применение для модификации наполнителя 0,7 масс.% кремнезоля, при этом прочностные показатели остаются практически на уровне исходной композиции, а ПТР, термостабильность и теплостойкость по Вика возрастают в 1,2-1,5 раза.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. С целью разработки эффективных высоконаполненных поливинилхлоридных ДПК обоснован выбор наноразмерных модификаторов древесной муки, выполняющих роль связующих агентов между наполнителем и полимером. Теоретически объяснено и экспериментально подтверждено увеличение адгезии за счет кислотно-щелочного межфазного взаимодействия, при этом механизм усиления композиции реализуется при микродозах наноразмерных связующих агентов.

2. Установлено, что эффективность кремнезоля обусловлена его высокой щелочностью, способной снизить кислотность наполнителя почти в 2 раза и, тем самым, увеличить взаимодействие на границе ПВХ - древесная мука с образованием монолитной структуры композита. Это приводит к увеличению прочности поливинилхлоридных ДПК на 15%, ПТР на 20-25% и термостабильности на 10% при оптимальной концентрации кремнезоля 0,35% в древесной муке. Доказано, что положительные эффекты обусловлены снижением концентрации кислотных центров в результате химического взаимодействия древесной муки с кремнеземом (образованием связей Si-C с замещением кислого водорода, наличием высокощелочной связи Si-O и снижением ароматичности) и образованием силикатной пленки, блокирующей органические кислоты и способствующей снижению пористости наполнителя.

3. Определено, что использование в качестве модифицирующего агента многослойных УНТ в виде устойчивых дисперсий в воде при концентрации 0,008% в древесной муке показало увеличение прочности ПВХ-композиций на 25% и термостабильности на 20%. Снижение кислотности древесной муки при обработке УНТ обусловлено блокированием активных кислотных функциональных групп на поверхности частиц древесной муки, а также упрочняющим и ориентирующим влиянием УНТ на границе полимер-наполнитель.

4. Разработана технология модифицирования древесной муки наноразмер-

ными связующими агентами-модификаторами, включающая обработку древесной муки водными дисперсиями кремнезоля или УНТ для достижения равномерного распределения малых доз модификаторов на поверхности древесного наполнителя в силу их высокой смачивающей способности и последующую сушку до постоянной массы.

5. Впервые разработана высоконаполненная (с содержанием наполнителя до 60 масс.%) композиция на основе жесткого ПВХ и древесной муки, модифицированной наноразмерными кремнезолом или УНТ, рекомендованная для получения строительных изделий по экструзионной технологии. При этом значительно улучшаются прочность при растяжении, термостабильность, ПТР (в случае применения кремнезоля) и огнестойкость.

6. Установлен характер влияния параметров органического наполнителя (дисперсности и морфологии частиц, породы и влажности древесины) на свойства высоконаполненных поливинилхлоридных ДПК. Установлено, что в пластифицированных и жестких ПВХ-композициях наиболее высокие показатели имеют материалы на основе хвойной древесной муки марки 180 в абсолютно сухом состоянии, как в исходном, так и модифицированном связующими агентами виде.

7. Установлено значительное превосходство по эксплуатационным и технологическим характеристикам разработанных ПВХ-материалов строительного назначения по сравнению с промышленно выпускаемыми аналогами. Выпущена опытно-промышленная партия террасной доски. Предложена технологическая схема производства профильно-погонажных изделий на основе разработанной рецептуры. Приведено технико-экономическое обоснование производства предлагаемых к производству композитов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. *Бурнашев, А.И.* Древесно-полимерные композиции на основе поливинилхлорида /А.И.Бурнашев //Сб. науч. тр. КазГАСУ. – Казань: КазГАСУ. – 2009. – С.46-51.
2. *Бурнашев, А.И.* Композиты строительного назначения на основе пластифицированного поливинилхлорида и дисперсных древесных наполнителей /А.И. Бурнашев, Р.К. Низамов, Л.А. Абдрахманова, И.В. Колесникова //РААСН Вестник отделения строительных наук. – 2010. – Вып. 14. – Т.2. – С.8-16.
3. *Бурнашев, А.И.* Композиты строительного назначения на основе поливинилхлорида и дисперсных древесных наполнителей /А.И. Бурнашев, Р.К. Низамов, Л.А. Абдрахманова, И.В. Колесникова //Материалы XV академических чтений РААСН, Казань: Изд-во КазГАСУ, 2010. – Т. 1. – С. 491-494.
4. *Бурнашев, А.И.* Модифицированная древесная мука как эффективный наполнитель жестких поливинилхлоридных композиций /А.И. Бурнашев //Теория и практика повышения эффективности строительных материа-

- лов: *Материалы V Всеросс. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых*, Пенза: ПГУАС. – 2010. – С.39-43.
5. Колесникова, И.В. Получение высоконаполненных древесно-полимерных композитов на основе ПВХ /И.В. Колесникова, А.И. Бурнашев, Р.К. Низамов, Л.А. Абдрахманова //Известия вузов. Строительство. – 2010. – №10-11. – С. 32-37.
 6. Бурнашев, А.И. Влияние породы и влажности древесной муки на свойства наномодифицированных поливинилхлоридных древесно-полимерных композитов /А.И. Бурнашев, Л.А. Абдрахманова, И.В. Колесникова, Р.К. Низамов, В.Г. Хозин //Известия КазГАСУ. – 2011. – №1 (15) . – С.147-151.
 7. Abdrahmanova, L.A. Nanomodified wood-polymer composites on the basis of polyvinylchloride /L.A. Abdrahmanova, A.I. Burnashev, R.K. Nizamov, V.G. Khozin //The III International Conference NTC-2011 «Nano-technology for eco-friendly and durable construction, Cairo, 17-18 April, 2011 – P.23-27.
 8. Бурнашев, А.И. Эффективность неорганических олигомеров как связующих агентов в древесно-полимерных композитах на основе поливинилхлорида /А.И. Бурнашев, Л.А. Абдрахманова, В.Х. Фахрутдинова, Р.К. Низамов, В.Г. Хозин //Материалы IV межд. конф. «Олигомеры-2011», Казань, 2011 – Т.2. – С.167.
 9. Бурнашев, А.И. Наномодифицированная древесная мука – эффективный наполнитель поливинилхлоридных композиций /А.И. Бурнашев, Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов, В.Г.Хозин, И.В. Колесникова, Ф.Х. Фахрутдинова //Строительные материалы. –2011. –№9. –С.72-74.
 10. Бурнашев, А.И. Фазовая структура наномодифицированных древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида /А.И. Бурнашев, Р.З. Азанов, Л.А. Абдрахманова, И.В. Колесникова, Р.К. Низамов, В.Г. Хозин //Сб. тезисов VIII Всеросс. конф. «Структура и динамика молекулярных систем», Йошкар-Ола : КФУ. – 2011. – С.21.



Подписано к печати « 18 » 10 2011 г. Формат 60x84/16 Печать RISO

Объем 1 п.л. Заказ № 467 Тираж 100 экз.

ПМО КГАСУ

420043, Казань, ул. Зеленая, д.1