

# НАНОМОДИФІКАТОРИ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЛІНІЙНИХ ТА СІТЧАСТИХ ПОЛІМЕРІВ

Вінницький національний технічний університет

## Анотація

*У статті описано можливі типи наномодифікаторів для будівельних матеріалів на основі лінійних та сітчастих полімерів.*

**Ключові слова:** полімерний наноккомпозит, полівінілхлорид, реакціноподібні смоли, наномодифікація.

## Abstract

*The article describes the possible types of nanomodifiers for building materials based on linear and network polymers.*

**Keywords:** polymer nanocomposite, polyvinyl chloride, reactive resins, nanomodification.

## Вступ

У сучасному будівництві поряд з бетоном, деревиною, керамікою, природним каменем, металами широке застосування знаходять різні полімерні матеріали. Починаючи з 1960-х років, об'єми виробництва пластичних мас, синтетичних смол, еластомерів та їх застосування у будівництві неухильно зростають. В даний час, коли надається велике значення різноманітності архітектурних форм, оздобленню та дизайну будівель та споруд, пред'являються підвищені вимоги до їх тепло- та гідроізоляції, зростає попит на внутрішні та зовнішні оздоблювальні матеріали, полімери в будівництві переживають друге народження та виходять на новий щабель розвитку.

Зростання потреб будівництва вимагають освоєння виробництва нових видів полімерних матеріалів та виробів. Це завдання можна вирішити чи синтезом нових полімерів, чи модифікацією існуючих. Можливості синтезу нових полімерів безмежні, але техніко-економічна доцільність ставить межі його практичної реалізації, поступаючись місцем багатим можливостям фізико-хімічної та фізичної модифікації.

Сучасні методи рецептурно-технологічної модифікації будівельних матеріалів практично вичерпали себе, бо приріст технічних показників зазвичай знаходиться в межах 10-20%. Всі будівельні матеріали, у тому числі полімерні, є композитами з чітко вираженим та розвиненим кордоном розділу фаз, що є основою для успішного покращення властивостей шляхом введення різних типів модифікаторів [1]. Полімери мають безперечні переваги як матричний (сполучний) компонент композиційних матеріалів, як матеріал з чудовими декоративно-захисними та ізолюючими функціями в адгезійних покриттях, клейових шарах, як середній шар тришарових конструкцій і т. д. З погляду розвитку виробництва та застосування полімерних будівельних матеріалів (ПБМ) полімерні наноккомпозити стають в один ряд із найперспективнішими матеріалами

## Основна частина

Очевидно, що вимоги до полімерів як будівельних матеріалів специфічні, і потрібні декілька інші підходи при їх вивченні, переробці та застосуванні. Полімерні наноккомпозити – клас багатофункціональних гетерофазних матеріалів (наноматеріалів), розроблений із застосуванням досягнень нанотехнологій [2]. Отримати полімерні наноккомпозити традиційними технологіями заповнення полімерів досить складно. Практична складність полягає у забезпеченні рівномірного диспергування наночастинок у матриці полімерів, де вони можуть бути у вигляді агломератів або агрегатів. І тут доцільно готувати концентрати наночастинок у функціональних компонентах полімерних матеріалів – пластифікаторах, термостабілізаторах, розчинниках. Ефективним є застосування для цих цілей УЗВ-дії (в режимі кавіта-

ції), швидкісне турбулентне змішування та ін. Доцільно також приготування преміксів, тобто змішування частини чистого полімеру з раніше наномодифікованим полімером, отриманим у процесі синтезу або механічного змішування. Перевага застосування преміксів полягає в тому, що їхня рецептура містить досить високу концентрацію нанонаповнювача (майже на порядок більше, ніж у кінцевому нанокompозиті), і тому досягти високої однорідності розподілу нанодобавок значно простіше.

У разі нанонаповнення реакційноздатних олігомерів та мономерів закономірним є перевага золь-гель-технології отримання матеріалів, що включає отримання золю та подальший переклад його у гель. Даний метод широко використовують для отримання більшості композиційних полімерних матеріалів [3, 4]. Головна перевага полягає в тому, що в'язкість мономеру, що використовується на першій стадії золь-гель-процесу, на кілька порядків нижче в'язкості кінцевого полімеру, за рахунок чого рівномірний розподіл наповнювача, що вводиться також на першій стадії, суттєво полегшується. Одержання полімерних нанокompозитів на основі термопластів найчастіше полягає у змішуванні розплавленого полімеру з нанонаповнювачем. Для отримання полімерного композиційного матеріалу із заданими механічними, хімічними, діелектричними або теплофізичними властивостями необхідно ввести в полімерну матрицю певну кількість модифікуючого наповнювача. Причому якщо у композиційних матеріалах, армованих макроелементами, кількість введеного в полімер наповнювача обчислюється десятками відсотків, то в у разі нанокompозитів йдеться про істотно меншу кількість модифікуючого наповнювача, що вводиться [5]. Використання наноструктур, наприклад фулеренів або вуглецевих нанотрубок, дозволяє отримувати матеріали з високими характеристиками при введенні їх у дуже незначні кількості [6, 7]. Але слід зазначити, що у практичному сенсі для будівельних багатотоннажних композитів цей напрямок поки що не досягло необхідного рівня розвитку, крім того, їхнє широке застосування стримує висока вартість. Також, у порошкоподібному стані всі вони схильні до агрегації. Особливо важливим є спрямоване модифікування поверхні наповнювача з метою підвищення його активності та модифікуючої дії [8]. При цьому відбувається зміна стану та властивостей поверхні частинок наповнювача: рН, змочуваності, поверхневої енергії. Умовно способи поверхневого модифікування наповнювачів можна розділити на хімічні, фізико-механічні, фізико-хімічні, механохімічні. Найбільш широко домінуючим чином застосовують фізикохімічну та хімічну модифікацію, які дозволяють створити наноструктуровані поверхневі шари, що визначальним чином впливають на механізм взаємодії з полімером та утворення специфічних граничних шарів. Найбільш поширеними будівельними полімерами є з термопластичних (лінійних) - полівінілхлорид, а з термореактивних (сітчастих) - епоксидні, карбамідні, фенолформальдегідні, поліуретанові полімери. Модифікація даних полімерів, у тому числі розробка фізико-хімічних основ їхнього наномодифікування, в першу чергу здійснюється шляхом нанонаповнення. У цій роботі обґрунтовується вибір нанонаповнювачів для полімерних матеріалів будівельного призначення, насамперед для полімеру № 1 у будівництві – полівінілхлориду (ПВХ), на основі якого випускають до тисячі найменувань будівельної продукції (профільно-погонажні вироби, лінолеуми, захисно-декоративні плівки, тентові покриття та ін), а також для великої групи реакційних смол, що дозволяють створити теплоізоляційні пінопласти, що зв'язують для конструкційних матеріалів, гідроізоляційні та покрівельні матеріали. У дослідженнях реалізується ідея, яка полягає в тому, що наночастки заповнюють структурні дефекти міжфазних меж композитів, локальні нещільності однофазних матеріалів (топологічний ефект) і, володіючи при цьому високою адсорбційною та хімічною активністю, утворюють фізичні та хімічні зв'язки оточуючими елементами, викликаючи ефект посилення та ущільнення. В результаті структурний елемент ослаблення перетворюється на посилюючий та ущільнюючий центр, що забезпечує різкий приріст міцності, дифузійної непроникності, термо- та теплостійкості, довговічності при потенційно менших об'ємних частках. Останнє надає наномодифікації та економічній привабливості, що для будівельних матеріалів є найчастіше визначальним фактором. З урахуванням хімічних, фізико-хімічних властивостей полімерів, що модифікуються, в кожному конкретному випадку проводять вибір відповідних нанодобавок для обґрунтованого підходу наномодифікування. Особливо важлива розробка нових способів введення та рівномірного розподілу в матриці мікродоз ультрадисперсних частинок, завжди схильних до агрегування. У разі створення різних за функціональним призначенням ПВХ-виробів найбільш прийнятним є спосіб введення нанонаповнювачів через розплав. Для підвищення низької статичної та динамічної термостабільності ПВХ рекомендують використовувати наповнювачі з високою питомою поверхнею і з великою кількістю активних центрів на поверхні, що може забезпечити утворення поперечних зв'язків у макромолекулі ПВХ та збільшити його термостабільність, особливо термоокислювальну. Проте процеси структуривання полімеру, що позитивно позначаються на термостабільності ПВХ в цілому, в той же час підвищують в'язкість розплавів, і цей фактор

необхідно враховувати при застосуванні нанонаповнювачів, які й самі собою більшою мірою ніж традиційні наповнювачі, схильні до агрегації. Вступ наночастинок у ПВХ-композиції особливо актуально при розробці однієї з найпоширеніших на Сьогодні технологій – створення високонаповнених деревно-полімерних композитів з урахуванням термопластів [9, 10]. Обробка наночастинок деревного борошна дозволить значно підвищити вміст наповнювача в композиті за збереження (або поліпшення) основних експлуатаційно-технічних показників. Крім способів формування нанокompозитів з рівномірно розподіленими по всьому об'єму матриці частинками ефективною є поверхнева наномодифікація, коли наночастинки бути введені в поверхневі шари разом з реакційноздатними олігомерами для утворення наповнених полімер-полімерних взаємопроникних структур з градієнтом концентрації та властивостей.

### Висновок

У зв'язку з вищесказаним з великої кількості розглянутих модифікаторів найбільш ефективними можуть бути такі:

- колоїдні розчини у вигляді золів, які є високодисперсними системами з рідким дисперсійним середовищем та твердою дисперсною фазою, розміри частинок якої знаходяться в інтервалі 1–100 нм та мають велику площу поверхні. Для модифікації ПВХ-композицій, у тому числі деревнонаповнених, вибрані кремнезолі, стабілізовані лугами, що мають середній розмір частинок 65 нм та рН = 10,3, у тому числі і функціоналізовані;

- алюмосолі, що являють собою оксигідроксиди алюмінію, модифіковані оцтовою кислотою, мають рН = 4,5 та середній розмір дисперсних частинок 80 нм, можуть бути ефективними модифікаторами в композиціях на основі карбамідної смоли, яка затверджується у кислому середовищі;

- підвищення механічних властивостей та водостійкості полімерів на основі карбамідних смол (для отримання як пінопластів, так і сполучних для деревних пластиків) може бути досягнуто модифікацією їх водними емульсіями епоксидних олігомерів, що також містять у різних кількостях нанорозмірні частинки;

- латекс вініліден-бутадієн-стирольного каучуку з переважним розміром частинок дисперсної фази близько 100 нм може бути використаний як модифікатора бітумних емульсій, карбамідних смол та органо-неорганічних сполучних на основі поліізоціанату та рідкого скла;

- багатшарові вуглецеві нанотрубки мають 10-15 шарів трубок із зовнішнім діаметром 10-15 нм, довжиною 1-15 мкм (як у сухому стані, так і в вигляді водних дисперсій різної концентрації), можуть бути ефективні для модифікації композицій ПВХ в кількостях до 0,01 мас. %, що забезпечують як підвищення характеристик міцності, так і підвищення термостабільності за рахунок можливої сорбції хлориду водню, що виділяється при деструкції ПВХ і є каталізатором дегідрохлорування полімеру;

- діоксид титану, оксид алюмінію з розмірами частинок близько 70–100 нм – ефективні модифікатори жорстких та пластифікованих ПВХ-композицій;

- шаруваті глинисті силікати є найбільш вивченими нанодобавками при створенні полімерних нанокompозитів. Вони стали першими нанорозмірними наповнювачами під час промислового виробництва полімерних нанокompозитів [13–15].

Для модифікації ПВХ з метою створення пофарбованих виробів (плівкові матеріали захисно-декоративного призначення, профілі, сайдинг, тентові покриття тощо) автор з колегами пропонують використовувати кольорові глини, зокрема біла та блакитна, що мають нанорозмірні частки. Їхня ефективність обумовлена як високорозвиненою поверхнею, так і природою мінеральної структури та наявністю органічного компонента на поверхні глиноутворюючих мінералів.

ПБМ, як і традиційні будівельні матеріали, багатотоннажні, тому при їх створенні велике значення має економічна доцільність використання тієї чи іншої компонента пластичної маси. Особливо високі техніко-економічні результати можуть бути отримані при використанні в якості нанодобавок частинок, що є різними видами техногенних відходів

Всі розглянуті нанонаповнювачі або містять у різних кількостях нанорозмірні частинки, або їх надмолекулярна структура представлена включеннями фаз нанометрового розміру

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Суберляк О.В. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів : підручник / О.В. Суберляк, П.І. Баштанник. – Львів : Растр-7, 2015. – 456 с.
2. Зворикін К.О. Зварювання пластмас: навчальний посібник / К.О. Зворикін, Л.О. Зворикін. – Київ : Компанія Медіа майстер, 2013. – 184 с.
3. Сергиенков А.Г. Перспективные методы производства ультратонких волокон для нетканых материалов / А.Г. Сергиенков // Полимерные материалы, технология и оборудование, 2006. – № 2. – С. 31–35.
4. Стокозенко В.Р. Нетканые материалы: вчера, сегодня, завтра / В.Р. Стокозенко // Снабженец, июль 2006. – № 28. – С. 164–169.
5. Вознюк В. Т., Мікульонок І. О. Інтенсифікація процесу виготовлення екструдованих полімерних труб : монографія. Київ : НТУУ «КПІ», 2012. 142 с.
6. Зворикін К. О., Зворикін Л. О. Зварювання пластмас : навч. посіб. Київ : Вид-во «КММ», 2013. 184 с
7. Лукашова В. В., Мікульонок І. О., Радченко Л. Б. Екструзія пінополімерів : монографія. Київ : НТУУ «КПІ», 2011. 175 с.
8. Микулёнок И. О., Петухов А. Д. Производство полимерных сеток : монография. Київ : НТУУ «КПІ», 2016. 72 с.
9. Мікульонок І. О. Моделювання обладнання технологічних ліній для перероблення пластмас і гумових сумішей на базі валкових машин : монографія. Київ : НТУУ «КПІ», 2013. 243 с.
10. Мікульонок І. О. Обладнання і процеси перероблення термопластичних матеріалів з використанням вторинної сировини : монографія. Київ : ІВЦ „Видавництво «Політехніка»”, 2009. 265 с.
11. Мікульонок І. О., Радченко Л. Б. Моделювання дискових екструдерів для перероблення полімерних матеріалів : монографія. Київ : НТУУ «КПІ», 2015. 104 с.
12. Мікульонок І. О., Радченко Л. Б. Переробка вторинної сировини екструзією: монографія. Київ : ІВЦ «Видавництво „Політехніка»», 2006. 184 с.
13. Мікульонок І. О., Радченко Л. Б. Полімерні композитні матеріали й вироби з них. Одержання, перероблення та властивості : термінол. слов. Київ : ІВЦ «Видавництво „Політехніка»», 2005. 179 с.
14. Мікульонок І. О., Сокольський О. Л. Полімерні матеріали і вироби з них (одержання, перероблення, властивості) : термінол. слов. Київ : НТУУ «КПІ», 2015. 208 с.
15. Мікульонок І. О. Технологічні основи перероблення полімерів, пластмас і гумових сумішей : навч. посіб. Київ : НТУУ «КПІ», 2015. 312 с.

**Бричанський Артур Олегович** – аспірант 1-го курсу, група 192-22а, Факультет будівництва, цивільної та екологічної інженерії, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: [artyrbr@gmail.com](mailto:artyrbr@gmail.com)

**Бондар Олександр Васильович** – магістр, Факультет будівництва, цивільної та екологічної інженерії, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: [bondar.sashko@gmail.com](mailto:bondar.sashko@gmail.com)

**Бричанський Денис Олегович** – студент 1-го курсу магістратури, група БМ-22м, Факультет будівництва, цивільної та екологічної інженерії, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: [denysbr21@gmail.com](mailto:denysbr21@gmail.com)

**Науковий керівник: Христич Олександр Володимирович** – к.т.н., доцент, Факультет будівництва цивільної і екологічної інженерії Вінницького національного технічного університету, м. Вінниця. e-mail: [khristych@vntu.edu.ua](mailto:khristych@vntu.edu.ua)

**Brychanskyy Artur** – 1st-year graduate student, group 192-22a, Faculty of Civil Engineering, Civil and Environmental Engineering, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, [artyrbr@gmail.com](mailto:artyrbr@gmail.com)

**Bondar Olexandr** – student, Faculty of Civil Engineering, Civil and Environmental Engineering, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsya city, e-mail: [bondar.sashko@gmail.com](mailto:bondar.sashko@gmail.com)

**Brychanskyy Denys** – 1st year master's student, group БМ-22m, Faculty of Civil Engineering, Civil and Environmental Engineering, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, [denysbr21@gmail.com](mailto:denysbr21@gmail.com)

**Supervisor: Khristych Olexandr** – Ph.D., professor, Faculty of Construction, Civil and Environmental Engineering, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia. e-mail: [khristych@vntu.edu.ua](mailto:khristych@vntu.edu.ua)