

НАНОМОДИФІКАТОРИ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЛІНІЙНИХ ТА СІТЧАСТИХ ПОЛІМЕРІВ

Вінницький національний технічний університет

Анотація

Розглядаються особливості застосування наноматеріалів та нанотехнологій як напрям активізації інноваційної діяльності в будівництві.

Ключові слова: полімерний наноккомпозит, полівінілхлорид, реакційні смоли, наномодифікація.

Abstract

The peculiarities of the application of nanomaterials and nanotechnologies as a direction of activation of innovative activity in construction are considered.

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

Вступ

У сучасному будівництві поряд із бетоном, деревиною, керамікою, природним каменем, металами широке застосування знаходять різні полімерні матеріали. Починаючи з 1960-х років, обсяги 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 у будівництві переживають друге народження та виходять на новий щабель розвитку.

Зростання потреб будівництва вимагають освоєння виробництва нових видів полімерних матеріалів і виробів. Це завдання може бути вирішено або синтезом нових полімерів, або 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 перебуває у межах 10–20%. Усі будівельні матеріали, зокрема полімерні, є композитами з чітко вираженою і розвинутою межею розділу фаз, що є основою успішного поліпшення властивостей шляхом запровадження 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 точки зору розвитку виробництва та застосування полімерних будівельних матеріалів (ПБМ) полімерні нано-композити постають в один ряд із найперспективнішими матеріалами.

Основна частина

Очевидно, що вимоги до полімерів як будівельних матеріалів специфічні, і потрібні 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 наповнення полімерів досить складно. Практична складність полягає у забезпеченні рівномірного диспергування наночастинок у матриці полімерів, де вони можуть бути у вигляді агломератів або агрегатів. У цьому випадку доцільно готувати концентрати наночастинок у функціональних компонентах полімерних матеріалів – пластифікаторах, термостабілізаторах, розчинниках. Ефективним є застосування для цих цілей УЗВ-дії (в режимі

кавітації), швидкісне турбулентне змішування та ін. Доцільно також приготування преміксів, тобто змішування частини чистого полімеру з раніше нано-модифікованим 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 і мономерів закономірним є перевага золь-гель-технології отримання матеріалів, що включає одержання золю і подальший переведення його в гель. Даний метод широко використовують для отримання більшості композиційних полімерних матеріалів [3, 4]. Головна перевага полягає в тому, що в'язкість мономеру, використовованого на першій стадії золь-гель-процесу, на кілька порядків нижче в'язкості кінцевого полімеру, за рахунок чого рівномірний розподіл наповнювача, який також вводиться на першій стадії, істотно полегшується.

Отримання 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 в композиційних матеріалах, армованих макроелементами, кількість наповнювача, що вводиться в полімер, обчислюється десятками відсотків, то у разі нанокompозитів йдеться про істотно меншу кількість вводиться модифікуючого наповнювача [5].

Використання наноструктур, наприклад фулеренів або вуглецевих нанотрубок, дозволяє отримувати матеріали з високими характеристиками при введенні в дуже незначних кількостях [6, 7]. Але необхідно зазначити, що в практичному сенсі для будівельних багатотоннажних композитів цей напрямок поки що не досяг необхідного рівня розвитку, крім того, їх 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 поділити на хімічні, фізико-механічні, фізико-хімічні, механохімічні. Найбільш широко, домінуючим чином застосовують фізикохімічну та хімічну модифікацію, які дозволяють створити наноструктуровані поверхневі шари, визначальним чином впливають на механізм взаємодії з полімером і 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 реакційноздатних смол, що дозволяють створити теплоізоляційні пінопласти, що сполучають для конструкційних матеріалів, гідроізоляційні та покрівельні матеріали. У дослідженнях реалізується ідея, що 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 з навколишніми елементами, викликаючи ефект посилення та ущільнення. В результаті структурний елемент ослаблення перетворюється на посилюючий і ущільнюючий центр, що забезпечує різкий приріст міцності, дифузійної непроникності, термо-і теплостійкості, довговічності при потенційно менших об'ємних частках. Останнє надає наномодифікування та економічну привабливість, що для будівельних матеріалів є найчастіше визначальним фактором. З урахуванням хімічних, фізико-хімічних властивостей полімерів, що модифікуються, у кожному конкретному випадку проводять вибір відповідних нанодобавок для обґрунтованого підходу наномодифікування. Особливо важливою є 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 та з великою кількістю активних центрів на поверхні, що може забезпечити утворення поперечних

зв'язків у макромолекулі ПВХ та збільшити його термостабільність, особливо термоокислювальну. Однак процеси структурування 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 самі по собі більш ніж традиційні наповнювачі, схильні до агрегації. Введення наночастинок у ПВХ-композиції особливо актуальне при розробці однієї з найпоширеніших на сьогоднішній день технологій - створення високонаповнених дерево-полімерних композитів на основі термопластів [9]. Обробка наночастинами деревного борошна дозволить значно підвищити вміст наповнювача в композиті за збереження (або поліпшення) основних експлуатаційно-технічних показників. Крім способів формування нанокон-полімерів з рівномірно розподіленими по всьому об'єму матриці частинками ефективною є поверхнева наномодифікація, коли наночастинки можуть бути введені в поверхневі шари разом з реакційно-здатними олігомерами для утворення наповнених полімер-полімерних взаємопроникних структур з градієнтом.

До підсилюючих наповнювачів реакційно-посібних олігомерів і композитів на їх основі можна віднести нанодисперсні наповнювачі, які призводять до зміни реологічних параметрів олігомерів, впливають на процеси їх сіткоутворення і на формування макроструктури. У цьому випадку здійснюється принцип утворення полімеру на поверхні наповнювачів. Одним з успішних методів утворення наповнених полімерних композитів є принцип «конденсаційного», або «хімічного», наповнення, коли ультратонкі тверді частинки нової речовини утворюються в результаті хімічних реакцій компонентів вихідної сумішевої композиції. Наповнювач, утворений полімерної матриці в ході її формування, рівномірно розподіляється у вигляді нанорозмірних включень. Такий механізм може бути реалізований при отриманні як карбамідних, так і органо-неорганічних композитів. Можливості залучення зольгель-синтезу полімер-неорганічних сполучних відкривають нові перспективи для отримання композиційних матеріалів із заданими властивостями. У разі використання в поліуретановій системі як неорганічний компонент водних розчинів силікатів лужних металів, а органічного – поліізоціанатів можлива хімічна взаємодія між компонентами з утворенням ковалентних зв'язків.

Висновок

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

– колоїдні розчини у вигляді золів, що 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, обрані кремнезолі, стабілізовані лугами, що мають середній розмір частинок 65 нм і рН = 10,3, у тому числі і функціоналізовані;

- алюмозолі, що представляють собою оксигідрокси алюмінію, модифіковані оцтовою кислотою, що мають рН = 4,5 і середній розмір дисперсних частинок 80 нм, можуть бути ефективними модифікаторами в композиціях на основі карбамідної смоли, яка затверджується в 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 порядку 100 нм може бути використаний як модифікатор бітумних емульсій, карбамідних смол і органо-неорганічних сполучних на основі поліізоціанату та рідкого скла;

- багатошарові вуглецеві нанотрубки мають 10-15 шарів трубок із зовнішнім діаметром 10-15 нм, довжиною 1-15 мкм (як у сухому стані, так і у вигляді водних дисперсій різної концентрації), можуть бути ефективні для модифікації ПВХ-композицій у кількостях до 0,01 мас. %, що забезпечують як підвищення міцнісних характеристик, так і підвищення термостабільності за рахунок можливої сорбції хлориду, що виділяється водню 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 вченими нанодобавками при створенні полімерних нанокон-полімерів. Вони стали першими нанорозмірними наповнювачами при промисловому виробництві полімерних нанокон-полімерів. 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 частинки. 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, і тому при їх створенні велике значення має економічна доцільність використання того чи іншого компонента пластичної маси. Особливо високі техніко-економічні результати можуть бути отримані при використанні як нанодобавок частинок, що є різними видами техногенних відходів.

Таким чином, використання пропонованих нано-часток різної форми та (або) хімічної природи як наповнювачів полімерів доцільно для модифікування останніх, бо поверхневі властивості нанорозмірної речовини переважають над об'ємними, відрізняючись високою поверхневою енергією (означає, високою адсорбційною здатністю) і, крім того, появою хімічної активності. Всі розглянуті наномодифікатори у складі полімерних композитів можуть бути використані як у вихідному стані (природні, синтетичні чи техногенні), так і у функціоналізованому різними способами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Заячук Д. М. Нанотехнології і наноструктури: навч. посібник для стул. вищ. навч. закл. Львів : Вид-во Нац. унту"Львівська політехніка", 2009. 581с.
2. Фостащенко О. М. Дослідження сучасних тенденцій впровадження високотехнологічних матеріалів у будівництво. Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия : Компьютерные системы и информационные технологии в образовании, науке и управлении. 2014. Вип. 78. С. 287-293.
3. Nanomaterials Market (Metal Oxide, Metals, Chemicals & Polymers, and Others) for Construction, Chemical Products, Packaging, Consumer Goods, Electrical and Electronics, Energy, Health Care, Transportation and Other Applications: Global Market Perspective, Comprehensive Analysis, and Forecast, 2016 — 2022." — URL: <https://www.zionmarketresearch.com/report/nanomaterials<market>.
4. Zgalat-Lozynskyy O.B. Spark Plasma Sintering of TiN (Shell)-Si 3 N 4 (Nanofiber) System / O.B. Zgalat-Lozynskyy, N.I. Tischenko, A.V. Ragulya. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2018. 56 (11-12). P. 1-8.
5. Peyvandi A., Sbia L., Soroushian P., Sobolev K. Effect of the cementitious paste density on the performance efficiency of carbon nanofiber in concrete nanocomposite. Construction and Building Materials. 2013. №48. pp.265-269.
6. Innovative Developments of Advanced Multifunctional Nanocomposites in Civil and Structural Engineering. Kenneth Loh Satish Nagarajaiah (Ed.) Woodhead Publishing: Elsevier, 2016. 404 p. ISBN: 9781782423447
7. Nanotechnology in Concrete Materials Synopsis / B. Birgisson at al. - № E-C170, 2012. – 44 p.
8. Kanchanason V., Plank J. C-S-H – PCE Nanocomposites for Enhancement of Early Strength of Cement. – 19. Internationale Baustofftagung, 2015. – Weimar. Bundesrepublik Deutschland. – Band 1. – P. 759–766.
9. Rapid hardening concrete modified ultrafine additives / M. Sanytsky, U. Marushchak, B. Rusyn, T. Mazurak // XV International Scientific Conference “Current issues of civil and environmental engineering and architecture”. – 2015. – P. 74–75.

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

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

Мороз Дмитро Володимирович – магістр, Факультет будівництва, цивільної та екологічної інженерії, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: scorpionwwe2106@gmail.com

Науковий керівник: Христич Олександр Володимирович – к.т.н., професор, Факультет будівництва цивільної і екологічної інженерії Вінницького національного технічного університету, м. Вінниця. e-mail: 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

Brychanskyy Denys – 1st year master's student, group BM-22m, Faculty of Civil Engineering, Civil and Environmental Engineering, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, denysbr21@gmail.com

Moroz Dmitro – student, Faculty of Civil Engineering, Civil and Environmental Engineering, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsya city, e-mail: scorpionwwe2106@gmail.com

Supervisor: Igor Dudar – Ph.D., Professor, Faculty of Construction, Civil and Environmental Engineering, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia. e-mail: khristych@vntu.edu.ua