**Министерство образования и науки Российской Федерации**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования**
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ**
**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Направить на защиту**

в Государственную
экзаменационную комиссию №_____

Директор института ИФО

_____/ Ковальчук О.А. /
*(подпись)* *(Ф.И.О.)*

«____» _____ 20____ г.

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой

Прикладной математики

_____/ Мацеевич Т.А. /
*(подпись)* *(Ф.И.О.)*

«____» _____ 20____ г.

Прикладная математика
*(наименование выпускающей кафедры)*

15.04.03 Прикладная механика
*(код и наименование направления подготовки магистров)*

Механика и компьютерное моделирование в строительстве
*(профиль (направленность) программы)*

# ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Студент Горбачёвой Ольги Александровны
*(Фамилия Имя Отчество)*

тема: Исследование релаксационных свойств композитных материалов строительного
*(название темы ВКР)*
назначения

Студент _____/ Горбачёва О.А. /
*(подпись)* *(Ф.И.О.)*

Руководитель ВКР _____/ Мацеевич Т.А. /
*(подпись)* *(Ф.И.О.)*

Консультант _____/_____/
*(при наличии)* *(подпись)* *(Ф.И.О.)*

Консультант _____/_____/
*(при наличии)* *(подпись)* *(Ф.И.О.)*

Консультант _____/_____/
*(при наличии)* *(подпись)* *(Ф.И.О.)*

Москва 2019 г.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования**
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт ИФО
Кафедра/ структурное подразделение Прикладная математика
Направление подготовки/ специальность 15.04.03 Прикладная механика
Профиль Механика и компьютерное моделирование в строительстве
Форма обучения очная

«УТВЕРЖДАЮ»
Заведующий кафедрой/
руководитель структурного подразделения
Мацеевич Татьяна Анатольевна

«____»_____20__г.

**ЗАДАНИЕ**
**на выполнение выпускной квалификационной работы**

**Обучающемуся**: Горбачёвой Ольге Александровне
**Тема ВКР:** Исследование релаксационных свойств композитных материалов строительного назначения
**Задачи, подлежащие решению**:

**Исходные данные:**
**Содержание пояснительной записки**:

**Перечень графического/ презентационного материала**:

**Рекомендованная основная литература:**

**Дата выдачи задания** «____» _____20__г.

**Срок представления работы** «____» _____20__г.
**График выполнения ВКР:**

| № | Наименование этапа выполнения ВКР | Срок выполнения | Процент от общего выполнения |
|---|---|---|---|
| 1 | | | |
| 2 | | | |
| 3 | | | |
| 4 | | | |
| 5 | | | |

**Руководитель ВКР** Мацеевич Т.А. _____
(ФИО) (подпись)
**Подпись обучающегося** _____ «_____» _____20__

# ОГЛАВЛЕНИЕ

**Введение**

Хорошо известно, что при исследовании свойств полимеров и композиционных материалов на их основе в большинстве случаев изучаются так называемые предельные механические свойства, такие как прочность при растяжении, сжатии и изгибе, включая сложные напряженные состояния. Проводятся также эксперименты по измерению удельной ударной вязкости, истиранию, трещинообразованию и др. Однако необходимо отметить, что реальная механическая работоспособность полимеров определяется при исследования релаксационных явлений в полимерах и композитов на их основе. К релаксационным процессам относятся релаксация напряжения и ползучесть, причем эти процессы в реальных условиях происходят не только при постоянной деформации (релаксация напряжения) и постоянном напряжении (ползучесть), но и при переменных деформациях и напряжениях, которые изменяются со временем. Более того, релаксационные процессы в реальных условиях происходят при переменных температурах, т.е. в неизотермических условиях. Поэтому не случайно, что должны рассматриваться различные виды релаксационных процессов, что отмечено в работах [35,36,67].

В настоящее время существенный интерес представляют гибридные материалы. В этих материалах используются смешанные органическо-неорганические матрицы, которые состоят из неорганических и полимерных материалов, причем полимерные цепи привиты к поверхности частиц минерального наполнителя. В результате механические и термические свойства гибридных материалов сочетают свойства полимеров и неорганического материала.

Также сейчас активно используются древесно-полимерные композиты (ДПК). Такие композиты применяются для производства террасных досок, из которых изготавливают самые различные конструкции, применяемые в строительстве объектов, работающих во внешних условиях окружающей среды. Из ДПК изготавливают полы открытых террасных помещений, сайдинг, заборы, ступени и др.

Что касается проведенных до настоящего времени экспериментов по релаксационным свойствам полимерных композитов, кривые релаксации напряжения измерены при постоянной деформации в условиях растяжения или сжатия. Такие испытания проведены в ограниченном количестве работ [25, 47, 48, 49].

**Актуальность темы исследования.** Древесно-полимерные композиты находят все большее применение для изготовления материалов, востребованных в строительной индустрии. В частности, из них изготавливают террасные доски, производителями которых являются отечественные и зарубежные компании. Основные задачи в данной области состоят в снижении себестоимости изготовления и повышении качества материалов и изделий. Задача ставится таким образом, чтобы повысить износостойкость, прочностные и термические свойства изделий, уменьшить вязкость препрегов и снизить расходы на электроэнергию в процессе экструдирования. Необходимо также всестороннее исследование релаксационных свойств получаемых материалов, чтобы адекватно оценить их механическую работоспособность.

**Предмет исследования:** Исследуется релаксация напряжения материалов террасных досок из ДПК различного химического состава. Модификация заключалась в частичной замене древесного наполнителя на минеральный, а также во введении пластификатора в состав композиций.

**Цель исследования:** Оценить влияние состава исследованных материалов на характер кривых релаксации напряжения в широком интервале деформаций и температур. Провести аппроксимацию кривых релаксации напряжения с помощью уравнения Больцмана-Вольтерры с использованием современных ядер релаксации. Построить обобщенные релаксационные кривые с целью определения реальных сроков работоспособности модифицированных материалов. Оценить истираемость полученных материалов.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В результате исследования найдено, что модифицированные материалы на основе ДПК, в которых древесный наполнитель частично замещен на минеральный, обладают

очень малым водопоглощением 0.013 % по сравнению с 1.25 % для обычного материала на основе ДПК. Это очень важно при их эксплуатации в конструкциях, используемых в условиях действия дождя и влаги.

Обобщенная релаксационная кривая модифицированного образца располагается в области напряжений от 900 до 1300 МПа, что выше, чем для стандартного образца. Термическое расширение образцов, содержащих пластификатор диоктилфталат (ДОФ), лежит в интервале от 26 до 68·10-6 К-1; т.е. такое же, как и для контрольного образца, не содержащего минеральный наполнитель. Водопоглощение образцов, пластифицированных ДОФ 0.013 %, также находится на уровне образцов, содержащих минеральный наполнитель и значительно меньше, чем водопоглощение контрольного образца. Удельная ударная вязкость составляет 5.8 кДж/м2, прочность при изгибе 32 МПа. Модуль упругости остается на уровне модуля упругости твердых конструкционных полимерных материалов. Следовательно, пластифицированный материал может успешно использоваться для производства террасных досок.

В дальнейшем следует провести более длительные измерения всех показателей, особенно водопоглощения и релаксации напряжения.

# ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

## 1.1 Общие сведения о релаксационных свойствах

В общем случае, релаксация — это явление установления статистического равновесия в некоторой системе. Вероятность перехода системы из неравновесного состояния в равновесное определяет скорость достижения равновесия [11,43]. Причиной подобных переходов могут служить различные процессы. Одна из возможных причин в полимерных материалах заключается в тепловом движении, которое вызывает перегруппировку сегментов макромолекул. Сегментальное движение вызывает конформационные изменения макромолекул. Основной характеристикой скорости релаксации является время релаксации τ, которое определяется соотношением [5]:

$$= {}_0 \exp(\text{—}), \qquad (1.1)$$

где $E$ — общая энергия активации процесса релаксации; $\tau_0$ — время релаксации при температуре $T_0$; $R$ — универсальная газовая постоянная.

Величина $E$ описывается соотношением

$$E = E_0 - \gamma_r \sigma, \qquad (1.2)$$

где $E_0$ – начальная энергия активации, $\gamma_r$ – структурно-чувствительный параметр материала, σ – механическое напряжение.

В релаксационный процесс вовлекаются всевозможные надмолекулярные структуры. Если рассматривать полимерные композиты, то они содержат наполнители и пластификаторы. Они взаимодействуют с макромолекулами [5,11], причем такое взаимодействие происходит на межмолекулярном уровне, на иногда проявляется и химическое взаимодействие. В релаксационном процессе участвуют релаксаторы [21, 24]. Релаксаторами могут являться атомы и атомные группы, повторяющиеся звенья макромолекул, частицы наполнителя, сегменты цепей и их агрегаты. Для описания релаксации напряжения используется либо спектр времен релаксации, либо механическая модель с

одним временем релаксации, приводящая к аппроксимации кривой релаксации уравнением, содержащим дробный показатель степени времени [21, 24, 43,67].

Изучение процессов релаксации напряжения и ползучести позволяет наиболее эффективно описывать механические свойства полимерных материалов [36,63,67]. Действительно, механическая работоспособность полимерного материала определяется его способностью сохранять свою форму. Жесткость материала, которая определяется произведением EI (E – модуль упругости материала, I – момент инерции), должна в процессе релаксации напряжения падать незначительно, иначе материал будет терять свою форму и перестанет быть работоспособным. [20].

Для правильной оценки работоспособности необходимо проводить измерения релаксации напряжения либо в изотермическом режиме, но при разных температурах, либо в неизотермическом режиме при заданном изменении температуры во времени [19,20,21]. Аппарат такого исследования детально разработан и описан в монографиях [20,21].

Пример важности измерений релаксации напряжения можно продемонстрировать на соединении полиэтиленовых труб с помощью обжимных фитингов. Если релаксация напряжения происходит на большую величину (иногда напряжение снижается практически до нуля), это может привести к срыву соединительной детали с трубы. Это характерно для всех полимерных изделий, работающих при постоянной или переменной деформации [19,20,66]. Изучение спектра времен релаксации чаще всего проводят, анализируя скорость асимптотического приближения макроскопических величин, которые характеризуют состояние системы, к их равновесным значениям [67].

Самыми распространенными способами изучения механических релаксационных явлений являются следующие методы [11]:

ползучесть;

релаксация напряжения;

анализ кривой напряжение-деформация (гистерезисные явления);

динамический механический анализ;

релаксация напряжения при сжатии в неизотермическом режиме;

ползучесть при возрастающей температуре (термомеханические кривые)

Исследование релаксационных процессов в общем случае осуществляется путем составления дифференциальных уравнений для моделей, состоящих из упругих и вязких элементов [12,35,36,66,67].

Остановимся на одном из основных видов релаксационных процессов, определяющих механическую работоспособность полимерных композиционных материалов — релаксацию напряжения.

### 1.1.2 Релаксация напряжения

В общем случае полимерные тела не принадлежат ни к истинно вязким, ни к абсолютно упругим телам, и поэтому закон Гука и закон вязкого течения Ньютона не могут достоверно описать их механическое поведение [35,36].

Одновременное протекание процессов вязкого течения и упругого деформирования в полимере описывает модель Максвелла, которая является простейшей моделью вязко-упругого тела [35].

Если к данной модели приложить некоторую силу, вызывающую деформацию ε, то в образце можно зарегистрировать начальное напряжение $_0$, которое с течением длительного времени стремится уменьшиться до значения $_\infty$ близкого к нулю, величина деформации в условиях опыта поддерживается постоянной. Поэтому, в общем случае, релаксация напряжения — это явление спада напряжений во времени при постоянной величине деформации (прочие условия также поддерживают постоянными) [5,66].

Причем, согласно модернизированному уравнению Максвелла, зависимость напряжения от времени имеет следующий вид:

$$= \ _0 \quad (- -) + \ _\infty, \tag{1.3}$$

где $_0$ — релаксирующая часть напряжения, $_\infty$ — равновесное напряжение; *t* — время действия силы. Величина τ в данном уравнении является временем

релаксации, то есть временем, за которое напряжение падает в *e* раз от общего спада напряжения [35,36,67].

Кривые релаксации напряжения регистрируют при испытаниях на растяжение или сжатие при постоянной деформации образца [66].

Упомянутое выше уравнение Максвелла подходит только для качественного описания процессов релаксации. В настоящее время для точного описания релаксационных явлений пользуются уравнением Больцмана-Вольтерры:

$$_0 \quad 1 \quad \int_0^t T(\ )d \quad , \qquad (1.4)$$

где σ – релаксирующая часть напряжения; σ0– начальное напряжение; T(τ) – ядро релаксации, τ – текущее время; t – конечное время [35,36,67].

Подбор различных ядер релаксации позволяет с хорошим приближением описать экспериментальные данные по релаксации напряжения, учесть предысторию механических воздействий на образец, исследовать физический механизм процессов релаксации: является ли он кинетическим или диффузионным [35,36,37,67]. Именно такой подход к описанию процессов релаксации и будет применен в ВКР.

Однако для достоверного описания механического поведения материалов необходимо учитывать релаксационные процессы, развивающиеся в полимере в нагруженном состоянии. Поэтому для полимеров, эксплуатирующихся в условиях релаксации напряжения, правильнее описывать их работоспособность с помощью релаксирующих модулей $E_p$, представляющих собой зависимость модуля упругости полимерного материала от времени [35,36,67].

Уменьшить время релаксации и повысить жесткость полимерного материала можно путем введения наполнителей, которые могут влиять на замедление процессов перестройки структуры полимерной матрицы [5]. Существует теория, которая описывает переход части полимера в состояние поверхностного слоя при наполнении, причем поверхностный слой обладает

измененными механическими характеристиками и уменьшенной молекулярной подвижностью, что и обуславливает увеличение модуля упругости материала [50].

В работе [6] рассмотрено влияние объемного содержания углеродных нанотрубок на мгновенные и релаксационные модули упругости композиционного материала на основе полипропилена.

Анализ кривых, представленных на рисунке 1.1, во-первых, позволяет судить о заметном снижении модуля упругости в процессе релаксации напряжения (о чем упоминалось выше), а, во-вторых, говорит об увеличении жесткости композита ПП-УНТ по сравнению с матричным полимером. Приведенные зависимости, очевидно, распространяются и на полиэтилен, о чем упоминается в работах [37,39,46,59].

Повышению релаксационных модулей ПЭ также способствует сополимеризация этилена с высшими олефинами и каучуками. Прогноз работоспособности данных композиций, по данным работ [42,44], может быть проведен на срок до 16,5 лет.

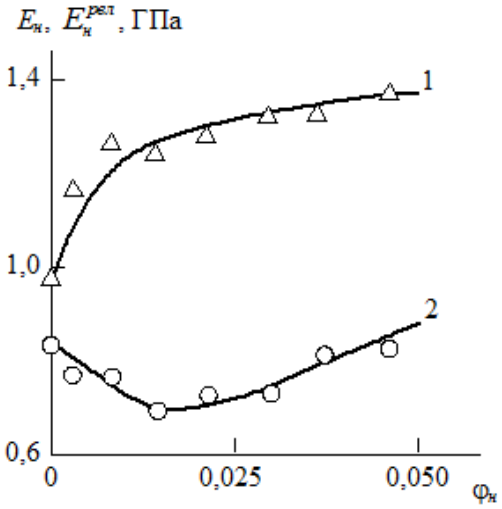



**Рисунок 1.1** *Влияние объемного содержания УНТ на модуль упругости Е (1) и релаксационный модуль $E_{рел}$ (2) для наномодифицированных композитов на основе ПП*

Не стоит забывать о том, что релаксационные процессы ускоряются с ростом температуры. Повышение температуры увеличивает гибкость макромолекул и инициирует движение кинетических сегментов меньшей величины, что значительно уменьшает время релаксации $\tau$ [5,11]. Кроме температуры на процесс релаксации напряжения в полиэтилене могут влиять и другие технологические и эксплуатационные факторы: частота нагружения [14], степень диспергирования наполнителя в объеме матрицы [37], режимы переработки композита [42], радиационное и вибрационное воздействие [57].

Эксперименты по релаксации напряжения в неизотермических условиях при постепенном повышении температуры позволяют определить область механической работоспособности полимерного тела, т.е. область напряжений и температур, в которой полимерный материал не размягчается во всем возможном для него интервале температур, напряжений и деформаций [35,36,67].

Для определения области работоспособности регистрируют релаксацию напряжения при сжатии в образце в условиях линейно повышающейся температуры. Придавая полимеру различные начальные деформации, получают семейство кривых, каждая из которых имеет один максимум. Для каждой кривой после задания деформации и ее зафиксирования сначала напряжение $\sigma$ возрастает, пока материал остается твердым, а затем напряжение начинает быстро релаксировать. Образуется максимум на кривой зависимости напряжения от температуры. Геометрическое место максимумов представляет собой линию, ограничивающую область напряжений и температур, в которой материал релаксирует медленно и потому обладает отчетливо выраженной жесткостью (рисунок 1.2). Эта область и является областью работоспособности полимерного материала. Поэтому потеря работоспособности из-за размягчения полимера при нагревании проявляется, прежде всего, в резком ускорении релаксационных процессов [67]. Такой метод включен в ГОСТ СССР № 9.715-86 «Материалы полимерные. Методы испытаний на стойкость к воздействию температуры».

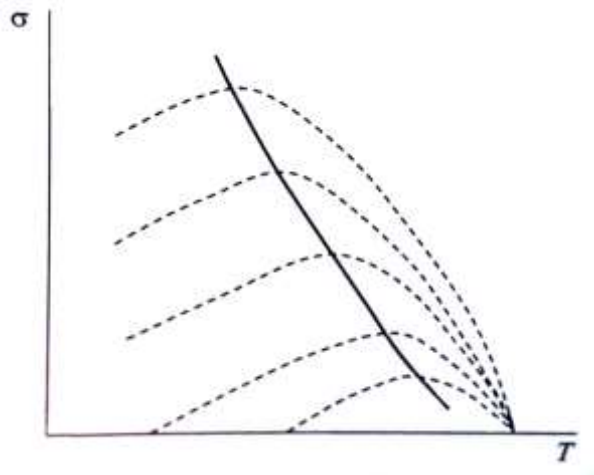



**Рисунок 1.2** *Схема определения области работоспособности полимерного материала*

Долговременная прочность — это значение напряжения, при действии которого полимерный материал сохраняет свою работоспособность в течение определенного периода времени. Для предсказания длительной релаксации напряжения и, следовательно, долговременной прочности используют так называемый принцип температурно-временной аналогии (ТВА), суть которого состоит в следующем [5,67].

Уменьшение времени релаксации с ростом температуры дает возможность провести длительный релаксационный процесс за довольно небольшое время при повышении температуры. Поэтому можно сделать вывод об эквивалентном влиянии температуры и времени на свойства полимерных материалов, находящихся под напряжением [35,36,67].

В соответствии с принципом ТВА кривые релаксации напряжения, полученные при различных температурах эксперимента, могут быть сдвинуты вдоль оси логарифма времени с получением обобщенной кривой [67]. Пример построения обобщенной кривой релаксационного модуля для сшитого полиэтилена приведен на рисунке 1.3.

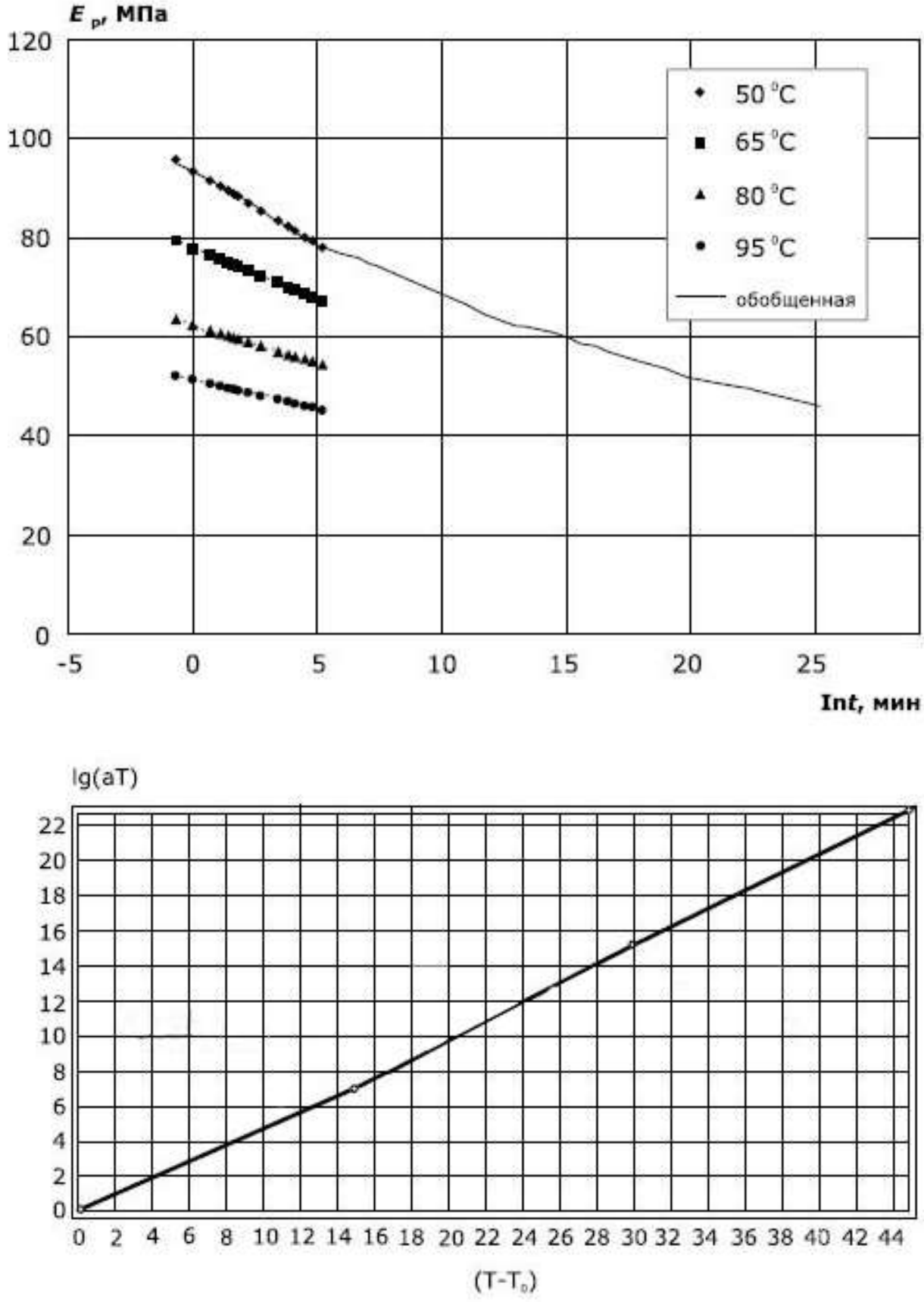



**Рисунок 1.3** *Обобщенная кривая релаксационного модуля для сшитого ПЭ [37]*

С помощью данной зависимости можно оценивать остаточные напряжения в деформированном материале в любой промежуток времени.

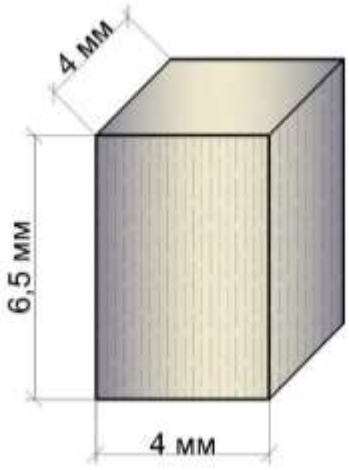
## 1.2 Объекты и методы исследования

1) Гибридные органо-неорганических композиты были получены на основе смеси жидкого натриевого стекла (ЖС), полиизоцианата (ПИЦ), 2,4-толуиленизоцианата (2,4-ТДИ), эпоксидной смолы (ЭД-20) и политетраметиленоксида (ПТМО). Для некоторых систем использовался катализатор реакции полициклотримеризации, представляющий собой диметилбензиламин (ЖМБА). Из этих гибридных систем получаются пористые материалы, которые являются теплоизоляционными [33,58]. Состав гибридных композитов представлен в таблице 1.1.

**Таблица 1.1** *Состав образцов*

| № | Компоненты, мас. % | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ЖС | ПИЦ | ЭД-20 | 2,4-ТДИ | ПТМО | ДМБА |
| 1 | 33 | 27 | 35 | 5 | - | - |
| 2 | 52 | 34 | 11 | 3 | - | - |
| 3 | 13 | 9 | 8,7 | 18 | 51 | 0,3 |
| 4 | 23 | 54 | 7 | 4 | 12 | - |

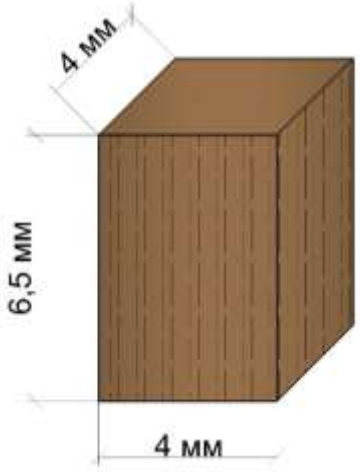
1) В ходе работы были проведены эксперименты по измерению кривых релаксации напряжения при сжатии на образцах размеров 4×4×6.5 мм, вырезанных из экспериментальных террасных досок, полученных при наличии комбинированного наполнителя Компанией Savewood. Комбинированный наполнитель в своем составе содержал $CaCO_3$ и древесную муку.




Матричный полимер:

Поливинилхлорид (ПВХ)

**Образец № 1**




Комбинированный наполнитель:

Древесная мука – 60%

Мел (CaCO3) – 40 %

**Образец № 3**

### 1.3 Испытания на сжатие и релаксацию напряжения

Испытания на сжатие и релаксацию напряжения проводились на модифицированном приборе для испытаний образцов небольшого размера размером 4×4×6 мм Прибор позволяет проводить испытания при различной температуре. Скорость перемещения верхнего керамического цилиндра задается автоматически и составляет от 12 до 9,15·10-5 мм/мин. Испытуемый образец помещается между двумя керамическим цилиндрами. Верхний цилиндр приводится в движение электродвигателем, а нижний цилиндр находится в неподвижном состоянии и передает усилия на кварцевую призму из стекла К-8. Усилия измеряются с помощью фотоэлектрооптического динамометра, действующего на основе регистрации двулучепреломления. Эта процедура

применяется в методе фотоупругости. Величины двулучепреломления преобразуются в электрический сигнал, регистрируются с помощью гальванометра и передаются на компьютер, который входит в базу прибора.

### 1.4 Испытания на сжатие

Испытания на сжатие проводились на образцах, размером 4×4×6 мм. Для анализа влияния температуры испытания на релаксацию напряжения проводились при одной деформации $_0$ = 3 % и температурах от 25 до 70°С.

При получении кривой сжатия скорость деформации составляла 0,187 мм/мин. Кривая сжатия регистрируется автоматически и записывается в ранее созданный файл. По кривым сжатия в автоматическом режиме рассчитывается модуль упругости Е по наклону начального участка кривой сжатия. Если кривая сжатия не имеет максимума, предел вынужденной эластичности определяется по точке пересечения касательных к двум участкам кривой сжатия [45].

Для анализа влияния постоянной деформации $\varepsilon_0$ испытания на релаксацию напряжения проводились при одной температуре, но разных деформациях $_0$, составляющих от 2 до 5%.

При проведении опытов по релаксации при повышенных температурах образец предварительно нагревался до заданной температуры, составляющей 35, 50 и 70°С и термостатировался в данных условиях в течение 15 минут. Далее, аналогично вышеописанному примеру, образец подвергался деформации, величина которой составляла от 2 до 5%, и осуществлялась регистрация кривой релаксации напряжения.

Каждая кривая релаксации напряжения определялась в течение 3-х часов.

### 1.5 Аппроксимация кривых релаксации напряжения

Аппроксимация осуществлялась с помощью уравнения Больцмана-Вольтерры:

$$_0 \; 1 \quad \int_0^t T \quad d \quad , \qquad (1.5)$$

где $\sigma$ – релаксирующее напряжение, $_0$ – начальное напряжение, которое развивается в момент окончания «мгновенного» задания деформации, $T(\tau)$ – ядро релаксации, $\tau$ – текущее время, которое пробегает значения от 0 до $t$, $t$ – конечное время.

Использовали ядра релаксации, предложенные в работах [1,2,20,21,22,23,24]. Физический смысл этих ядер релаксации заключается в следующем. При деформировании образца нарушается исходная структура материала, и после проведения процесса релаксации структура переходит в новое равновесное состояние. Движущей силой процесса является изменение энтропии системы. Перестроение структура происходит в результате взаимодействия и диффузии релаксаторов, которые в данной реакции физического взаимодействия являются кинетическими единицами. Понятия релаксаторов были описаны несколько выше. В дополнение к этому к релаксаторам относятся также микрополости и другие элементы структурных изменений по сравнению с идеальной структурой. Эти микрополости взаимодействуют друг с другом, сливаются, перестраиваются и диффундируют в полимерном материале в процессе релаксации напряжения. Процесс перестроения структуры приводит к снижению релаксирующего напряжения. Экспериментально преобразование исходной микропористой структуры в новую равновесную структуру в ходе релаксации напряжения детально изучено в работах [26,27] методом аннигиляции позитронов. В этих работах построена рабочая ячейка для измерения релаксации напряжения, помещенная в камеру спектрометра для оценки аннигиляции позитронов. С помощью такой камеры одновременно измеряются оба процесса – релаксация напряжения и аннигиляция позитронов. По кинетике аннигиляции позитронов с помощью теоретических подходов судят о количестве и качестве микропустот, возникающих в процессе релаксации.

В ядро релаксации входит величина , которая связана с кинетикой процесса взаимодействия релаксаторов. Изменение со временем может быть обусловлено двумя причинами: взаимодействием релаксаторов и их диффузией

в материале. Если процесс релаксации лимитируется скоростью взаимодействия релаксаторов, действует ядро $T_1(\tau)$. Согласно работам [1,2,20,21,22,23,24] ядро $T_1(\ )$ выглядит следующим образом:

$$T_1 \quad \frac{S_0}{k_Б m_1} \quad \frac{1}{{}_0 \ln {}_0 \quad 1 \quad {}_0 \ln 1 \quad {}_0} \quad \frac{1}{\ln 0.5} \qquad (1.6)$$

где ${}_0 = 10^{-10}$.

Величина α определяется соотношением

$$\frac{c}{c_0} \quad \frac{1}{1 \quad k^* \ /} \qquad (1.7)$$

где $k^* = kc_0^{n-1}$, $\frac{1}{n \quad 1}$, $n$ – порядок реакции взаимодействия релаксаторов, $c_0$ – начальная концентрация релаксаторов любого типа, $c_0$ – текущая концентрация, $k$ – константа скорости реакции, $S_0$ – начальная энтропия системы (образца), $k_Б$ – константа Больцмана, $m_1$ – количество релаксаторов в образце.

Если процесс релаксации лимитируется скоростью диффузии релаксаторов, действует ядро $T_2(\tau)$:

$$T_2 \quad \frac{S_0}{k_Б m_2} \quad \frac{1}{a \quad \ln a \quad 1 \quad a \quad \ln 1 \quad a} \quad \frac{1}{\ln 0{,}5} \ , \qquad (1.8)$$

где $a/2$, $0 < b < 1$, $a$ – константа.

Это ядро получено при анализе случайного блуждания кинетических единиц на решетке, проанализированного в работе [32].

Ядро (1.8) представляет собой функцию со слабой особенностью при 0.

Ядра (1.6) и (1.8) хорошо описывают релаксационные процессы в линейной области механического поведения. Напомним, что в линейной области механического поведения параметры материала не зависят от напряжения и являются постоянными при всех напряжениях и деформациях. Во многих случаях для полимерных материалов характерно нелинейное механическое

поведение, и тогда параметры ядер релаксации зависят от напряжения или деформации.

Для описания процедуры аппроксимации кривых релаксации напряжения в нелинейной области механического поведения будем пользоваться ядром $T_1(\ )$, поскольку оно описывает процесс релаксации напряжения с большим коэффициентом корреляции. Как известно, температурная зависимость константы скорости реакции наиболее часто подчиняется уравнению Аррениуса

$$k \quad k_0 \exp \quad U / RT \tag{1.9}$$

где $k^*_0$ – предэкспоненциальный сомножитель; $U$ – энергия активации процесса взаимодействия релаксаторов, $R$ – универсальная газовая постоянная, $T$ – абсолютная температура.

Известно, что при деформации полимеров и материалов на их основе свободный (пустой) объем увеличивается. В общем случае на молекулярном уровне свободный объем определяется разностью между истинным объемом полимерного тела и ван-дер-ваальсовым объемом атомов. При значительном нагружении и деформировании жестких полимерных материалов свободный объем возрастает. Это значительно облегчает перескок кинетических единиц из одного равновесного положения в другое. Тогда энергия активации взаимодействия релаксаторов зависит не только от температуры, но и от самого напряжения. Эта энергия снижается с ростом механического напряжения по линейной зависимости, и возникает избыточный свободный объем. Это записывается следующим образом:

$$k \quad k_0 \exp \quad \frac{U_0 \quad r}{RT} \quad k_0 \exp \quad \frac{U_0 \quad E_r \ 0}{RT} \tag{1.10}$$

где $E_r$ – релаксирующий модуль; $U_0$ – начальная энергия взаимодействия релаксаторов; $_r$ – релаксирующее напряжение; $_0$ – постоянная деформация, – флуктуационный объем, в котором происходит элементарный акт взаимодействия релаксаторов.

В линейной области механического поведения при малых напряжениях и деформациях избыточный свободный объем еще не образуется и величина = 0, и. константа скорости взаимодействия релаксаторов описывается соотношением $k \quad k_0 \exp \quad U_0 / RT$ . В него не входит величина механического напряжения. При увеличении постоянной деформации $_0$ появляется заметный избыточный свободный объем. Тогда константа скорости взаимодействия релаксаторов начинает зависеть от напряжения, что с рассматриваемых позиций характеризует переход к нелинейному механическому поведению. Величина $k^*$ становится зависимой от напряжения, а также от релаксирующего модуля согласно выражению (1.10). Аппроксимация кривых релаксации напряжения в нелинейной области происходит с большей точностью, и одновременно определяется избыточный флуктуационный объем , в котором происходит элементарный акт взаимодействия релаксаторов.

# ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

## 2.1 Область применения

В работах [31,55,60] имеются сведения о том, что гибридные связующие могут найти применение в качестве стабилизаторов грунтов, которые используются при укладке фундаментов, строительстве дорог, прокладке туннелей и т.п. В работе [31] показана возможность применения таких связующих в производстве древесно-стружечных плит и пластиков, для изготовления черепицы и гибкой кровли. Также они применяются в качестве антикоррозионных покрытий и красок [40].

Материалы на основе жидких стекол характеризуются высокой когезионной прочностью, не выделяют пожароопасных летучих компонентов, не загрязняют окружающую среду в процессе эксплуатации и не подвергаются коррозии. Также надо отметить их достаточно низкую стоимость и безопасность. Растворы жидкого стекла обладают клейкостью и липкостью, что позволяет склеивать различные поверхности [53].

Жидкие стекла используются при производстве строительных материалов [10,29]. Они применяются в качестве связующих при получении композиционных материалов различного состава и назначения. В частности, жидкие стекла добавляются в цемент с целью улучшения устойчивости к действию влаги, предотвращения появления плесени и грибков и повышения жаростойкости [40].

## 2.2 Экспериментальна часть

Рассмотрим релаксационные свойства приведенных (см. таблица 2.1) гибридных органо-неорганических композитов различного химического состава, обеспечивающих повышенную теплостойкость.

На рисунке 2.1 представлены кривые релаксации напряжения при деформации 3% и температуре 25$^{o}$C.

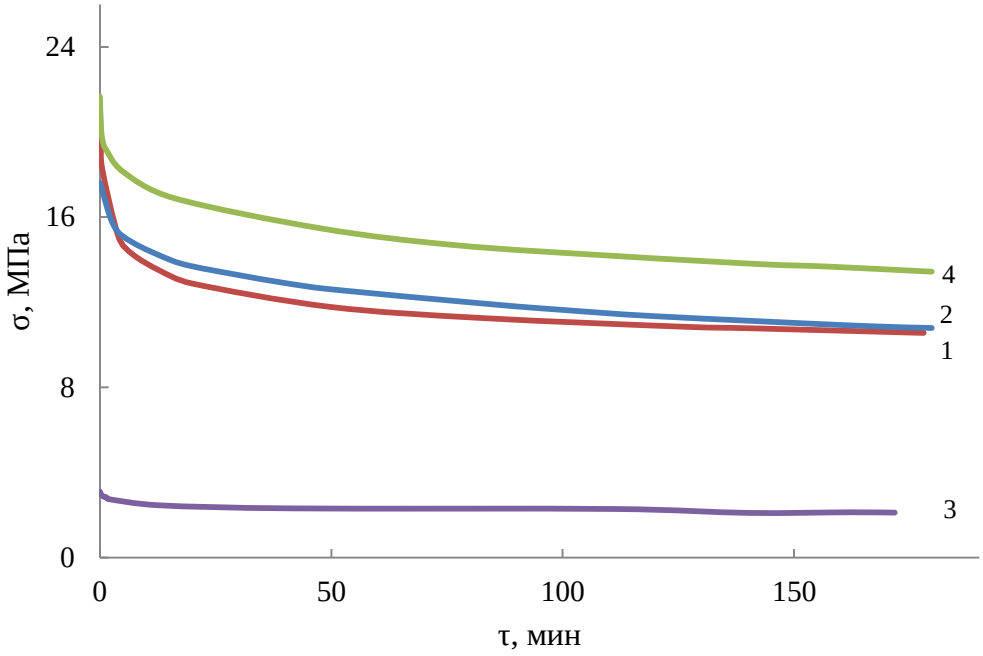



**Рисунок 2.1** *Зависимость напряжения от времени для образцов 1-4.*

Наибольшей величиной начального экспериментального напряжения σ0, которая составляет 21МПа, обладает образец 4. Образцы 1 и 2 обладают меньшей величиной $_0$, которая составляет от 18 до 20 МПа. Наименьшей величиной σ0 обладает образец 3. Это напрямую связано с исходным компонентным составом образцов. Так, по сравнению с другими исследуемыми образцами, образец 3 содержит наименьшее количество жидкого стекла 13 мас. % (таблица 2.1), которое при испарении воды превращается в кремнезем, составляющий примерно 6,5% от общего количества исходных материалов; наибольшее количество ТДИ (18,5%) и наименьшее количество ПИЦ (8,7%). Остальные образцы содержат значительное количество жидкого стекла, особенно образцы *1* и *2*.

Напряжение, которое развивается в образце за 3 ч процесса релаксации 180, является наибольшим для всех образцов, кроме образца 3. Этот образец релаксирует очень слабо и обладает напряжением через 3 ч процесса релаксации, равным примерно 2 МПа. Исследование процесса релаксации напряжения при разных температурах проведено для образца 4. Кривые релаксации напряжения для этого образца показаны на рисунке 2.2.

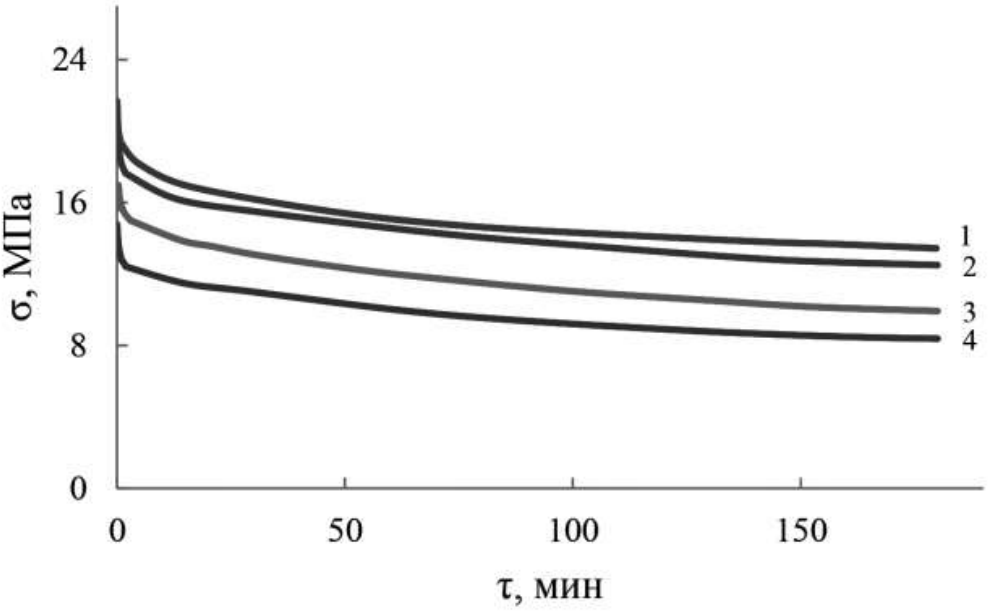



**Рисунок 2.2** *Зависимость напряжения от времени для образца 4 при разных температурах. Температура равна 25°С (1), 50°С (2), 85°С (3) и 105°С (4).*

Видно, что повышение температуры до 50 °С лишь незначительно сказывается на процессе релаксации напряжения. При температуре 85 °С напряжение релаксирует более интенсивно и при 105 °С релаксирующее напряжение еще более снижается. На рисунке 2.3 показаны температурные зависимости начальных и конечных напряжений.

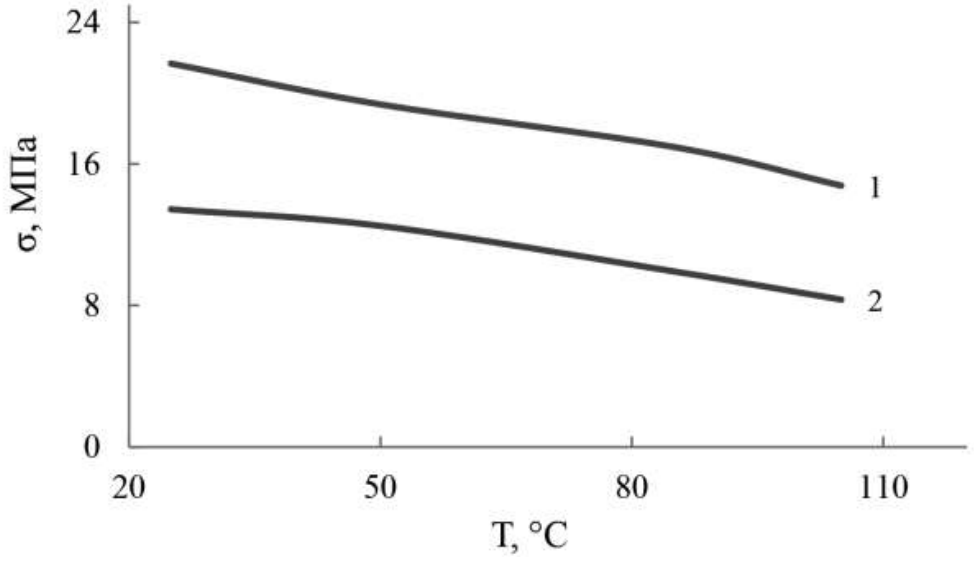



**Рисунок 2.3** *Температурная зависимость начальных $\sigma_0$ (1) и конечных $\sigma_\infty$ (2) напряжений*

## 2.3 Результаты исследования

На рисунке 2.4 для более наглядного представления характера релаксации показаны величины относительного спада напряжения. Наименьший спад напряжения характерен для образца 4 при температуре 50°C.

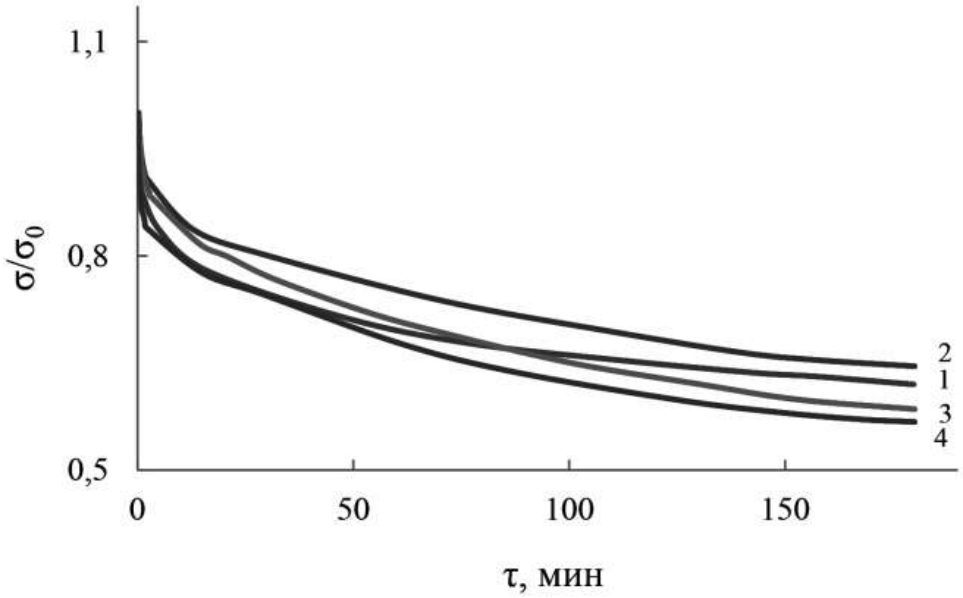



**Рисунок 2.4** *Зависимость $\sigma/\sigma_0$ от времени при разных температурах. Температура равна 25°C (1), 50°C (2), 85°C (3) и 105°C (4).*

Таким образом, показано, что характер релаксационных кривых напрямую зависит от химического состава рассматриваемых гибридных композитов. Установлено, что для поддержания одной и той же деформации в условиях релаксации напряжения для образца 4 требуются более высокие напряжения по сравнению с образцами 1, 2 и 3, что говорит о лучшей сопротивляемости деформированию исследуемого образца. Это объясняется формированием более плотной сетки, что и приводит к увеличению жесткости в конечном полимере.

# ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДПК, СОДЕРЖАЩИХ КОМБИНИРОВАННЫЙ ДРЕВЕСНЫЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ

Вторым этапом в ходе научно-исследовательской работы было проведено исследование релаксационных свойств террасных досок, содержащих комбинированный древесный и минеральный наполнитель.

## 3.1 Область применения

Для производства террасной доски отечественная Компания Savewood использует в качестве матричного полимера поливинилхлорид (ПВХ).

Свойства террасных досок изучены в работах [47,49]. Что касается вообще изделий из ДПК, то имеются довольно ограниченные сведения по производству этих изделий и зависимостям их физико-химических свойств от состава полимерной матрицы [8,18,34,35,38,56]. Рассматриваются в основном предельные механические свойства. К ним относятся модуль упругости, предел прочности при сжатии, растяжении и изгибе, удельная ударная вязкость, стойкость к растрескиванию, твердость.

Исследование ДПК на основе ПВХ проведено в ряде работ [8,9,52,56,64]. Способы изготовления ДПК изложены в работах [3,13,30]. Материалы ДПК широко используются в строительстве [7,55]. Поскольку такие композиты используются в условиях действия влаги, температурных воздействий, УФ излучения, а также под действием механической нагрузки разных видов, оценка качества продукции и сравнение разных типов террасных досок должны проводиться с учетом всех перечисленных факторов. Прочностные свойства ДПК описаны, например, в работах [16,17,18,41,65,68].

Для полимерных материалов помимо предельных прочностных и деформационных свойств важно измерять релаксацию напряжения и ползучесть. Если релаксация напряжения развивается интенсивно, это приводит к потере механической работоспособности изделий за определенный срок, связанный с таким параметром, как время релаксации [1,2,20,21,22,23,24].

### 3.2 Экспериментальная часть

Измерения проводили на модифицированном приборе для микромеханических испытаний. Испытывали образцы, состав которых показан в таблице 3.1.

**Таблица 3.1** *Составы образцов 1-6*

| **Номер образца** | **Доля мела, %** | **Доля древесной муки, %** | **Температура 1-го перехода, ºС** | **Температура 2-го перехода, ºС** | **Температура 3-го перехода, ºС** |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 80 | 20 | 80 | 225 | 560 |
| 2 | - | - | 81 | 202 | - |
| 3 | 40 | 60 | 78 | 230 | - |
| 4 (2-х кратная переработка) | 40 | 60 | 78 | 217 | - |
| 5 | 70 | 30 | 78 | 210 | - |
| 6 | 30 | 70 | 79 | 216 | - |

*Образец № 2 произведен не в Компании Savewood, а в другой отечественной компании. Он также содержит в качестве матричного полимера ПВХ.

Аппроксимацию кривых релаксации напряжения проводили с помощью специально написанной компьютерной программы. На рисунке 3.2.1 в качестве примера показан характер аппроксимации кривых релаксации напряжения при деформации 3% с использованием уравнения Больцмана и ядер релаксации $_1( )$ и $_2( )$ (краткое описание уравнения Больцмана и ядер релаксации см. Глава 1). Во всех случаях аппроксимация наиболее точно осуществляется при использовании ядра $_1( )$,что видно, как из рисунка 3.1, так и из табл. 3.1. Коэффициент корреляции при использовании ядра $_1( )$ близок к 1 и несколько превышает коэффициент корреляции, который получается при использовании ядра $_2( )$.

То же самое справедливо и при других температурах (см. рисунок 3.1 и табл. 3.2).

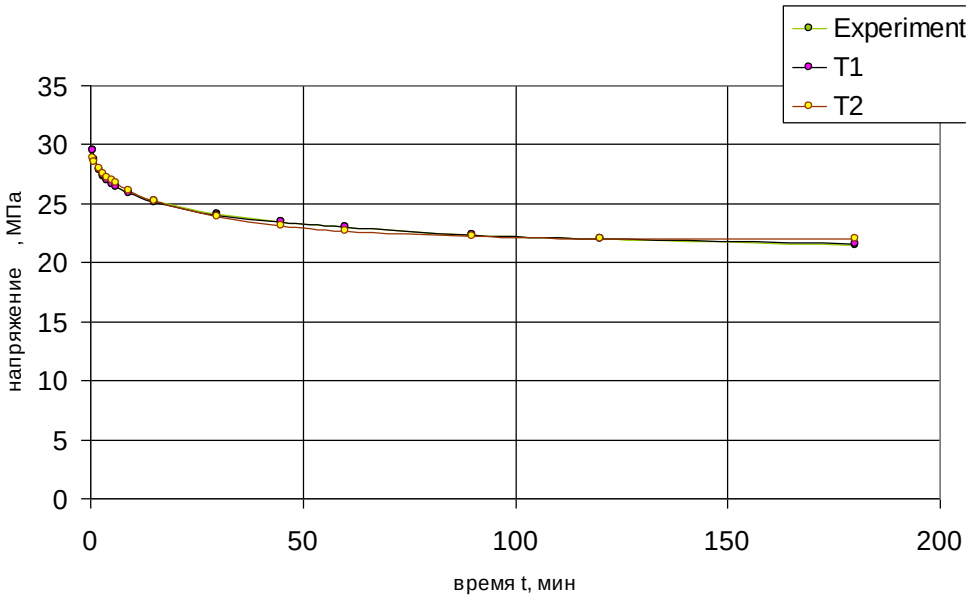



**Рисунок 3.1** *Аппроксимация кривой релаксации напряжения при температуре 20°C, деформации $_0$ = 3 % образца № 3, содержащего 40% $CaCO_3$ и 60% древесной муки.*

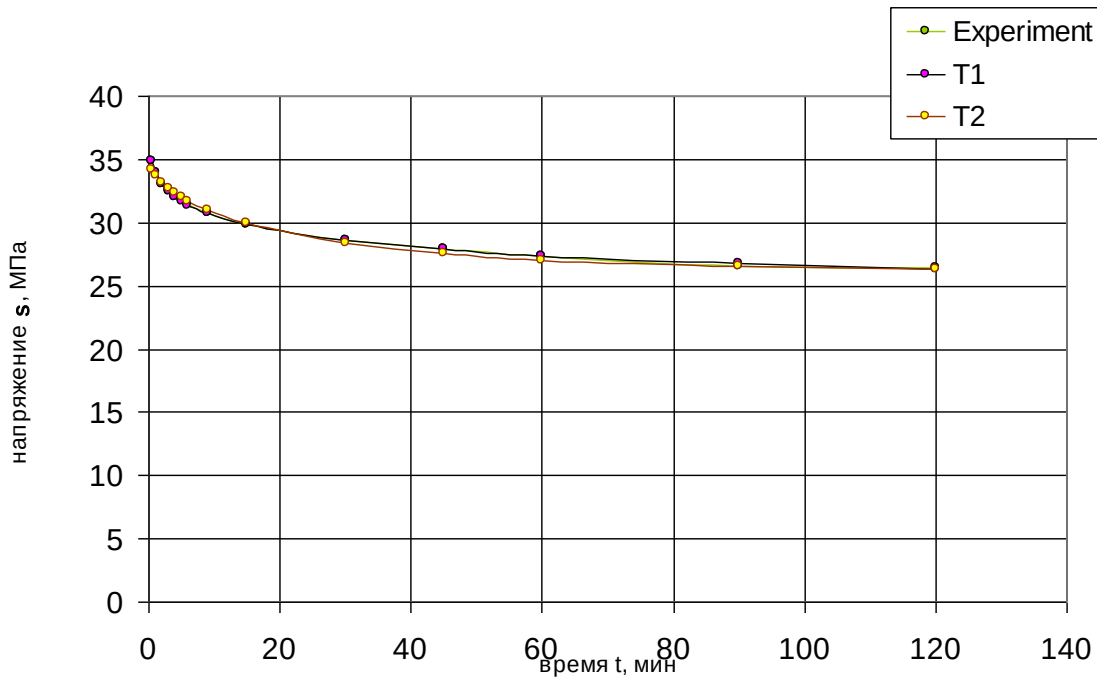



**Рисунок 3.2** *Аппроксимация кривой релаксации напряжения при температуре 50°C, деформации $_0$ = 3 % образца № 3, содержащего 40% $CaCO_3$ и 60% древесной муки.*

Для анализа нелинейного механического поведения материалов при разных деформациях построены зависимости релаксирующего напряжения от времени при разных постоянных деформациях (рисунок 3.3), а также зависимости релаксирующего модуля от времени при разных деформациях (рисунок 3.4). Образец № 1 – это стандартный образец, полученный компанией Savewood, содержащий в качестве матричного полимера поливинилхлорид (ПВХ). Образец № 3 – это материал, содержащий комбинированный наполнитель, состоящий из смеси мела и древесной муки в соотношении 40/60. Из рисунков (3.3) и (3.4) отчетливо видно, что с ростом деформации модуль упругости существенно снижается на всем протяжении релаксационной кривой. Это свидетельствует о том, что нелинейное поведение начинается уже при деформации 3%, и при деформациях 4 и 5% эта нелинейность усиливается. Нелинейность механического поведения заключается в том, что параметры релаксационного процесса не являются постоянными при разных деформациях, а зависят от самого механического напряжения.

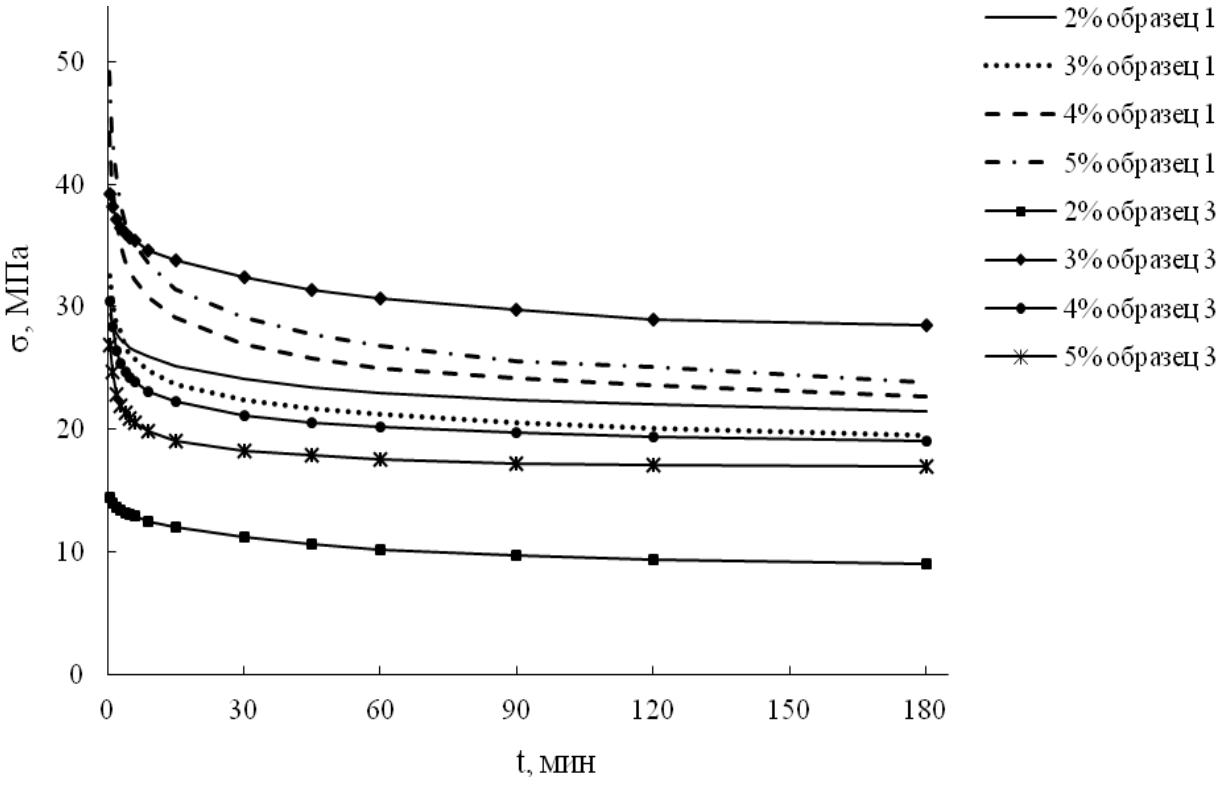



**Рисунок 3.3** *Зависимость напряжения от времени при различных деформациях для образцов 1 и 3.*

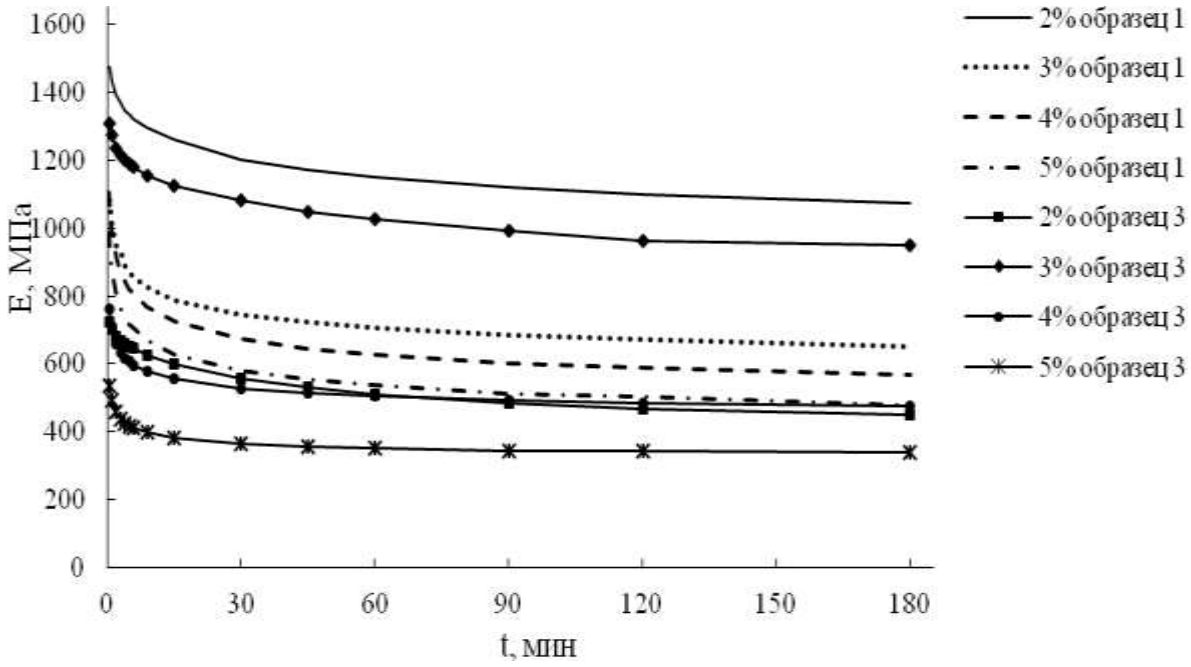



**Рисунок 3.4** *Зависимость релаксирующего модуля от времени при различных деформациях для образцов 1 и 3*

Теперь проанализируем влияние температуры. Из рисунка 3.5 видно, что для образца № 3 релаксация напряжения при деформации $\varepsilon_0$ = 3% практически не изменяется при температурах 20 и 35°С. При температурах 50 и 70°С кривые релаксирующих напряжений снижаются, как и релаксирующие модули (рисунок 3.2.6).

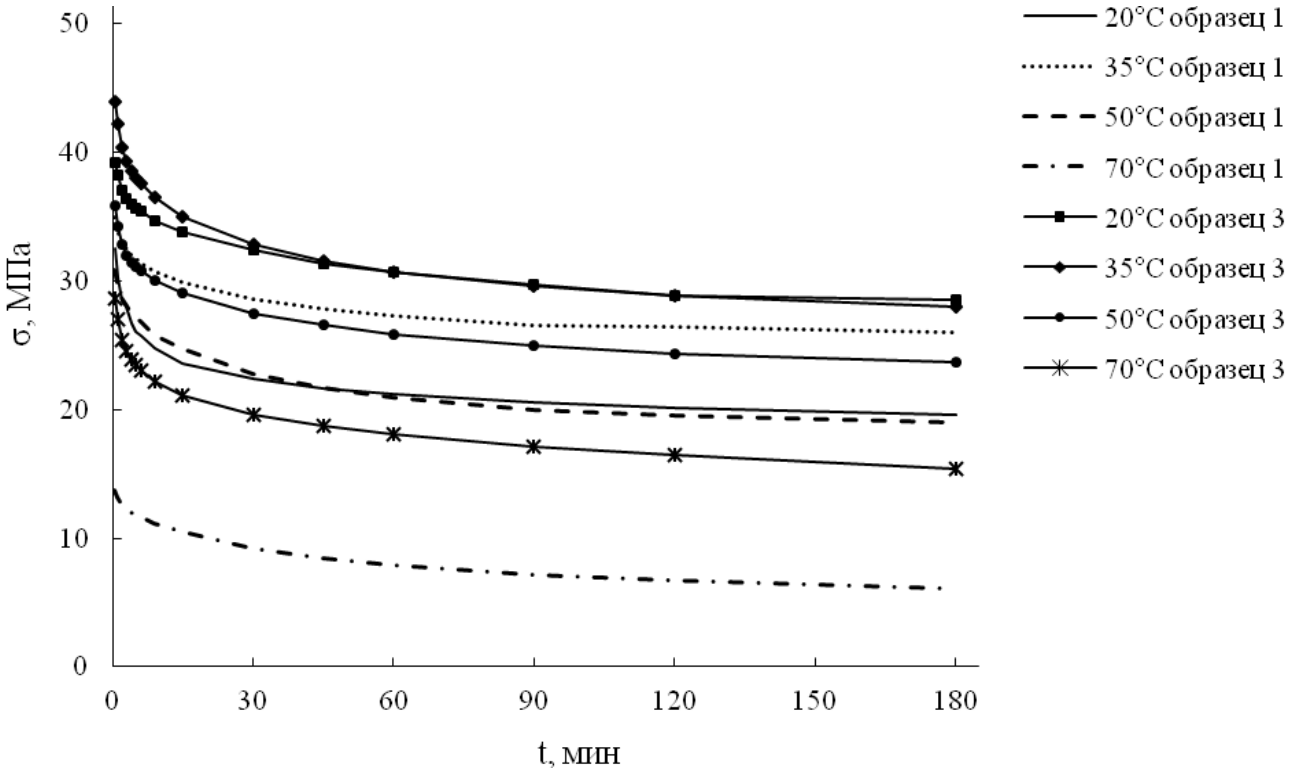



**Рисунок 3.5** *Кривые релаксации напряжения при разных температурах и деформации 3 %.*

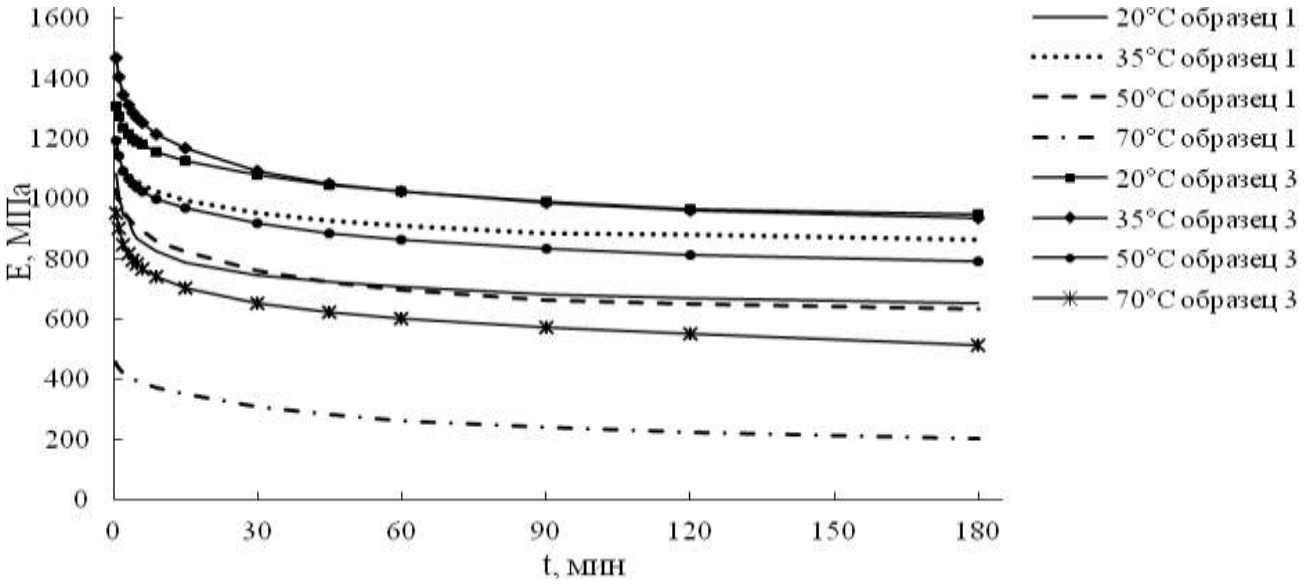



**Рисунок 3.6** *Кривые релаксации модуля при деформации 3 % и разных температурах.*

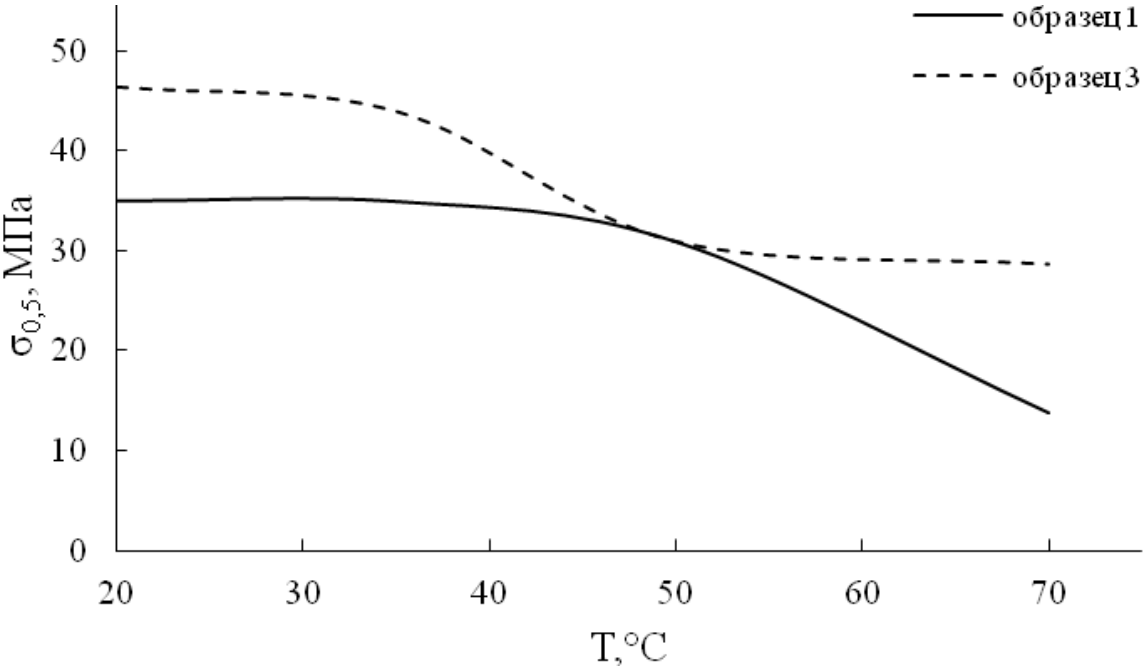



**Рисунок 3.7** *Зависимость напряжения $\sigma_{0.5}$ от температуры*

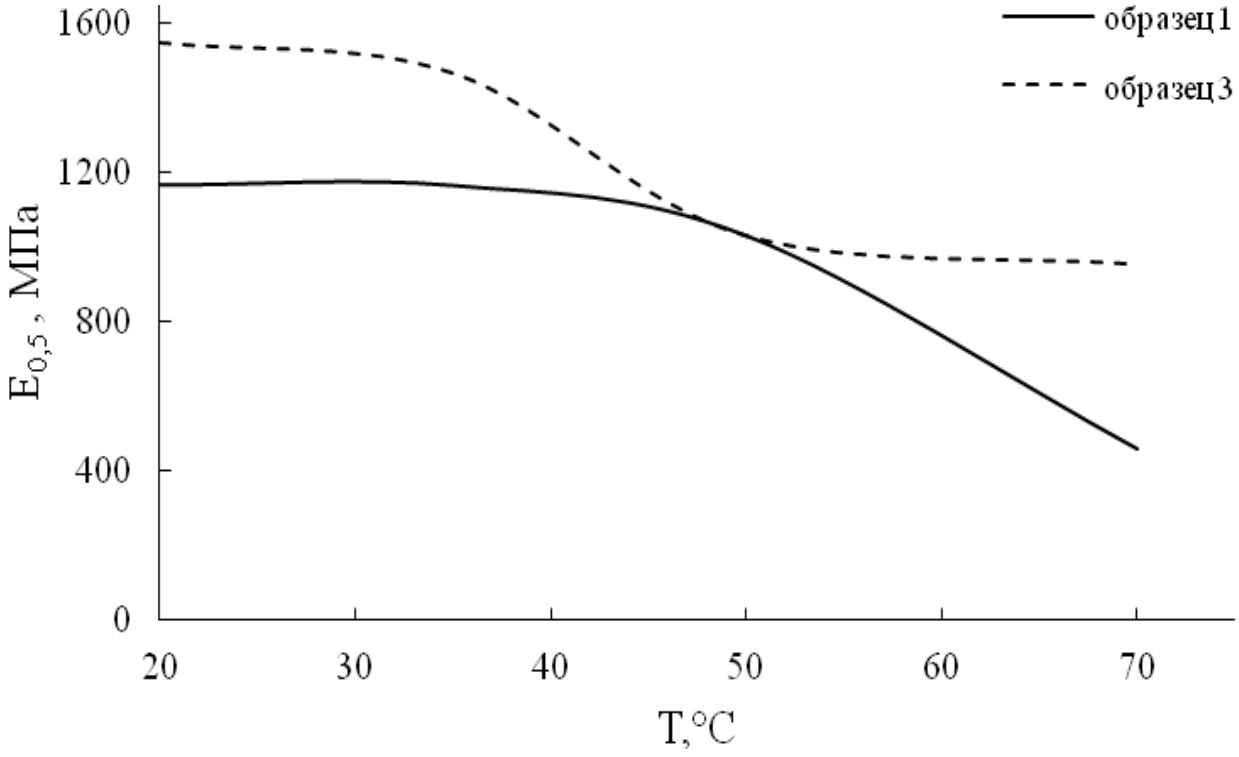



**Рисунок 3.8** *Зависимость релаксационного модуля E от температуры.*

На рисунках 3.7 и 3.8 показаны зависимости релаксирующего напряжения $\sigma_{0.5}$ и модуля $E_{0.5}$ от температуры. Хорошо видно, что эти характеристики

практически не изменяются при изменении температуры от 20 до 35°С, затем с повышением температуры до 50°С они резко падают, а затем слабо уменьшаются.

### 3.3 Результаты исследования

Проанализируем результаты аппроксимации кривых релаксации напряжения для образца № 3. Физические параметры, полученные в результате аппроксимации, внесены в таблицу 3.2.2 (параметры для стандартного образца имеются в работе [25]).

**Таблица 3.2** *Результаты аппроксимации кривых релаксации напряжения образца № 3 при деформации 3 % и разных температурах*

| **Ядро $T_1(\tau)$** | | | | | | | **Экспериментальные значения** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Температура, °С** | ***k*, мин$^{-1}$** | **r** | ***A*, Дж·моль/м$^3$** | **n** | **$\sigma_0$, МПа** | **$\sigma_\infty$, МПа** | **$\sigma_{0.5}$, МПа** | **$\sigma_{180}$, МПа** |
| 20 | 0.01 | 0.997 | $1.96\cdot10^6$ | 6.0 | 61.70 | 31.23 | 46.45 | 31.82 |
| 35 | 0.01 | 0.999 | $2.30\cdot10^6$ | 6.0 | 61.51 | 26.96 | 43.98 | 28.05 |
| 50 | 0.01 | 0.997 | $1.74\cdot10^6$ | 6.0 | 48.44 | 23.05 | 30.88 | 19.04 |
| 70 | 0.01 | 0.996 | $1.77\cdot10^6$ | 6.0 | 42.08 | 14.92 | 28.60 | 15.43 |

| **Ядро $T_2(\tau)$** | | | | | | | **Экспериментальные значения** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Температура, °С** | **γ,** | **r** | ***A*, Дж·моль/м$^3$** | **a** | **$\sigma_0$, МПа** | **$\sigma_\infty$, МПа** | **$\sigma_{0.5}$, МПа** | **$\sigma_{180}$, МПа** |
| 20 | 0.5 | 0.973 | $3.51\cdot10^6$ | 0.0403 | 46.28 | 32.89 | 46.45 | 31.82 |
| 35 | 0.5 | 0.983 | $3.50\cdot10^6$ | 0.0403 | 35.13 | 28.82 | 43.98 | 28.05 |
| 50 | 0.5 | 0.994 | $2.39\cdot10^6$ | 0.0403 | 31.62 | 19.61 | 30.88 | 19.04 |
| 70 | 0.5 | 0.970 | $2.61\cdot10^6$ | 0.0403 | 28.33 | 16.41 | 28.60 | 15.43 |

Проанализируем влияние температуры. Константа скорости взаимодействия релаксаторов *k* составляет 0,01 мин$^{-1}$, а величина *A* с ростом температуры от 20 до 35°С несколько возрастает, а затем существенно снижается и принимает примерно постоянное значение. Порядок реакции *n* при всех

температурах одинаковый, равный 6, т.е. количество активных соударений релаксаторов в единичном акте взаимодействия релаксаторов постоянно и имеет достаточно большое значение.

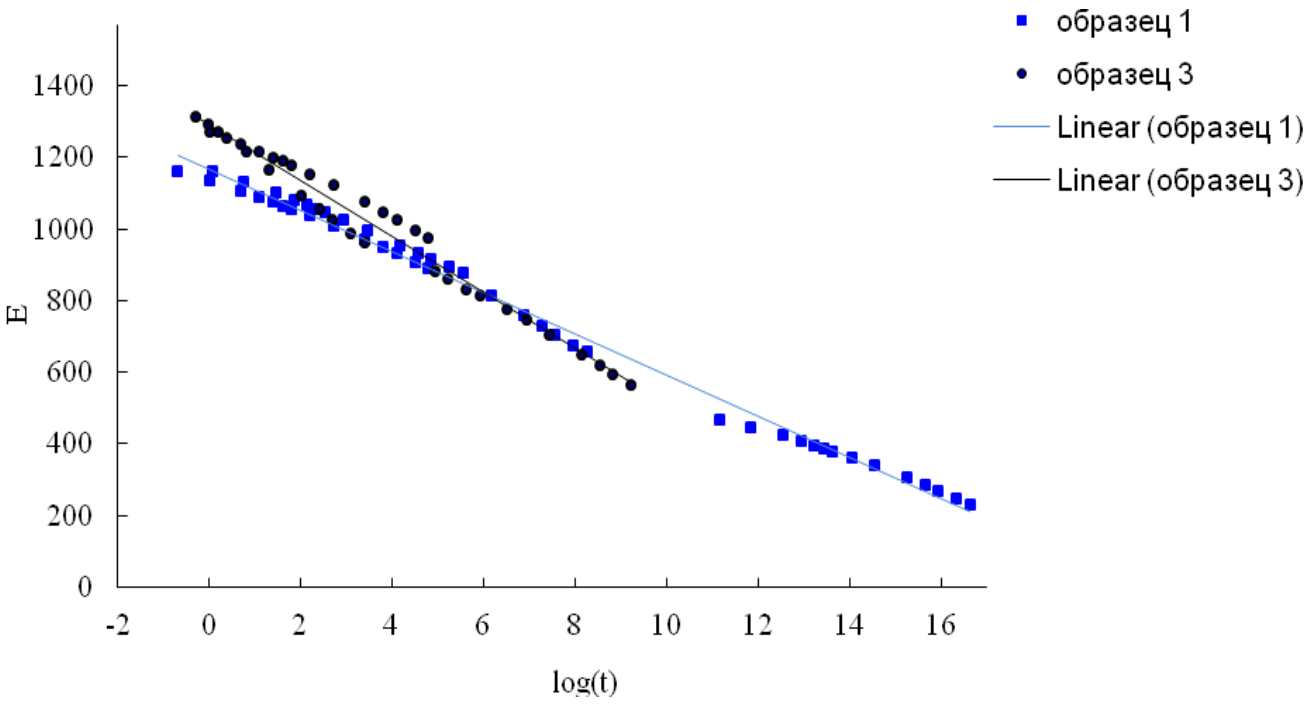



**Рисунок 3.9** *Обобщенные кривые для образцов 1 и 3 (графики построены по результатам расчетных данных программы, проведена линия тренда).*

# ГЛАВА 4. КЛИМАТИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ

## 4.1 Влияние климатических воздействий на механические и термические свойства

Сначала рассмотрим механические и термические свойства, а также водопоглощение стандартных образцов ДПК, выпускаемых компанией Savewood. Ранее были проведены испытания образцов ДПК [61,62], производимых этой компанией, и проведено сравнение с образцами, производимыми другими отечественными и зарубежными компаниями. Измеряли механические свойства (модуль упругости и прочность при растяжении и изгибе, удельную ударную вязкость, истираемость, твердость, термические характеристики, устойчивость к климатическим воздействиям). Среди термических характеристик – температурные зависимости деформации при действии небольшой нагрузки на образец (термомеханические кривые), коэффициенты термического расширения и релаксационные переходы в широком интервале температур. Среди климатических воздействий – действие УФ-облучения и влаги. Приведем краткое описание этих характеристик.

На рисунке 4.1 показана усредненная кривая растяжения одного из образцов, производимых компанией Savewood. Измерение проводилось на универсальной испытательной машине LLOID Instrument LR5K Plus при комнатной температуре и скорости растяжения 50 мм/мин. Определенный по начальному участку кривой растяжения модуль упругости составлял 1520 МПа, прочность при разрыве 25.0 МПа, удлинение при разрыве 2.9 %.

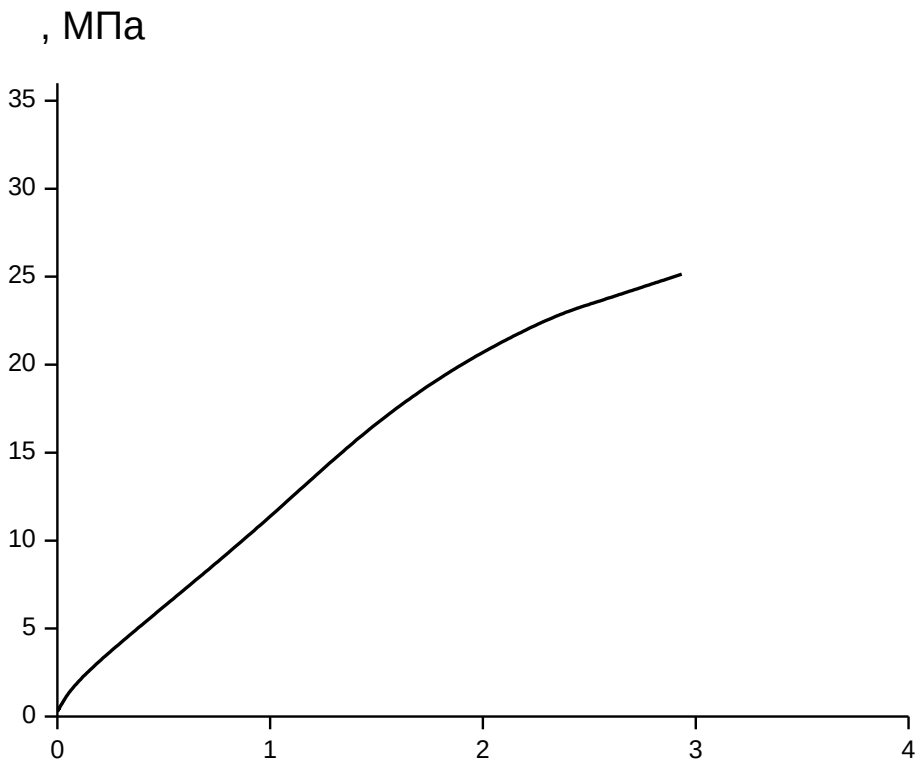



**Рисунок 4.1** *Усредненная кривая растяжения стандартного образца ДПК, производимого компанией Savewood на основе матричного полимера ПВХ.*

Измерения термомеханических кривых проводились в работе [62] на приборе TMA Q400 (TAInstruments). Определялась зависимости деформации от температуры в условиях пенетрации пуансона в цилиндрический образец при росте температуры 5 град/мин. Диаметр пуансона составлял 2.5 мм, нагрузка на пуансон – 10 г. На рисунке 4.2 показана термомеханическая кривая стандартного образца, производимого компанией Savewood. Наблюдается релаксационный переход при 75$^{o}$C, связанный с расстекловыванием ПВХ. Второй переход наблюдается при температуре около 200$^{o}$C, связанный с размягчением лигнина, входящего в состав древесного наполнителя.

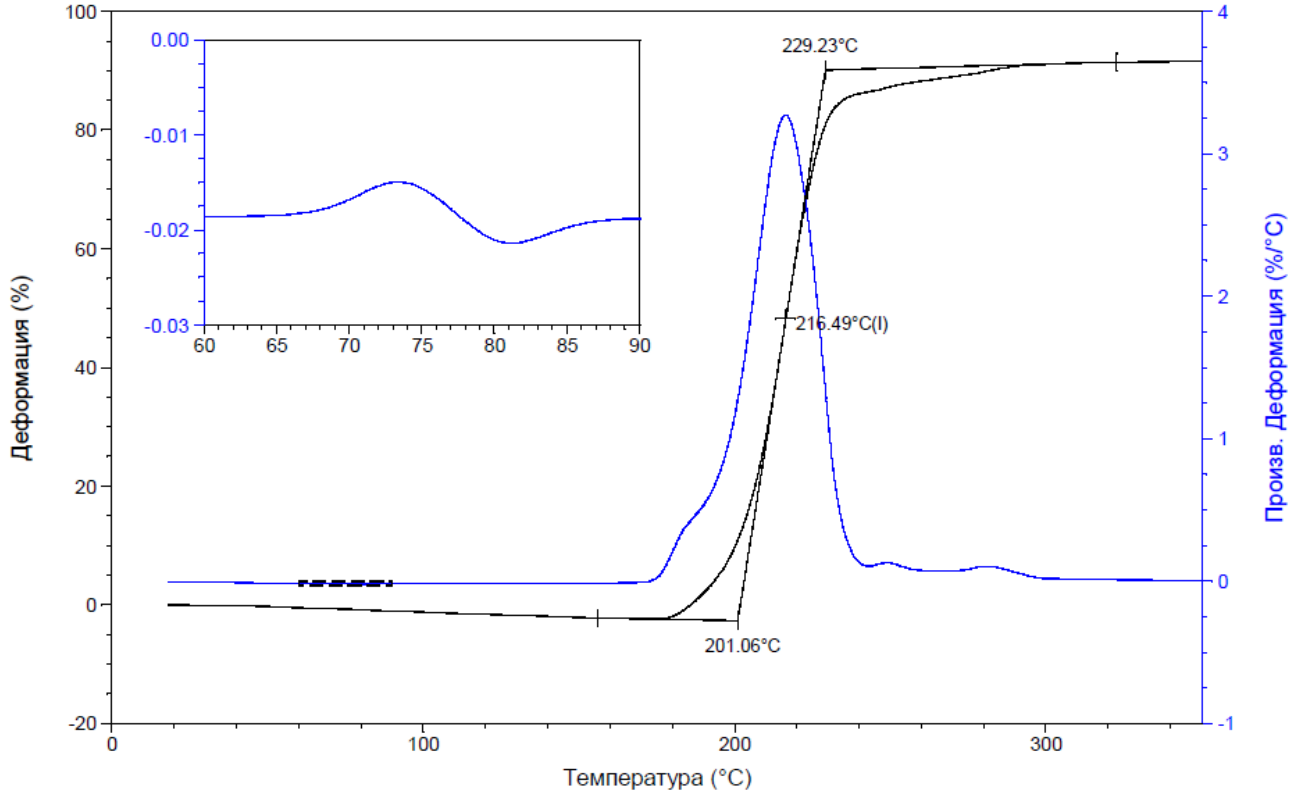



**Рисунок 4.2** *Термомеханическая кривая и производная по деформации стандартного образца, производимого компанией Savewood. В верхнем левом углу показана производная по деформации в интервале температур 60-90°C.*

Для детального анализа коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) на приборе TMA Q400 (TAInstruments) проводилось измерение размера образца при очень малой нагрузке на пуансон, равной 0,05г [62]. Температурная зависимость изменения размеров стандартного образца показана на рисунке 3 во всем исследованном интервале температур. В интервале рабочих температур от -30 до 50°C коэффициент термического расширения имеет небольшое значение (от 63 до 120 мкм/м·град), характерное для материалов, в которых полимер находится в стеклообразном или в частично-кристаллическом состоянии. Значения КЛТР приведены на самом рисунке 4.3.

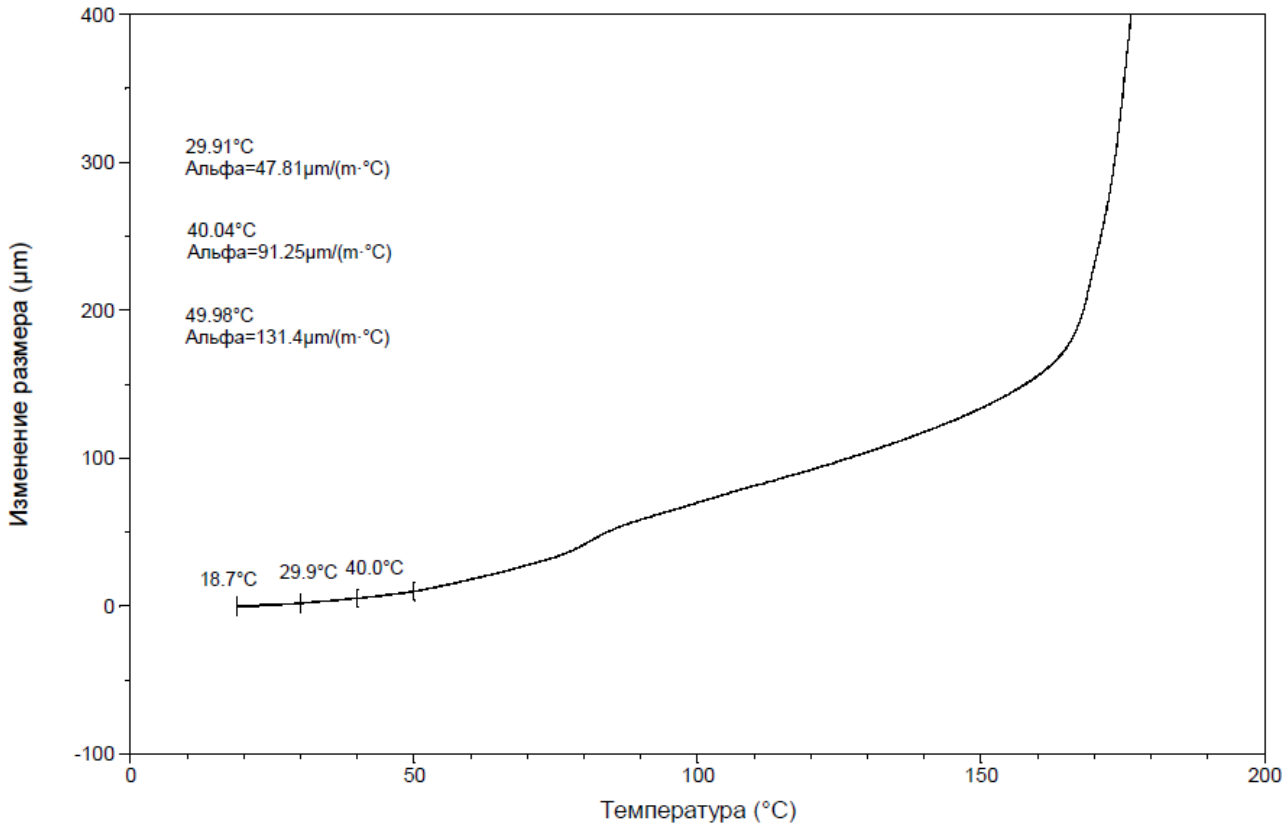



**Рисунок 4.3** *Зависимость изменения размера стандартного образца, производимого компанией Savewood, от температуры, а также величины КЛТР в разных интервалах температур.*

Истираемость в работе [55, 62] определялась на машине барабанного типа, построенной в ИНЭОС РАН. Величина истираемости *Abr* оценивалась потерей первоначальной массой образца, отнесенной к площади поверхности истирания *F*:

$$Abr \quad \frac{m_1 \quad m_2}{F} \tag{4.1}$$

где $m_1$ и $m_2$ – массы образца до и после истирания соответственно.

Величина истираемости оказалась равной 9.29·10-5 г/см$^2$. Такая чрезвычайная малая истираемость показывает, что изделия из ДПК, производимые компанией Savewood, обладают высокой износостойкостью, и на основании результатов всех проделанных остальных экспериментов по стойкости к УФ-облучению и механическим релаксационным свойствам можно утверждать, что эти изделия проработают многие годы.

Испытания на удельную ударную вязкость были проведены в работе [61] при положительных и отрицательных температурах, что актуально для большинства регионов России. Полученные результаты суммированы в таблице 4.1.

**Таблица 4.1** *Значения удельной ударной вязкости при положительных и отрицательных температурах.*

| **Температура, ºС** | **Удельная ударная вязкость, кДж/м$^2$** |
|---|---|
| 18 | 8.9 |
| 0 | 6.4 |
| -21 | 6.0 |
| -70 | 7.1 |

В целом величины удельной ударной вязкости при отрицательных температурах показывают, что разрушение при ударе не является хрупким и находится на уровне большого количества полимерных материалов. Даже при -70ºС сохраняется достаточно высокая удельная ударная вязкость, равная 7.1 кДж/м$^2$, практически сопоставимая со значениями при 0 С и при -21 С, т.е. материал не обладает хрупкостью даже при такой низкой температуре.

Таким образом, ДПК-материалы, производимые компанией Savewood, обладают хорошими механическими свойствами, малой истираемостью и устойчивостью к климатическим воздействиям. Однако, как будет видно из дальнейшего, они обладают относительно большим водопоглощением. Поэтому задача снижения водопоглощения является актуальной, и ее решение будет способствовать увеличению срока службы изделий и конструкций из такого материала. Модификация таких материалов, используемых для исследований в данной работе, осуществлялась компанией Savewood путем замены части древесного наполнителя на минеральный наполнитель, в качестве которого выбран $CaCO_3$ (мел). Действительно, как известно, древесина подвергается относительно заметному набуханию (водопоглощению), что приводит к набуханию изделий на основе ДПК. Частичная замена древесной муки на

минеральный наполнитель может привести к заметному снижению набухания, что и было подтверждено в данной работе. При этом могут ухудшаться некоторые механические свойства. Поэтому актуальной задачей является установление оптимального соотношения древесного и минерального наполнителей, что является основной задачей данной работы.

## 4.2 Экспериментальная часть

Дальнейшее рассмотрение проведем путем сопоставления свойств стандартного образца ДПК, производимого компанией Savewood (контрольный образец), со свойствами модифицированных образцов, полученных и исследованных в данной работе. В таблице 4.2 приведены составы образцов ДПК, использованные в данной работе.

**Таблица 4.2** *Состав образцов*

| **Номер образца** | **Доля мела, %** | **Доля древесной муки, %** |
|---|---|---|
| Контрольный | 0 | 100 |
| 1 | 80 | 20 |
| 2* | - | - |
| 3 | 40 | 60 |
| 4 (2-х кратная переработка) | 40 | 60 |
| 5 | 70 | 30 |
| 6 | 30 | 70 |

*Образец № 2 произведен не в Компании Savewood, а в другой отечественной компании. Он также содержит в качестве матричного полимера ПВХ.

### Механические свойства

Получены кривые сжатия для всех образцов 1-6. В качестве примера кривая сжатия для образца № 3 показана на рисунке 4.4.

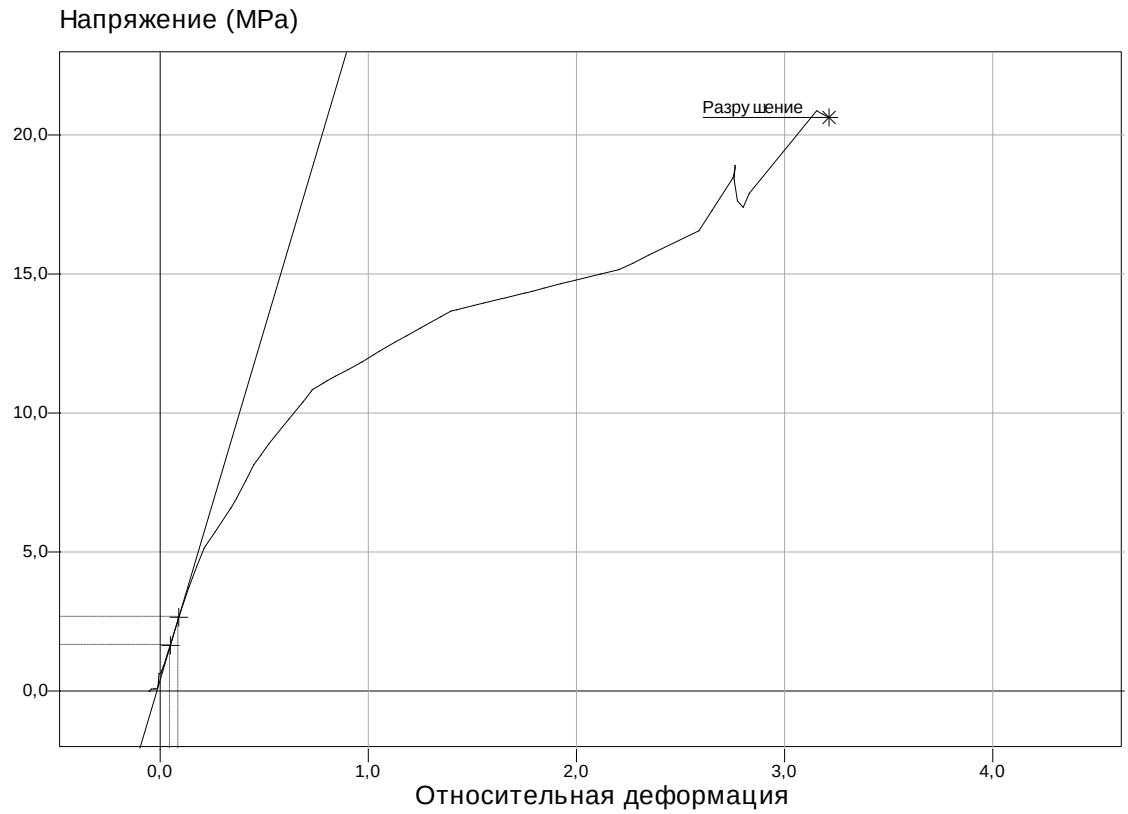



**Рисунок 4.4** *Кривая растяжения образца № 3.*

Механические свойства образцов 1-6 приведены в таблице 4.3.

**Таблица 4.3** *Механические свойства исследуемых образцов*

| **Номер образца** | **Модуль Юнга (МРа)** | **Напряжение при разрыве (МРа)** | **Относительная деформация при разрыве, %** | **Удельная ударная вязкость, кДж/м$^2$** | **Прочность при изгибе, МПа** | **Водопоглощение, %** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Контрольный** | 2260 | 30.5 | 2.47 | 8.9 | 63.9 | 1.25 |
| **1** | 2050 | 18.8 | 2.73 | 3.71 | 25.0 | 0.08 |
| **2** | 1750 | 24.8 | 3.37 | 6.25 | 43.7 | 0.01 |
| **3** | 2160 | 16.7 | 3.40 | 6.83 | 48.1 | 0.013 |
| **4** | 2420 | 23.5 | 2.65 | 7.74 | 64.8 | 0.005 |
| **5** | 2880 | 32.0 | 2.57 | 3.23 | 31.8 | 0.025 |
| **6** | 2680 | 26.0 | 2.07 | 4.23 | 42.7 | 0.98 |

### 4.3 Водопоглощение

Исследование проводилось согласно ГОСТу 4650-80 (Пластмассы. Методы определения водопоглощения). Использовали квадратные образцы со стороной 50 ± 1 мм. Для исследования применялся жидкостный термостат ТС-16 с погрешностью регулирования температуры ±1.0°С. Использовался эксикатор согласно ГОСТу 25336, сосуд из эмалированной стали, измерительный прибор для определения длины и толщины образцов с погрешностью ≤ 0.1 мм, дистиллированная вода по ГОСТу 6709, пятиокись фосфора, лабораторные весы общего назначения по ГОСТу 24104 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200г.

Перед испытанием образцы высушивались при (50 ± 2)°С в течение (24 ± 1) ч, а затем охлаждались в эксикаторе над осушителем при (23 ± 2)°С. После охлаждения образцы были вынуты из эксикатора, взвешены, измерены длина, ширина и толщина. После этого, образцы были погружены в дистиллированную воду и выдержаны при (23 ± 2)°С в течение (24 ± 1) ч. После извлечения образцов из воды они были протерты чистой сухой тканью, снова взвешены и их размеры измерены во всех направлениях. Массовую долю воды, поглощенную образцом, вычисляли по формуле:

$$x \quad \frac{m_2 \quad m_1}{m_1} \ 100\% \qquad (4.2)$$

где $m_1$ — исходная масса образца, $m_2$ — масса образца после эксперимента по выдержке в воде.

Набухание в разных направлениях вычисляли по формуле:

$$\frac{x_2 \quad x_1}{x_1} \ 100\% \qquad (4.3)$$

где $x_1$ – размер образца перед погружением в воду, $x_2$ – размер образца после извлечения из воды.

Результаты измерений и расчетов имеются таблице 4.4.

**Таблица 4.4** *Значения водопоглощения и набухания в трех направлениях для исследованных образцов*

| **Водопоглощение, %** | **Контрольный образец Savewood** | **Образец №1** | **Образец №2** | **Образец №3** | **Образец №4** | **Образец №5** | **Образец №6** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1,25 | 0,08 | 0,01 | 0,013 | 0,005 | 0,025 | 0,98 |
| по длине, % | 0,12 | 0,02 | 0,04 | 0,02 | 0,004 | 0,014 | 0,06 |
| по ширине, % | 0,165 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,008 | 0,018 | 0,12 |
| по толщине, % | 0,94 | 0,31 | 0,55 | 0,28 | 0,47 | 0,11 | 0,68 |

## 4.4 Результаты исследования

Первый вывод заключается в том, что общая величина водопоглощения для контрольного образца, производимого компанией Savewood и не содержащего минерального наполнителя, всегда существенно выше, чем величина водопоглощения для всех остальных образцов, содержащих такие добавки.

Были также проведены детальные измерения водопоглощения по длине образцов, их ширине и толщине. Во всех случаях водопоглощение по различным направлениям, оцененное по изменению размеров образца после выдержки в воде, всегда меньше для образцов, содержащих минеральные добавки в виде мела.

Проведены также эксперименты по водопоглощению и набуханию в течение различного времени. Результаты измерений сведены в таблицы 4.5 и 4.6. Видно, что длительное водопоглощение и набухание существенно меньше для модифицированных образцов, содержащих минеральный наполнитель, чем для стандартного образца при кратковременной выдержке в воде.

**Таблица 4.5** *Водопоглощение после выдержки в течение 84 ч (3.5 суток).*

| Водопоглощение, % | Образец № 4 толщиной 5 мм |
|---|---|
| | 0.016 |
| Набухание по длине, % | 0.007 |
| Набухание по ширине, % | 0.052 |
| Набухание по толщине, % | 0.67 |

**Таблица 4.6** *Водопоглощение после выдержки в течение 264 ч (11 суток).*

| Водопоглощение, % | Образец № 3 толщиной 3 мм | Образец № 4 толщиной 5 мм |
|---|---|---|
| | 0.06 | 0.03 |
| Набухание по длине, % | 0.10 | 0.01 |
| Набухание по ширине, % | 0.10 | 0.06 |
| Набухание по толщине, % | 0.84 | 0.87 |

При оценке качества материалов необходимо учитывать не только величину водопоглощения, но и изменение других свойств в результате введения минеральной добавки. Согласно нашим измерениям, наилучшее сочетание механических свойств (модуль упругости, прочность при растяжении и изгибе, удлинение при разрыве, удельная ударная вязкость) и водопоглощения обнаруживает образец № 3. Этот образец содержит в качестве наполнителя 40% мела и 60% древесной муки. Данный образец обладает очень малым водопоглощением, превосходя по этой характеристике многие другие исследованные образцы, или практически не уступая им.

Таким образом, можно рекомендовать оптимальное соотношение компонентов наполнителя в виде 40% мела и 60% древесной муки, приводящее к существенному уменьшению водопоглощения при сохранении хороших механических характеристик.

**Заключение по данной главе:** модифицированные материалы на основе ДПК, в которых древесный наполнитель частично замещен на минеральный, обладают существенно меньшим водопоглощением по сравнению с обычными

материалами. Это очень важно при их эксплуатации в конструкциях, используемых в условиях действия дождя и влаги.

По результатам измерения релаксации напряжения при разных температурах с помощью специальной ЭВМ-программы была построена обобщенная релаксационные кривая для исследованного образца № 3 (рис. 3.9). На этом же рисунке показана обобщенная кривая для стандартного образца № 1.

Данные рисунка 3.9 показывают, что в интервале времен от log$t$ = -0.5 до log$t$=6 обобщенная кривая для образца № 3 располагается выше, чем для стандартного образца № 1. При более высоких временах обобщенные кривые практически совпадают. Следовательно, частичная замена древесного наполнителя на минеральный приводит не только к снижению водопоглощения, но и к увеличению релаксирующих напряжений, что в свою очередь свидетельствует об увеличении длительной механической работоспособности материала.

### 4.5 Модификация материалов ДПК путем введения пластификатора диоктилфталата

Известно, что во многих случаях поливинилхлорид (ПВХ) используется в пластифицированном виде. Поэтому в Компании Savewood были получены материалы, содержащие пластификатор диоктилфталат в концентрации 0.5 % от общей смеси полимера, наполнителей и всех добавок. Свойства такого материала были детально изучены в данной работе и сравнены со свойствами материалов, модифицированных минеральным наполнителем (мелом). Проведено также сравнение со свойствами стандартного образца, содержащего только органический древесный наполнитель. Исследовали механические свойства, тепловое расширение и водопоглощение. Экспериментальные данные приведены в таблицах (4.7-4.11) и на графиках (рисунок 4.5).

**Таблица 4.7** *Результаты измерения теплового расширения образца с добавлением ДОФ при нагреве до 50°С*

| **Длина** | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$l_{ор}$, мм** | **$l_{ос}$, мм** | **$l_{р}$, мм** | **$l_{с}$, мм** | **$l_{р}$, мм** | **$l_{с}$, мм** | **$_{р}\cdot10^{6}К^{-1}$** | **$_{с}\cdot10^{6}К^{-1}$** | **$_{общ}\cdot10^{6}К^{-1}$ (ДОФ)** | **$_{модиф.}\cdot10^{6}К^{-1}$ (СаСо$_3$/мука)** | **$_{контр}\cdot10^{6}К^{-1}$** |
| 105,54 | 111,08 | 106,49 | 112,05 | 0,95 | 0,97 | 30,0 | 29,11 | **29,55** | **24,48** (80/20) | **26,4** |
| | | | | | | | | | **31,9** (не наш) | |
| | | | | | | | | | **29,08** (40/60**)** | |
| | | | | | | | | | **28,05** (2-х кр. Перер.) | |
| | | | | | | | | | **30,65** (70/30) | |
| | | | | | | | | | **25,94** (30/70) | |
| **Ширина** | | | | | | | | | | |
| | 106,33 | | 107,83 | | 1,5 | | | **47,02** | **37,28** (80/20) | **47,74** |
| | | | | | | | | | **42,85** (не наш) | |
| | | | | | | | | | **45,59** (40/60**)** | |
| | | | | | | | | | **50,27** (2-х кр. Перер.) | |
| | | | | | | | | | **46,55** (70/30) | |
| | | | | | | | | | **52,03** (30/70) | |
| **Толщина** | | | | | | | | | | |
| | 4,58 | | 4,67 | | 0,09 | | | **65,5** | **60,93** (80/20) | **68,33** |
| | | | | | | | | | **65,54** (не наш) | |
| | | | | | | | | | **68,93** (40/60**)** | |
| | | | | | | | | | **61,12** (2-х кр. Перер.) | |
| | | | | | | | | | **62,14** (70/30) | |
| | | | | | | | | | **70,62** (30/70) | |

**Вывод:** добавление в рецептуру ДОФ в данной концентрации практически никак не повлияло на КЛТР, и его данные абсолютно сопоставимы с данными как для контрольного образца, так и для модифицированной рецептуры с добавлением минерального наполнителя.

**Таблица 4.8** *Водопоглощение образца с добавлением ДОФ*

| **Водопоглощение, набухание в воде 24 часа** | **Водопоглощение, %** | **Savewood (контр)** | **Образец №1 (80/20)** | **Образец не наш №2** | **Образец №3 (40/60)** | **Образец №4 (2-х кр. Перер.)** | **Образец №5 (70/30)** | **Образец №6 (30/70)** | **Образец с ДОФ** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1,25 | 0,08 | 0,01 | 0,013 | 0,005 | 0,025 | 0,98 | **0,09** |
| | Набухание по длине, % | 0,12 | 0,02 | 0,04 | 0,02 | 0,004 | 0,014 | 0,06 | **0,07** |
| | Набухание по ширине, % | 0,165 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,008 | 0,018 | 0,12 | **0,13** |
| | Набухание по толщине, % | 0,94 | 0,31 | 0,55 | 0,28 | 0,47 | 0,11 | 0,68 | **0,88** |

**Вывод:** Водопоглощение образца при добавлении в рецептуру ДОФ находится практически полностью на уровне водопоглощения стандартных образцов, в которых не содержится минеральной добавки, и несущественно больше чем водопоглощение образцов, содержащих минеральный наполнитель.

**Таблица 4.9** *Твердость*

| **Savewood (без наполн)** | | **Savewood (ДОФ)** | | **Terradeck** | **Twinson** |
|---|---|---|---|---|---|
| Шор D (ср) | Бриннель, МПа | **Шор D (ср)** | **Бриннель, МПа** | Бриннель, МПа | Бриннель, МПа |
| 85 | 580 | **79,1** | **550** | 129 | 145 |

**Вывод:** Твердость образца при добавлении в рецептуру ДОФ несколько ниже, чем твердость образца, не содержащего ДОФ, но по-прежнему значительно превосходит данные для марок Terradeck и Twinson.

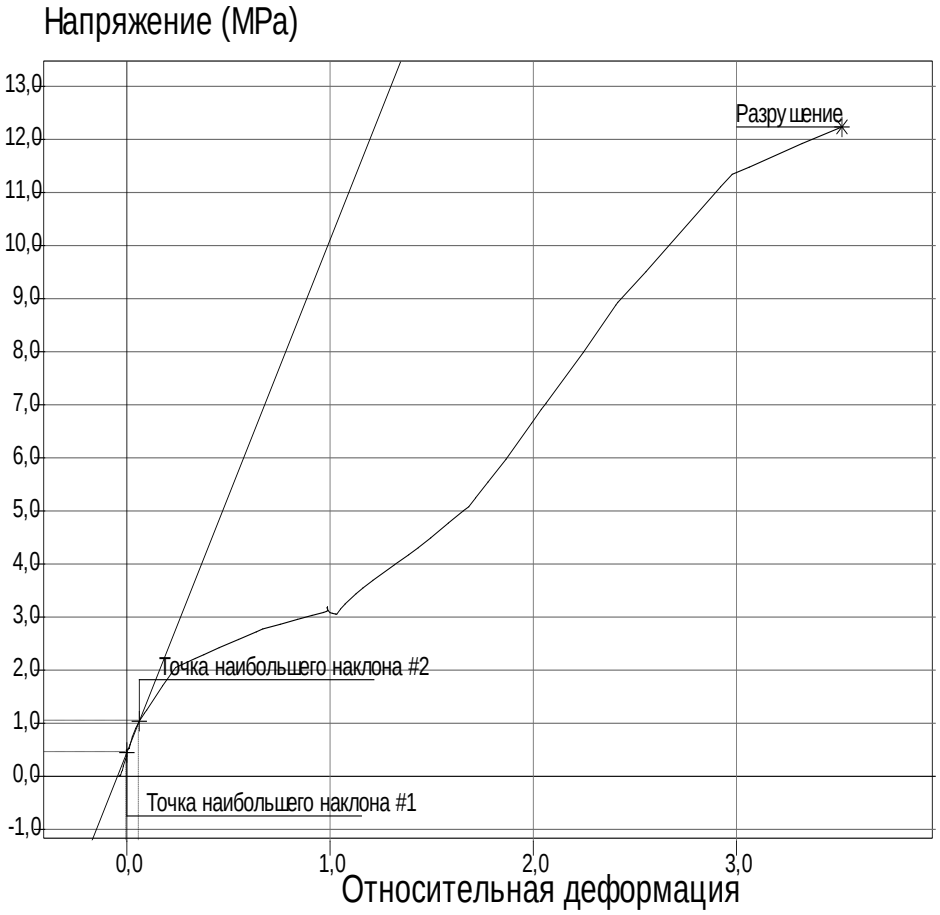
**Таблица 4.10** *Удельная ударная вязкость в сравнении с этим свойством образцов, содержащих только минеральный наполнитель в разных концентрациях*

| № образца | $А_{ср\ контр}$, кДж/м$^2$ | Образец №1 (80/20), $А_{ср}$, кДж/м$^2$ | Образец не наш №2, $А_{ср}$, кДж/м$^2$ | Образец №3 (40/60), $А_{ср}$, кДж/м$^2$ | Образец №4 (2-х кр. Перер.), $А_{ср}$, кДж/м$^2$ | Образец №5 (70/30), $А_{ср}$, кДж/м$^2$ | Образец №6 (30/70), $А_{ср}$, кДж/м$^2$ | Образец с ДОФ, $А_{ср}$, кДж/м$^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 6,0 | 3,71 | 6,25 | 6,83 | 7,74 | 3,23 | 4,23 | 5,8 |
| **2** | 8,9 | | | | | | | |
| **3** | 4,7 | | | | | | | |
| **4** | 4,8 | | | | | | | |
| **5** | 4,6 | | | | | | | |
| **6** | 5,3 | | | | | | | |

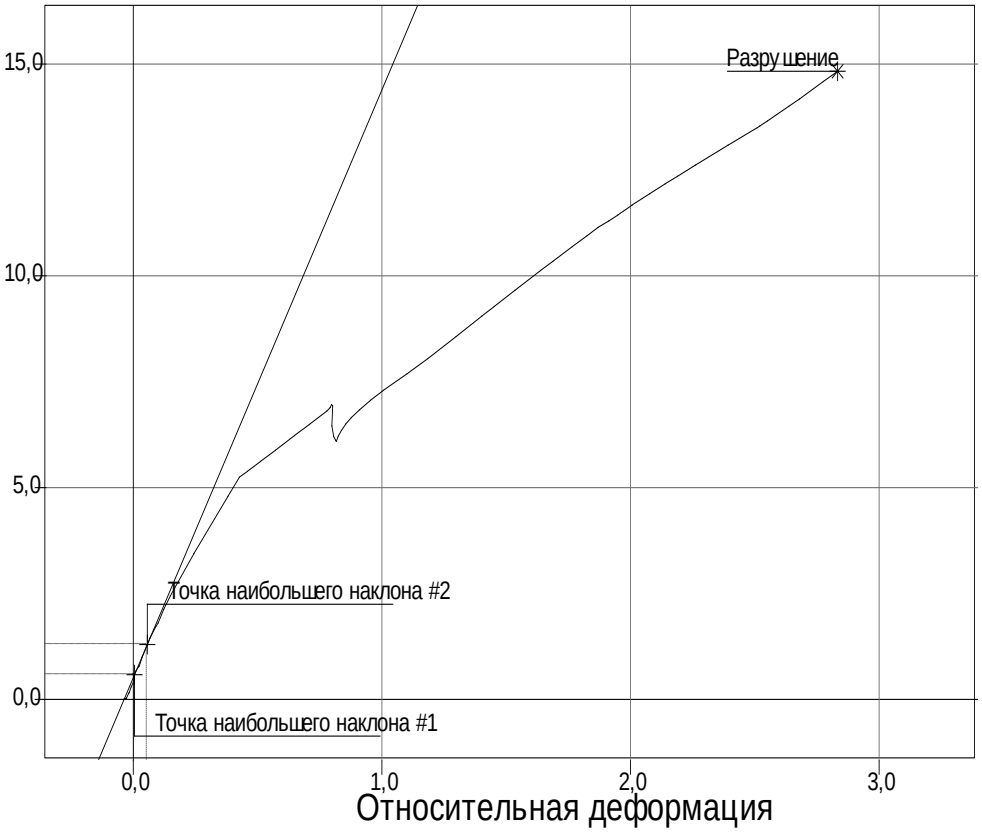
**Таблица 4.11** *Прочность при изгибе*

| № образца | Средняя величина, контр. $_{изг\ ср}$, МПа | $_{изг\ ср}$, МПа Образец №1 (80/20), | $_{изг\ ср}$, МПа Образец не наш №2, | $_{изг\ ср}$, МПа Образец №3 (40/60) | $_{изг\ ср}$, МПа Образец №4 (2-х кр. Перер.) | $_{изг\ ср}$, Образец №5 (70/30) | $_{изг\ ср}$, МПа Образец №6 (30/70) | Образец с ДОФ, $_{изг\ ср}$, МПа |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 68,9 | 25 | 43,7 | 48,1 | 64,8 | 31,8 | 42,7 | 32 |
| **2** | 58,3 | | | | | | | |
| **3** | 68,8 | | | | | | | |
| **4** | 57,5 | | | | | | | |
| **5** | 64,1 | | | | | | | |
| **6** | 65,7 | | | | | | | |

**а)**


Напряжение (MPa)
13,0
12,0
11,0
10,0
9,0
8,0
7,0
6,0
5,0
4,0
3,0
2,0
1,0
0,0
-1,0
Разрушение
Точка наибольшего наклона #2
Точка наибольшего наклона #1
0,0
1,0
2,0
3,0
Относительная деформация

**б)**


Напряжение (MPa)
15,0
10,0
5,0
0,0
Разрушение
Точка наибольшего наклона #2
Точка наибольшего наклона #1
0,0
1,0
2,0
3,0
Относительная деформация

**в)**

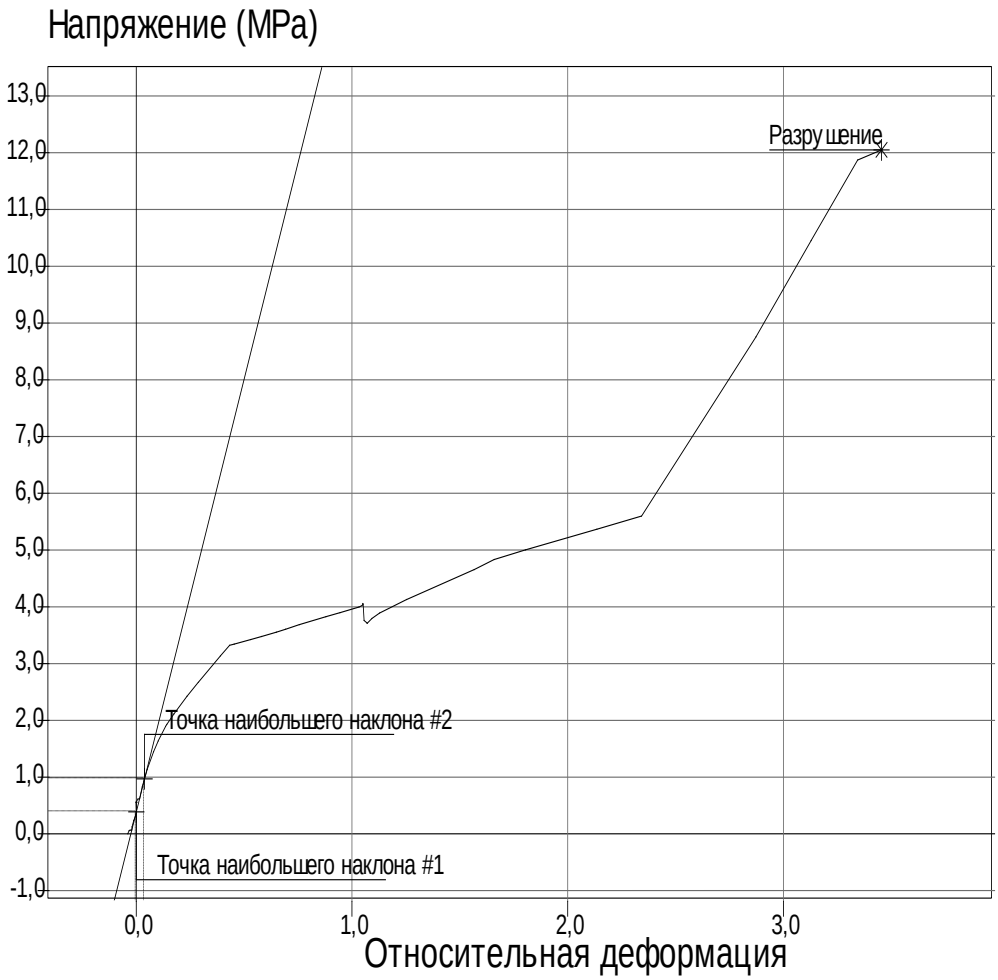



**Рисунок 4.5** *Кривые растяжения образца, содержащего ДОФ,*

**Выводы**

1) Модифицированные материалы на основе ДПК, в которых древесный наполнитель частично замещен на минеральный, обладают существенно меньшим водопоглощением по сравнению с обычными материалами. Это очень важно при их эксплуатации в конструкциях, используемых в условиях действия дождя и влаги.

2) По результатам измерения релаксации напряжения при разных температурах с помощью принципа температурно-временной аналогии построены обобщенные релаксационные кривые и показано, что модифицированного образца данная кривая располагается в области больших напряжений, чем для стандартного образца.

3) Найдено, что термическое расширение образцов, содержащих пластификатор диоктилфталат (ДОФ), примерно такое же, как и для контрольного образца, не содержащего минеральный наполнитель.

4) Водопоглощение образцов, пластифицированных ДОФ, также находится на уровне образцов, содержащих минеральный наполнитель, и значительно меньше, чем водопоглощение контрольного образца.

5) Удельная ударная вязкость, прочность при изгибе, модуль упругости, удлинение при разрыве находятся на уровне ранее испытанных образцов, и в ряде случаев превышает этот уровень.

6) Модуль упругости остается на уровне модуля упругости твердых конструкционных полимерных материалов. Следовательно, пластифицированный материал может успешно использоваться для производства террасных досок.

7) В дальнейшем следует провести более длительные измерения всех показателей, особенно водопоглощения и релаксации напряжения.

**Библиографический список**


1. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers. Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2003. 695 p.
2. Askadskii A.A. Lecture on the Physico-Chemistry of Polymers. New York, Nova Science Publishers, Inc. 2003. 218 p.
3. Figovsky O., Borisov Yu., Beilin D. Nanostructured binder for acid-resisting building materials // *Scientific Israel – Technological Advantages*. 2012. V. 14. No. 1. pp. 7–12.
4. Gaylord R.J., Joss B., Bendler J.T., Di Marzio E.A.// Brit. Polymer J., 1985, V. 17, № 2, P. 126-128.
5. Grigoriadou I., Paraskevopoulos K.M., Chrissafis K., Pavlidou E. Effect of different nanoparticles on HDPE UV stability // Polymer Degrad Stab. 2011 vol. 96. Issue 1. P. 151–163.
6. Husein I. A. Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low density polyethylene // Polym Degrad Stab. 2007. vol. 92. Issue 11. P. 2026–2032.
7. Hwang S.-W., Jung H.-H., Hyun S.-H., Ahn Y.-S. Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2007. V. 41. pp. 139–146.
8. Kickelbick G. Introduction to hybrid materials // Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications / G. Kickelbick (ed.). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 498 p.
9. Kokta B.V., Maldas D., Daneault C., Béland P. Composites of polyvinyl chloride-wood fibers // *Polymer-plastics Technology Engineering*. 1990. V. 29. P. 87–118.
10. Matseevich T. Preparation and properties of hybrid materials for high-rise constructions, E3S Web of Conferences 33, 02075 (2018) doi.org/10.1051/e3sconf/20183302075

11. Purslow D. Fractography of fibre-reinforced thermoplastics, Part 3. Tensile, compressive and flexural failures. Composites. 1988.19.358. P. 66.

12. Sato N., Kurauchi T., Sato S., Kamigaito O. SEM observations of the initiation and propagation of cracks in a short fibre-reinforced thermoplastic composite under stress. Journal of Materials Science Letters. 1983. 2 :188. P. 90.

13. Stavrov V.P., Spiglazov A.V., Sviridenok A.I. Rheological parameters of molding thermoplastic composites high-filled with wood particles // *International Journal of Applied Mechanics and Engineering*. 2007. V. 12. No. 2. pp. 527–536.

14. Tjong SC. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites // Mater Sci Eng R. 2006. vol. 53. Issues 3–4. 30. P. 73–197.

15. Walcott M.P., Englund K.A. A technology review of wood-plastic composites; 3ed. N.Y.: Reihold Publ. Corp., 1999. 151 p.

16. Абушенко А.В. Древесно-полимерные композиты: слияние двух отраслей // *Мебельщик.* 2005. № 3. С. 32–36.

17. Абушенко А.В. Экструзия древесно-полимерных композитов // *Мебельщик*. 2005. № 2. С. 20–25.

18. Абушенко А.В., Воскобойников И.В., Кондратюк В.А. Производство изделий из ДПК // *Деловой журнал по деревообработке*. 2008. № 4. С. 88–94.

19. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 440 с.

20. Аскадский А. А., Попова М. Н., Кондращенко В. И. Физико-химия полимерных материалов и методы их исследования: Учебное издание / под общ.ред. А. А. Аскадского. М.: Издательство АСВ, 2015. 408 с.

21. Аскадский А. А., Хохлов А. Р. Введение в физикохимию полимеров. М.: Научный мир, 2009. 380 с.

22. Аскадский А.А. Лекции по физико-химии полимеров. М.: Физический факультет МГУ. 2001. 220 с.
23. Аскадский А.А. Новые возможные типы ядер релаксации // *Механ. композит. материалов*. 1987. № 3. С. 403-409.
24. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Том 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный Мир, 1999. 544 с.
25. Аскадский А.А., Пименова К.С., Мацеевич А.В. Релаксационные свойства террасных досок, изготовленных в древесно-полимерных композитов (ДПК) // Строительные материалы. 2018. № 6, с. 45-52.
26. Аскадский А.А., Тишин С.А., Казанцева В.В., Коврига О.В. О механизме деформации теплостойких ароматических полимеров на примере полиимида // *Высокомолек. соедин.* 1990. Сер. А. Т. 32. № 12. с. 2437-2445.
27. Аскадский А.А., Тишин С.А., Казанцева В.В., Коврига О.В., // Высокомолекулярные соединения, 1990, А32, № 12, С. 2437-2445.
28. Аскадский А.А., Тишин С.А., Цаповецкий М.И., Казанцева В.В., Коврига О.В., Тишин В.А.// Высокомолекулярные соединения, 1992, А34, № 1, С. 62-72.
29. Бруяко М.Г., ПустовгарА.П., Сафонова Е.С., Петунова М.Д., Афанасьев Е.С., Коврига О.В., Аскадский А.А. Органоминеральные композитные материалы на основе жидкого стекла, полиизоцианурата и эпоксидного олигомера // Пластические массы, 2017, №9-10. С.3-7.
30. Бурнашев А.И. Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе нано-модифицированной древесной муки. Дисс. … канд. техн. наук. Казань. 2011. 159 с.
31. Веселовский Р.А., Збанацкая Н.Л. // Исследование процессов формирования композита на основе полиизоцианата и жидкого стекла // Пластические массы, №9. 1998. С.21-27.

32. Гориловский М., Гвоздев И. Трубная марка полиэтилена 100. Основные технические требования и их развитие // Полимерные трубы. 2008. № 4 (22). С. 47–50.

33. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. - М.: Высшая школа, 1989. 384с.

34. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А. Исследование зависимости свойств древеснополимерных композитов от химического состава матрицы // *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 2. С. 26. https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=12363. (Дата обращения 17.04.2018).

35. Жирикова З. М., Козлов Г. В., Алоев В. З., Заиков Г. Е. Структурная релаксация в нанокомпозитах полипропилен/углеродные нанотрубки // Энцикл. инж. химика. 2012. № 9. С. 3–7.

36. Кербер М. Л., Буканов А. М., Вольфсон С. И., Горбунова И. Ю., Кандырин Л. Б., Сирота А. Г., Шерышев М. А. Физические и химические процессы при переработке полимеров. СПб.:Научные основы и технологии, 2013. 320 с.

37. Кербер М. Л., Головкин Г. С., Горбаткина Ю. А. Полимерные композиционные материалы / под ред. А. А Берлина. СПб.: Профессия, 2009. 560 с.

38. Клесов А.А. Древесно-полимерные композиты / пер. с англ. А. Чмеля. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 736 с.

39. Контарева Т. А., Кенекьян А. С., Синевич Е. А., Серенко О. А. Особенности деформационного поведения дисперсно-наполненных композитов на основе полиэтилена и частиц резин при повышенных температурах // Пластические массы. 2012. № 11. С. 37–45.

40. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. Санкт-Петербург: Стройиздат, СПб., 1996. 216с., ил.

41. Королев Е.В. Принцип реализации нанотехнологии в строительном материаловедении // *Строительные материалы.* 2013. № 6. С. 60–64.

42. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2005. 464 с.

43. Ксантос М. Функциональные наполнители для пластмасс. / пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 462 с.

44. Кувардина Е. В. Влияние структуры и модификации поверхности углеродных нанонаполнителей на морфологию и свойства композиций на основе полипропилена: автореф. дис. ... канд.хим.наук. М., 2012. 16 с.

45. Левыкин Е. Н. Технология композитов на основе вторичного полиэтилена и растительного сырья: дис. ... канд. техн. наук. Воронеж, 2004. 152 с.

46. Мамбиш С. Е. Минеральные наполнители в промышленности пластмасс. // Пластические массы. 2012. № 7. С. 3 – 5.

47. Мацеевич Т.А., Аскадский А.А. Механические свойства террасной доски на основе полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида // *Строительство: наука и образование*. 2017. Т. 7. Выпуск 3(24). С. 48–59.

48. Международная научно-техническая конференция полимерные композиты и трибология (ПОЛИКОМТРИБ-2017) Гомель Беларусь 27—30 июня 2017 г. Тезисы докладов ГОМЕЛЬ 2017.

49. Мороз П.А., Аскадский Ал.А., Мацеевич Т.А., Соловьева Е.В., Аскадский А.А. Применение вторичных полимеров для производства древесно-полимерных композитов // *Пластические массы*. 2017. № 9-10. С. 56–61.

50. Муньос Паес., Луис Эдуардо., Полимерные материалы с улучшенными свойствами на основе полиэтилена высокой плотности: дис. ... канд. техн. наук. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1984. 140 с.

51. Ненаглядкин И. С. Математическое моделирование и оптимизация процесса получения углеродных нанотрубок (нановолокон): автореф. дисс. ...канд.хим.наук. М., 2005. 16 с.
52. Низамов Р.К. Поливинилхлоридные композиции строительного назначения с полифункциональными наполнителями. Дисс. … докт. техн. наук. Казань. 2007. 369 с.
53. О.Л. Фиговский, П.Г. Кудрявцев. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокомпозиционных материалов [Электронный ресурс]. Инженерный вестник Дона. 2014. № 2, том 29. Режим доступа: URL: http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448/.
54. Павлов В.И., Ищенко С.С, Федорченко Е.И. // Прочностные свойства некоторых органосиликатных полимерных композиций // Пластические массы, 1996, №6. С.36-38.
55. Помогайло А.Д. Synthesis and intercalation chemistry of hybrid organo-inorganic nanocomposites // *Высокомолекулярные соединения*. 2006. Т. 48. № 7. С. 1317–1351.
56. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / под. ред. Р.Ф. Гроссмана; пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 608 с.
57. Сергеев Г. Б. Нанохимия: учебное пособие. М.: КДУ, 2007. 336 с.
58. Солдатов Д.А. Модификация гибридных связующих для получения теплоизоляционных и конструкционных материалов // Д.А. Солдатов, Л.А. Абдрахманова, И.А. Старовойтова // Известия КазГАСУ. 2013. №1 (23). С.192-196.
59. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующие полимеры. К.: Наукова думка, 1980. 264 с.

60. Старовойтова И.А. Гибридные связующие на основе полиизоцианатов и водных растворов силикатов натрия для композиционных материалов строительного назначения: дисс. на соискание уч. ст. к.т.н. КазГАСУ. – Казань, 2008. 228с. (На правах рукописи).
61. Т.А. Мацеевич, А.А. Аскадский. Террасные доски: состав, изготовление, свойства. Часть 1. Механические свойства // Строительные материалы. 2018. № 1-2. С. 101-105.
62. Т.А. Мацеевич, А.А. Аскадский. Террасные доски: состав, изготовление, свойства. Часть 2. Термические свойства, водопоглощение, истираемость, устойчивость к климатическим воздействиям, использование вторичных полимеров // Строительные материалы. 2018. № 3. С. 55-61.
63. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 573 с.
64. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч. Поливинилхлорид / пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. СПб: Профессия, 2007. 728 с.
65. Фиговский О.Л., Бейлин Д.А., Пономарев А.Н. Успехи применения нанотехнологий в строительных материалах // *Нанотехнологии в строительстве*. 2012. № 3. С. 6–21.
66. Шаляпин С. В., Гвоздев И. В. Симонов-Емельянов И. Д. Изучение процессов релаксации напряжения в сшитом полиэтилене // Пластические массы. 2012. № 12. С. 19–23.
67. Шевченко А. А. Физикохимия и механика композиционных материалов: Учебное пособие для вузов. СПб.: ЦОБ "Профессия", 2010. 224 с.
68. Шкуро А.Е., Глухих В.В., Мухин Н.М. и др. Влияние содержания сэвилена в полимерной матрице на свойства древесно-полимерных композитов // *Вестник Казанского технологического университета.* 2012. № 17. Т. 15. С. 92–95.

69. О.А. Горбачева, Т.В. Жданова, Т.А. Мацеевич. Исследование релаксационных свойств гибридных органо-неорганических композитов . — Системные технологии. — 2018. — № 26. — С. 202—206

70. Горбачёва О.А., Мулендеева Д.А., Шидаков Р.А. Релаксационные свойства гибридных органо-неорганических композитов. Строительство - формирование среды жизнедеятельности. XXI Международная научная конференция: сборник материалов семинара «Молодежные инновации». 2018. С. 118-120.

71. Аскадский А.А., Мацеевич А.В., Пиминова К.С., Горбачева О.А, Мацеевич Т.А., Кондращенко В.И. Релаксационные свойства террасных досок с комбинированным древесным и минеральным наполнителем // Строительные материалы. 2019. № 3. С. 57–63.

72. A.A. Askadskii, T.A. Matseevich ,O.A. Gorbacheva Stress relaxation of wood-polymer composites of savewood // E3S Web Of Conferences 97, 02044 (2019)