

УДК 691.58.688.3

С.М.ЗОЛОТОВ, канд. техн. наук, Е.С.СКРИПНИК,

М.С.ЗОЛОТОВ, канд. техн. наук

Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н.Бекетова

ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ, НАПОЛНИТЕЛИ И МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ АКРИЛОВЫХ КЛЕЕВ ПОВЫШЕННОЙ АДГЕЗИОННОЙ И КОГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ

Приводятся данные о составах связующего, наполнителях и модифицирующих добавках акриловых клеев повышенной адгезионной и когезионной прочности.

Наводяться дані про склад зв'язуючого, наповнювача і модифікуючих домішків акрилових клеїв підвищеної адгезійної та когезійної міцності.

Cited data about compositions of connective, наполнителях and modifying additions of acrylic glues to enhanceable adhesion and cohesive strength.

Ключевые слова: клей, адгезия, когезия, прочность, связующее, наполнитель, модифицирующая добавка.

Разработка и внедрение рациональных методов строительства и реконструкции зданий и сооружений способствует повышению производительности труда, экономии материальных, трудовых и энергетических ресурсов, а также сокращению ручного труда в строительстве.

Одним из таких методов является применение клеев в строительном производстве. Использование клеев позволяет снизить сроки строительства и реконструкции промышленных, гражданских зданий и сооружений, уменьшить их материалоемкость и трудоемкость. Для реконструкции и ремонта некоторых зданий и сооружений применение клеев иногда является единственным способом выполнения работ.

Каждая тонна клеев высвобождает 4,5-10 т металла. Удельная трудоемкость создания клеевых соединений в 1,5-3 раза меньше, чем традиционных (сварных, болтовых и т.п.). Это позволяет получить на 1 т клеев от 700 до 1500 чел.-дней экономии трудозатрат. Применение клеев дает возможность механизировать ряд процессов в строительстве. Например, использование эпоксидных, силоксановых и акриловых клеев для установки 1000 анкерных болтов сокращает расход стали на 3,5-5 т (болты диаметром 24 мм), дает возможность механизировать процессы создания скважин под болты в бетоне и приготовления клея.

Исследованиями, посвященными созданию и модернизации полимерных клеев и соединений на их основе, занимались ученые Украины, Российской Федерации и др. зарубежных стран. В результате этого разработаны полимерные клеи и на их основе конструкции клеевых соединений бетонов (старого со старым, старого с новым), клее-

вой анкеровки арматурных стержней и анкерных болтов, приклейки крепежных узлов оборудования и инженерных коммуникаций.

Достаточно глубоко изучены когезионные и адгезионные свойства различных клеев, а также их физико-химические свойства. Разработаны рекомендации по использованию предлагаемых клеев для соответствующих строительных конструкций. Однако эти исследования касаются клеев на основе эпоксидных смол [1].

Для создания клеевых соединений строительных конструкций в Харьковском национальном университете городского хозяйства имени А.Н.Бекетова при участии авторов разработаны составы акриловых клеев. Компоненты их изготавливаются в Украине. Клеи эти значительно дешевле эпоксидных и др. полимерных клеев. Акриловые клеи малокомпонентны, просты и надежны в приготовлении, менее токсичны, их можно приготовить непосредственно на месте производства работ. Когезионная и адгезионная прочность акриловых клеев не ниже эпоксидных.

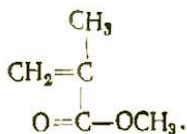
В этих акриловых клеях ранее было использовано связующее в виде акриловой самотвердеющей пластмассы АСТ-Т. Это значительно суживало их применение, особенно при температуре среды выше 50°C . Кроме того, когезионная и адгезионная их прочности имели значения, не позволяющие экономить материалы строительных конструкций: бетон, металл и т.п. [2,3].

Анализ свойств и опыт применения акриловых клеев ранее позволил авторам создать улучшенные составы акриловых клеев с повышенными адгезионными и когезионными свойствами [4-11], термостойкостью для надежного и экономного соединения бетонных и железобетонных конструкций, крепления оборудования и строительных конструкций анкерными болтами и арматурными выпусками, заделанными в бетон. Названные конструкции эксплуатируются при температуре окружающей среды до 130°C [1].

В качестве связующего этих клеев используется акриловый полимер – мономерный компаунд холодного отверждения, состоящий из двух компонентов: суспензионного полиметилметакрилата в виде порошка и жидкого мономера метилового эфира метакриловой кислоты. Акриловый компаунд характеризуется высокой технологичностью и малой трудоемкостью в приготовлении, достаточной жизнеспособностью, быстрым отверждением при нормальной температуре, невысокой и регулируемой вязкостью, удовлетворительными физико-механическими свойствами отвержденного продукта.

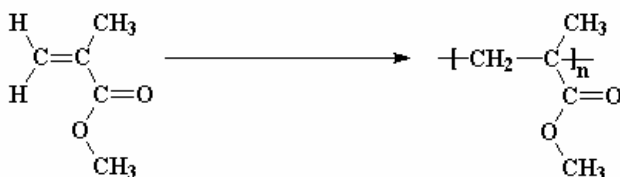
Метилметакрилат представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 100°C , плотностью $0,949\text{ г/см}^3$, с характерным

запахом. Структурная формула его имеет вид



Полимеризация метилметакрилата имеет цепной, радикальный характер и может проходить под воздействием радиации, тепла, света, перекисей и ряда других факторов, инициирующих рост свободных радикалов.

Второй основной компонент акрилового связующего клея является полиметилметакрилат, который получают методом радикальной виниловой полимеризации из мономера метилметакрилата.



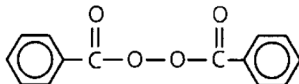
В результате полимеризации получают полиметилметакрилат, плотность которого $1,18 \text{ г/см}^3$, предел прочности при сжатии 100–160 МПа, предел прочности при растяжении 60–80 МПа, модуль упругости $3,2\text{--}4 \cdot 10^3 \text{ МПа}$, ударная вязкость $1,5\text{--}2 \text{ кДж/см}^2$, теплоемкость $1,44 \text{ кДж/(кг} \cdot ^\circ\text{C)}$, водопоглощение за 24 ч до 0,17.

В качестве основного наполнителя в акриловой композиции использован природный минерал кварцевый песок. Крупность фракции песка от 0,14 до 0,63 мм, насыпная плотность 1500 кг/м^3 , истинная плотность $2,5 \text{ г/см}^3$, пустотность – 30–40%. Особых требований к влажности наполнителя не предъявляется.

Проанализировав данные, для повышения адгезионной и когезионной прочности акриловых клеев в качестве специальных компонентов были использованы следующие модифицирующие добавки: перекись бензоила, диметиланилин, слюда молотая, поливинилхлоридная хлорированная смола, стирольно-иденовая смола, песок из шлаков электропечного силикомарганца, акриловая сополимерная смола, оксид цинка (ZnO), метакриловый ангидрид, глицидилметакрилат, отходы асбестового текстильного производства, сополимер КОРС с ангидридами кислот, пара-ксилольная фракция, метиловый эфир 2-цианакриловой кислоты, диэтиленгликольметакрилат, поливинилбутираль, асбест хризолитовый, α -метилстирол, акрилонитрил. Стабилизи-

рующее действие данных добавок, характеристики которых приведено ниже, можно считать следствием изменения надмолекулярной структуры клея.

Перекись бензоила – органическое соединение ароматического ряда, содержащее пероксидную группу O-O, связанную с двумя бензильными группами C₆H₅-C(O)-.



Вещество представляет собой бесцветные кристаллы, которые при нагревании и действии ультрафиолетовых лучей разлагаются со взрывом (температура плавления 106 – 108°C). Растворяется в простых и сложных эфирах, хуже растворяется в керосине и петролейном эфире, не растворяется в диэтиленгликоле и кремнеорганических жидкостях. Умеренно растворяется в ацетоне (15,7 %), метилэтилкетоне (16,0 %), бензоле (15,8 %), стироле (12,5 %), метилметакрилате (12,7 %). Получают взаимодействием бензоилхлорида с перекисью водорода в щелочной среде. При гидролизе перекиси бензоила образуется бензойная кислота и гидроперекись бензоила.

Так как перекись бензоила легко разлагается с образованием свободных радикалов: $(C_6H_5COO)_2 \rightarrow C_6H_5COO + C_6H_5\cdot + CO_2$, её применяют как инициатор радикальной полимеризации различных ненасыщенных соединений (акрилонитрила, стирола, винилхлорида и др.).

Метилметакрилат в присутствии пероксида бензоила, взятого в количестве менее 0,0005 моль, образует полимер с высокой молекулярной массой, содержащий 0,01-0,1% сшивок. Причина этого заключается в наличии подвижных третичных атомов водорода в мономере и полимере, которые легко отщепляются под влиянием радикалов и образуют новые радикалы, способные к реакциям разветвления и сшивки.

Диметиланилин C₆H₅N(CH₃)₂ – органическое соединение, принадлежащее к классу третичных аминов, третичный жирноароматический амин. Представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 192,5-193,5 °C и плотностью 0,9557 г/см³ (20°C), смешивается с большинством органических растворителей; растворимость в воде 1-1,4% (12°C). Получают нагреванием анилина и метилового спирта в присутствии H₂SO₄ под давлением.

Слюда молотая (K₂O · 3Al₂O₃ · 6SiO₂ · 2H₂O) – порошок с частицами пластинчатой, слоистой формы размером 3-5 мкм, предварительно высушена и измельчена до мелкодисперсного состояния, размер

частиц вводимых добавок не превышал 1-15 мкм.

Мелкодисперсные частицы слюды исполняют роль активного минерального наполнителя. Введение слюды в полимер улучшает показатели огнестойкости, тепло- и электрофизические свойства, снижает токсичность при горении, оказывает армирующее действие, придавая пластмассе дополнительную прочность и твердость, уменьшает усадку при отверждении клеевой массы, повышает стойкости к действию различных жидких сред и придает клеям антикоррозионные свойства. Использование слюды позволяет клеевым составам достичь более высоких прочностных показателей при различных видах нагружения образцов клеев.

Поливинилхлоридная хлорированная смола – представляет собой продукт дополнительного хлорирования поливинилхлорида. Содержит 62-65% (масс) химически связанного хлора. По внешнему виду представляет собой порошок, крошку или чешуйки от белого до бледно-кремового цвета. Хорошо растворяется в метилметакрилате.

Смола образует бесцветные прозрачные покрытия с очень малой влагопроницаемостью, стойкие к действию воды, растворов кислот и щелочей, однако хрупкие и со слабой адгезией. Для повышения адгезии, термостойкости ее комбинируют с другими пленкообразующими веществами.

Стирольно-иденовая смола, вещество коричневого цвета, выпускается в виде гранул или пластинок размером до 3 мм. Растворяется в алифатических и хлористых углеводородах, не растворяется в алифатических углеводородах и воде. Обладает устойчивостью к щелочам и разбавленным кислотам, термостойка. Обладает высокими диэлектрическими свойствами. Широко применяется в различных производствах, в том числе и строительстве.

Песок из шлаков электропечного силикомарганца. Шлаки, образующиеся при выплавке ферросплавов алюминотермическим способом, характеризуются повышенным содержанием глинозема, в них мало кремнезема и окислов железа, они обладают высокими огнеупорными, а также абразивными свойствами, отличаются устойчивостью в агрессивных средах и применяются в производстве огнеупоров и жаростойких бетонов.

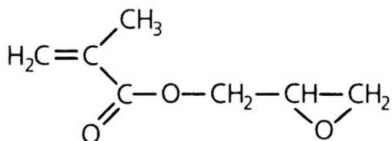
Акриловая сополимерная смола – сополимер метилметакрилата, бутилакрилата, метакриловой кислоты и стирола. Смолу выпускают в виде раствора сополимера (46,5±1,5)%-ной концентрации в смеси растворителей: бутилацетата и ксилола в соотношении 1:1, получаемой полимеризацией в растворе. Представляет собой прозрачную бесцветную или слегка желтую вязкую жидкость без механических включе-

ний. Благодаря такой консистенции она эффективно совмещается с метилметакрилатом и подвергается сополимеризации с ним в процессе отверждения композиции. Это приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия в полимере и как следствие, увеличению адгезии композиции к бетону.

Оксид цинка (ZnO) – порошок белого цвета. Придает полимерам некоторые специальные свойства, в том числе повышает их прочность. Оксиды металлов взаимодействуют с нестабильными веществами, содержащимися в полимерах с образованием хелатных соединений, а так же действуют как антиоксиданты. Они могут захватить мигрирующие ионы с поверхности стали. Эти ионы при высокой температуре являются катализаторами термоокислительной деструкции.

Метакриловый ангидрид – ($C_8H_{10}O_3$). Жидкость с температурой плавления $16^{\circ}C$, кипения $163^{\circ}C$. Растворяется в воде с разложением, а так же растворяется в спирте, эфире. Обычно массовое содержание сомономера 5-10%. Применяется в органическом синтезе для модификации полиметилметакрилата путем сополимеризации метилметакрилата с полифункциональными соединениями, тем самым улучшая недостаточную поверхностную твердость и теплостойкость (по Вика $105-115^{\circ}C$).

Глицидилметакрилат, ($C_7H_{10}O_3$) – горючая бесцветная жидкость с температурой кипения $253,7^{\circ}C$.



Характерной особенностью глицидилметакрилата является его двойная функциональность – за счет метакриловой и эпоксидной групп. Это дает ему возможность сочетать химические свойства акрилатов, реагируя со стиролом, акрилатами или этиленом, и эпоксидов. Эпоксигруппа глицидилметакрилата способна к различным химическим превращениям, как в мономере, так и в полимерах. Ее способность легко реагировать с различными веществами (аминами, фенолами, кетонами, карбоновыми кислотами, галогенсодержащими и др.) позволяет синтезировать множество новых химических соединений. Небольшие добавки глицидилметакрилата и его производных в полимерные материалы улучшают их механические, адгезионные характеристики, химическую и атмосферную стойкость.

Отходы асбестового текстильного производства состоят из дробленых серпентинитов мелких фракций с содержанием неболь-

ших количеств некоторых минералов и свободных несортных волокон хризотил-асбеста, содержащих до 80 % оксидов кремния и магнезия, которые пользуются традиционным спросом для производства полупроводников, волоконной оптики, электротехнических изделий и т.п. Применяют в смесях с органическими вяжущими и в виде минерального порошка - наполнителя в различных мастиках.

Содержание основных компонентов, в зависимости от типа серпентинита, колеблется в пределах, % мас.: 35-40 MgO; 35-40 SiO₂; 5-6 H₂O; 5-20 Fe_{общ}; 1-2 Cr, Ni, V, Ti, Al и др. Основными сопутствующими минералами являются: асбест (Ca₂(Mg,Fe₃₊)₅Si₈O₂₂(OH)₂); хромит (FeCr₂O₄); магнетит (FeFe₂O₄). В небольших количествах могут встречаться оливин, тальк, брусит, доломит, магнезит, кальцит и др. Структура серпентинита слоистая и представляет из себя чередование бруситовых Mg(OH)₂ и тримитовых (SiO₂) слоев.

Сополимер КОПС с ангидридами кислот – образуется при выделении и очистке стирола в процессе ректификации. Применяют в лакокрасочной промышленности как пленкообразующее вещество, а также для увеличения адгезии к мокрому бетону и металлу в композиционных материалах.

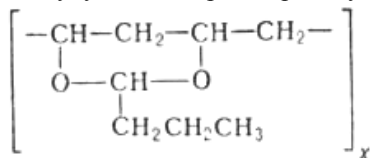
Пара-ксилольная фракция – отход производства изопрена с содержанием пара-ксилола 65-68 % мас. Пара-ксилольная фракция представляет собой жидкость от светлого до светло-коричневого цвета – ($\rho = 0,83-0,85 \text{ г/см}^3$) содержащей мас, %: п-ксилол 65-68, толуол 16-19, бензол 3-5, алкилзамещенные ароматического углерода – остаток. Алкилзамещенные ароматического углерода включают этилбензол, изопропенбензол и бутилбензол.

Метиловый эфир 2-цианакриловой кислоты. Введение метилового эфира 2-цианакриловой кислоты в состав полиакрилатных клеев приводит к повышению адгезии к бетону благодаря образованию сополимера метилметакрилата с метиловым эфиром 2-цианакриловой кислоты. Наличие в молекуле мономеров групп CN и CO при углероде с двойной связью обуславливает ускорение твердения начальных продуктов полимеризации метилового эфира 2-цианакриловой кислоты в отсутствии инициаторов и ускорителей даже в присутствии следов влаги на поверхности склеивания.

Диэтиленгликольдиметакрилат – сополимер, содержащий лишь весьма незначительное количество этиленгликольдиметакрилата, обладает улучшенными свойствами по сравнению с полиметилметакрилатом, так как за счет возникновения поперечных мостиков образуются трехмерные молекулы. Такое пространственное сцепление оказывает благоприятное влияние на механические свойства этих смешанных

полимеров, например, на их твердость, прочность, устойчивость к действию растворителей и высокой температуры.

Поливинилбутираль – аморфный бесцветный полимер со степенью полимеризации 500-1600, растворим в спиртах, кетонах, эфирах; добавка к ним 5% воды улучшает их растворяющую способность.



В технических поливинилбутиралях содержится 65-78% винилбутиральных звеньев. Хорошо совмещается с пластификаторами (фталатами, себацитами или другими сложными эфирами), феноло-, мочевино-, меламино-формальдегидными смолами. Обладает высокой адгезией к металлам, стеклу, дереву, бетону и др. материалам. Выше 160⁰C разлагается с выделением воды и масляного альдегида. Группы OH в поливинилбутирале могут взаимодействовать с диэпоксидами и диизоцианатами, феноло-и мочевино-формальдегидными смолами, многоосновными кислотами, хроматами и бихроматами металлов, образуя сшитые нерастворимые продукты.

Асбест хризолитовый – (3MgO·2SiO₂·2H₂O) гидросиликат магния, по химическому составу близкий хорошо известному всем минералу – тальку (3MgO·4SiO₂·H₂O), то есть с химической точки зрения он абсолютно безвреден для организма. Асбест хризолитовый применяется при рабочей температуре 500-1500⁰C.

Кристаллы хризолита асбеста имеют необычное строение: они представляют собой тончайшие полые трубочки-фибриллы диаметром 2,6·10⁻⁵ мм и длиной до 2-3 см. Такие кристаллы напоминают мягкие целлюлозные волокна хлопковой ваты. В то же время, будучи материалом неорганическим, волокна хризолит асбеста не горят и выдерживают высокие температуры. Применяется как добавка, повышающая адгезионную и термостойкую способности клеев.

α-метилстирол, C₆H₅C(CH₃) = CH₂ – подвижная бесцветная жидкость с резким специфическим запахом. Используется как сомономер в производстве сополимера со стиролом, неких видов АБС-пластиков, владеющих более высокой теплоустойчивостью, чем полистирол, и бутадиен-стирольных каучуков, а так же полимер α-метилстирола применяется для совмещения с ПВХ и другими полимерами с целью повышения их теплостойкости.

Акрилонитрил – (CH₂=CH-C≡N) бесцветная жидкость с характер-

ним запахом миндала или вишневых косточек, растворима в воде, температура кипения 77⁰С. Пары тяжелее воздуха.

Акрилонитрил используют в производстве сополимеров с винилхлоридом, стиролом и др., цианэтилцеллюлозы, акриламида, метилакрилата, глутаминовой кислоты и адиподинитрила.

Авторами были проведены экспериментальные исследования по определению влияния указанных в тексте добавок на адгезионную и когезионную прочность акриловых клеев. Они подтвердили гипотезу авторов. Указанные прочности повысились от 25 до 50 %.

1. Анкерні болти: конструкція, розрахунок, проектування, технологія влаштування: монографія / Л.М. Шутенко, М.С. Золотов, В.О. Склярів, Н.М. Золотова. – Х.: ХНАМГ, 2010. – 204 с.

2. Золотов С.М. Акриловые клеи для усиления, восстановления и ремонта бетонных и железобетонных конструкций / С.М. Золотов // Будівельні конструкції: зб. наук. праць. – К.: НДІБК, 2003. – Вип. 59. – С.440-447.

3. Золотов С.М. Инновационные материалы на основе акриловых полимеров для восстановления и ремонта конструкций объектов строительства и транспорта / С.М. Золотов // Инновационные технологии диагностики, ремонта и восстановления объектов строительства и транспорта: сб. науч. тр. – Днепропетровск: ПГАСА, 2004. – Вып. 30. – С. 192-196.

4. Патент на винахід № 61781. Україна. МПК СО9J/01. Самотвердіюча композиція / С.М.Золотов, С.В. Волювач, М.С. Золотов та інші.; Опубл. 2003 р.; Бюл. № 11.

5. Патент на винахід № 41266. Україна. МПК СО8L. Акрилова самотвердіюча композиція / С.М. Золотов, С.В. Волювач, М.С. Золотов та інші.; Опубл. 2009 р.; Бюл. № 9.

6. Патент на винахід № 70687. Україна. МПК СО9J. Самотвердіюча клейова композиція / С.М. Золотов, С.В. Волювач, М.С. Золотов та інші.; Опубл. 2004 р.; Бюл. № 10.

7. Патент на винахід № 88250. Україна. МПК СО9J. Акрилова композиція для кріплення анкерних болтів / С.М. Золотов, С.В. Волювач, М.С. Золотов та інші.; Опубл. 2009 р.; Бюл. № 18.

8. Патент на корисну модель № 45427. Україна. МПК СО9J. Співполімерна самотвердіюча композиція / С.М. Золотов, С.В. Волювач, М.С. Золотов, О.С.Скрипник та інші.; Опубл. 2009 р.; Бюл. № 21.

9. Патент на корисну модель № 48964. Україна. МПК СО9J. Композиція для клейової анкерівки болтів / С.М. Золотов, С.В. Волювач, М.С. Золотов та інші.; Опубл. 2010 р.; Бюл. № 7.

10. Патент на корисну модель № 53872. Україна. МПК СО9J. Клейова акрилова композиція / С.М. Золотов, С.В. Волювач, М.С. Золотов та інші.; Опубл. 2010 р.; Бюл. № 20.

11. Патент на корисну модель № 47560. Україна. МПК СО9J. Сополімерна самотвердіюча композиція для кріплення анкерних болтів у бетоні / С.М. Золотов, С.В. Волювач, О.С. Скрипник та інші.; Опубл. 2010 р.; Бюл. № 5.

Получено 21.10.2013