

УДК 678.03

М.С.ЗОЛОТОВ, канд. техн. наук, Е.П.БИЛЫМ,

С.М.ЗОЛОТОВ, канд. техн. наук

Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н.Бекетова

ЗАЛИВОЧНЫЕ АКРИЛОВЫЕ КОМПАУНДЫ ДЛЯ РЕМОНТА СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

В статье приводятся сведения о влиянии полимерных модификаторов на вязкоупругие свойства полиакрилата, который применяют в строительстве. Показано, что при прогнозировании эксплуатационных свойств целесообразно учитывать структурное действие модификатора, что определяют показатели модулей упругости в стеклообразном и высокоэластичном состоянии.

У статті приводяться відомості про вплив полімерних модифікаторів на в'язкопружні властивості поліакрилатів, які застосовують у будівництві. Показано, що при прогнозуванні їхніх експлуатаційних властивостей доцільно враховувати структурну дію модифікатора, що визначають показники модулів пружності в склообразному і високоеластичному стані.

In the article information is presented about influence of polymeric modifiers on viscidly resilient properties of polyacrilatів which applies in building. It is rotined that at prognostication of their operating properties it is expedient to take into account the structural action of modifier, that determine the indexes of the modules of resiliency in glass to vivid and the високоеластичному state.

Ключевые слова: полиакрилат, модификатор, динамический модуль упругости.

Одним из наиболее важных направлений применения пластмасс в строительстве является их использование для ремонта бетонных и железобетонных конструкций [1,2], устройства покрытия полов. В этом плане хорошо себя зарекомендовали промышленные акриловые смолы, из которых производят технические самотвердеющие пластические массы типа «порошок-жидкость» [5]. К основному недостатку указанного состава относят образование при полимеризации реакционной системы внутренних дефектов (пор, пузырьков). Основной причиной этого является повышенная скорость полимеризации мономера, которая в условиях градиентного распределения порошка (полимера), в особенности, при больших толщинах (объемах) реакционной системы приводит к интенсивному тепловыделению.

Решение данного вопроса было найдено исследователями путем предварительного введения и растворения в мономере модификаторов – поливинилхлоридных смол, суспензионного или эмульсионного полистирола, а также, различных марок полиакрилатов [6].

Для получения полимерных композиций с комплексом заданных свойств необходимо глубокое исследование их структуры и релакса-

ционных характеристик. В связи с этим представляет практический интерес изучить влияние химически «инертных» полимерных модификаторов на вязкоупругие свойства акрилового связующего.

Объектом исследования служил метилметакрилат (ТУ 6-09-08-156-85), стабилизированный 0,003 дифенилпропана. После получения преполимера его последующее инициирование для конечного структурирования осуществлялось окислительно-восстановительной системой : перекись бензоила – N , N' диметиланилин. В качестве полимерных модификаторов, обеспечивающих допустимую технологическую вязкость акрилового компаунда, использовали полистирол марки ПСС (ГОСТ 20282-74) и его сополимеры: с метилметакрилатом марки МС и с метилметакрилатом и акрилонитрилом марки МСН (ГОСТ 12271-76).

Компаундирование преполимера с модификатором осуществляли при комнатной температуре в круглодонной колбе путем тщательного механического перемешивания до получения однородного прозрачного раствора с последующим высушиванием безводным сульфатом натрия в течение 48-72 часов. Образцы для динамических-механических испытаний изготавливали методом заливки в открытую форму и отверждали (полимеризовали) при комнатной температуре в течение 24 часов. Исходные образцы полимерных модификаторов готовили методом прессования при давлении 20-30 МПа и температуры прессформы 170-210 °С.

На первом этапе работы были проведены динамические механические испытаний синтезированного полиметилметакрилата (ПММА) на основе промышленного и очищенного мономера и индивидуальных полимерных отпрессованных модификаторов. На графике низкотемпературной зависимости тангенса угла механических потерь (рис. а) наблюдается явно выраженный максимум при 150 К, который традиционно характеризуют наличием в образце примесей, а интенсивный рост величины $\text{tg}\delta$ от 170 К, присутствием в полимере влаги [7]. Данная точка зрения находит свое подтверждение при рассмотрении спектра низкотемпературной релаксации ПММА на основе очищенного мономера. Очистку мономера проводили по методике, описанной в [5]. В указанном температурном интервале максимум $\text{tg}\delta$ отсутствует. В то же время в области 273 К для исследуемых полимеров наблюдается вторичный переход (β -переход), связанный с реориентационным движением карбооксигрупп [8]. Обращает на себя внимание тот факт, что в образцах сополимеров в данной температурной области (рис. б и в) имеют место слабо выраженные максимумы потерь. Помимо этого спектр низкотемпературной релаксации характеризуется наличием

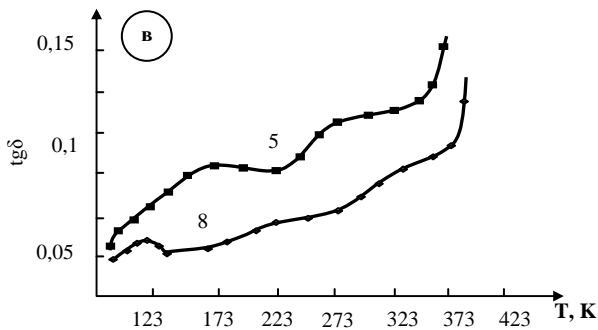
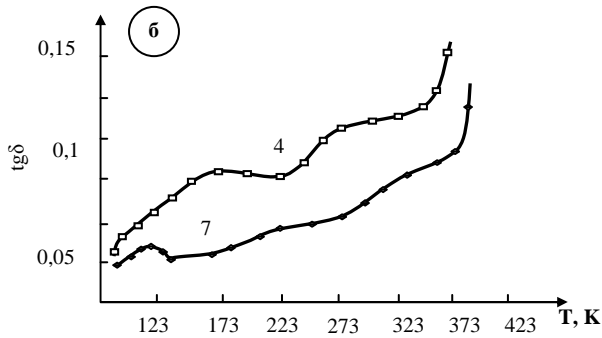
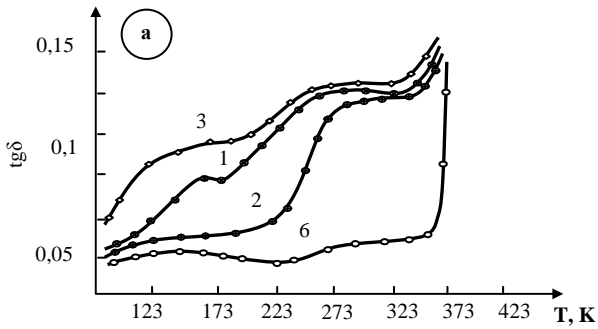
пика $\text{tg}\delta$ при 120 К. Согласно дополнительным исследованиям ЯМР-спектроскопии его можно отнести к колебательным движениям метильных групп в боковых ответвлениях основной цепи. Для полистирольного блочного образца виден небольшой максимум потерь при 170 К, что объясняется крутильными колебаниями элементов основной цепи атактического полимера [9].

При переходе к модифицированным акриловым полимерным системам в исследуемой области релаксации (рис. а, б и в) с ростом температуры наблюдается общее нарастание механических потерь с температурой – повышение фона внутреннего трения. Несмотря на это исследуемые полиакрилаты сохраняют аналогичный контур кривых $\text{tg}\delta$ от температуры. Основное отличие при этом заключается в повышении температуры β -пика и относительном снижении его интенсивности в ряду модификаторов ПСС \rightarrow МСН \rightarrow МС.

Известно, что динамический механический метод является одним из важнейших для определения степени совместимости полимерных систем [10]. Однако, вследствие того, что температурные области локальной и сегментальной подвижности исследуемых полимерных компонентов практически совпадают, данные релаксационной спектроскопии наглядно не способны отразить фактическую степень молекулярного совмещения.

Как видно из данных, приведенных в таблице, присутствие модификаторов ПСС и МСНН приводит в ряде случаев к некоторому снижению температуры α – перехода (в среднем на 3-6), в то время как сополимер МС обеспечивает умеренное повышение теплостойкости. Помимо этого значения динамического модуля сдвига в стеклообразном состоянии для компаундов, модифицированных МС, значительно выше, нежели чем для исходного ПММА.

Известно, что ПММА не обнаруживает резко выраженной области высокоэластического плато [11]. Судя по экспериментальным значениям G' в высокоэластическом состоянии (таблица) для исследуемых систем данная тенденция проявляется в полной мере. Причем, максимальное отклонение значений динамического модуля упругости наблюдается для блочного образца ПММА на основе очищенного мономера и модифицированных сополимером МС. Интенсивное снижение модуля в высокоэластическом состоянии традиционно характеризуют относительно низкой плотностью сетки зацеплений, гибкостью межузловых фрагментов и соответственно достаточно высокой молекулярной массой участков цепи между двумя соседними зацеплениями сетки. В этом случае при переходе от высокоэластического (экзотермия полимеризации) в стеклообразное состояние повышается вероят-



Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры для полиакрилатов:
 ПММА (исходный) – 1; ПММА (очищенный мономер) – 2;
 ПММА с модификатором*: ПСС – 3, МС – 4, МСН – 5 и индивидуальных
 модификаторов: ПСС – 6; МС – 7; МСН – 8.

* содержание модификаторов в композиции: 20 масс.ч. на 100 масс.ч. акрилового мономера

Значения плотности и вязкоупругих характеристик акриловых композиций

Содержание модификатора, масс.ч.	Плотность, г/см ³	T ₀ , К	G' _{TP} , ГПа	G' ²⁹³ , ГПа	G' _{T₀+50°} , ГПа	G' _{T₀+50°} - G' _{T₀+100°} , МПа
ПСС: 5	1,088	386	1,86	1,48	1,39	0,07
10	1,086	390	1,88	1,48	1,41	0,06
15	1,079	386	1,90	1,51	1,41	0,07
20	1,076	388	1,90	1,50	1,38	0,09
МС: 5	1,143	397	1,97	1,54	1,57	0,24
10	1,147	395	1,99	1,55	1,64	0,27
15	1,131	394	1,98	1,56	1,53	0,23
20	1,132	397	1,97	1,54	1,58	0,23
МСН: 5	1,072	383	1,87	1,5	1,43	0,08
10	1,078	387	1,88	1,48	1,43	0,1
15	1,084	386	1,88	1,51	1,44	0,08
20	1,071	382	1,89	1,5	1,39	0,09
Без модификатора	1,109	389	1,90	1,48	1,44	0,13
Без модификатора (очищен.)	1,128	390	-	1,54	1,59	0,24

ность образования более уплотненных областей, которые в рамках кластерной модели надмолекулярной организации аморфных полимеров характеризуется относительно упорядоченной, складчатой структурой [12]. Соответственно, чем больше доля упорядоченных антикристаллических областей в полимере, тем выше его плотность и модуль упругости в стеклообразном состоянии.

Имеет смысл найти корреляцию между выше указанными характеристиками и спектром низкотемпературной релаксации модифицированных полиакрилатов. Известно [11], что для полимерных систем с увеличением степени межмолекулярного взаимодействия в стеклообразном состоянии наблюдается снижение интенсивности молекулярной подвижности. Не исключено, что наличие сополимеров МС в полиакрилате обеспечивает относительно низкий конформационный набор макромолекулярных цепей за счет более упорядоченного их расположения. Это в свою очередь должно приводить к усилению межмолекулярного взаимодействия (повышенные значения ρ и G'_β) и снижать долю релаксаторов фрагментов цепи, ответственных за локальную подвижность. Соответственно, наблюдается уменьшение высоты

пика вторичного релаксационного перехода и смещение его в область повышенных температур.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о существенном влиянии полимерных модификаторов на вязкоупругие свойства полиакрилатов. Поэтому подходы к разработке и усовершенствованию данных материалов, описанные выше, должны лечь в основу при разработке новых заливочных герметиков и клеев, позволяющих повысить надежность и эксплуатационные свойства соединяемых строительных конструкций или подлежащих ремонту. Поскольку условия нанесения, полимеризации и последующего структурирования полимера в этом случае будет осуществляться в контакте с различными материалами, особое внимание следует уделять вопросу адгезионного взаимодействия реального связующего к реальным подложкам, с учетом энергетического состояния поверхности, которыми они обладают [1-4].

1. Золотов М.С. Опыт использования акриловых клеев для соединения строительных конструкций / М.С. Золотов, В.А. Скляр, А.О. Гарбуз // Строительство, реконструкция и восстановление зданий городского хозяйства: III Междун. науч.-техн. интернет-конф.; матер. конф. – Х.: ХНАГХ, 2012. – С. 15-20.

2. Золотова Н.М. Соединение бетонных элементов строительных конструкций акриловыми клеями при реконструкции зданий и сооружений / Н.М. Золотова // Строительство, реконструкция и восстановление зданий городского хозяйства: III Междун. науч.-техн. интернет-конф.; матер. конф. – Х.: ХНАГХ, 2012. – С. 256-

3. Золотов М.С. Акриловые полимеррастворы для монолитных наливных полов / М.С. Золотова, Л.В. Гапонова, Н.В. Мороз // Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве: IX Междунар. научн.-техн. интернет-конф.; матер. конф. – Х.: ХНАГХ, 2010. – С. 104-106.

4. Золотова М.С. Технология устройства покрытий полов с учетом усадочных деформаций акриловых полимеррастворов / М.С. Золотова, Н.В. Мороз // Строительство, реконструкция и восстановление зданий городского хозяйства: III Междун. науч.-техн. интернет-конф.; матер. конф. – Х.: ХНАГХ, 2012. – С. 252-256.

5. Григорьев А.П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс / А.П. Григорьев, О.Я. Федотова. – М.: Высш. школа, 1986. – 495 с.

6. M. Nader. Otto Bock. Prootheesen – compendium. – Dudertadt, 1993. – P. 117.

7. Gall W.G., Me Crum. J. Polymer Sci. – 1961. – v. 50, N 1154. – P. 489.

8. Deutsch K.E., Hoff A.W., Reddish W., J. Polymer Sci. – 1954. – № 13. – P. 565.

9. Переходы и релаксационные явления в полимерах / под ред. А.Я. Малкина. – М.: Мир, 1968. – 384 с

10. Мэнсон Дж. Полимерные смеси и композиты / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг. – М.: Химия, 1979. – 440 с.

11. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров / И.И. Перепечко. – М.: Химия, 1973. – 296 с.

12. Перепечко И.И. Акустический журнал / И.И. Перепечко, О.В. Старцев. – 1976. – Т. 22. № 5. – С. 749-754.

Получено 25.12.2013