

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

С. М. Золотов, О. М. Пустовойтова, П. М. Фірсов

ТЕРМОРЕАКТИВНІ СМОЛИ ХОЛОДНОГО
ЗАТВЕРДІННЯ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ТА РЕКОНСТРУКЦІЇ
ПРОМИСЛОВИХ І ЦИВІЛЬНИХ БУДІВЕЛЬ

Монографія

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2019

УДК 691.17:69.059.7

3-81

Автори:

Золотов Сергій Михайлович, кандидат технічних наук – розділи 1, 2, 3, 4, 5, 6;

Пустовойтова Оксана Михайлівна, кандидат технічних наук – вступ, розділ 4;

Фірсов Павло Михайлович, асистент кафедри будівництва та архітектури Луганського національного аграрного університету – вступ, розділ 5

Рецензенти:

Ілюха Микола Григорович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімії, машин і апаратів хімічного виробництва Української інженерно-педагогічної академії;

Триkoz Людмила Вікторівна, доктор технічних наук, професор кафедри будівельні матеріалів, конструкцій і споруд Українського державного університету залізничного транспорту

Рекомендовано до друку Вченою радою ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, протокол № 11 від 24 травня 2018 р.

Золотов С. М.

3-81 Терморезактивні смоли холодного затвердіння для відновлення та реконструкції промислових і цивільних будівель : монографія / С. М. Золотов, О. М. Пустовойтова, П. М. Фірсов ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2019. – 184 с.

ISBN 978-966-695-472-8

Розглянуті теоретичні питання структуроутворення і технології застосування полімерних клеїв на основі акрилових мономер-полімерних систем у будівельній індустрії. Розглянуті питання із застосування акрилових клеїв у різних конструкціях та умовах експлуатації, прогнозування працездатності клейових з'єднань.

Рекомендовано для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за спеціальністю «Будівництво та цивільна інженерія», аспірантам, викладачам і фахівцям в області проектування, будівництва та реконструкції будівель і споруд.

УДК 691.17:69.059.7

© С. М. Золотов, О. М. Пустовойтова,
П. М. Фірсов, 2019

ISBN 978-966-695-472-8

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2019

ЗМІСТ

ВСТУП	5
1 ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ТЕРМОРЕАКТИВНІ СМОЛИ ХОЛОДНОГО ЗАТВЕРДІННЯ (КЛЕЙОВІ МАТЕРІАЛИ)	8
1.1 Класифікація клейових матеріалів	8
1.2 Клеї для з'єднання бетонних і залізобетонних конструкцій. Основні вимоги до конструкційних клеїв	9
1.2.1 Загальна інформація про склади клейових композицій	11
1.2.2 Найуживаніші клеї для з'єднання бетонних і залізобетонних елементів будівельних конструкцій	18
1.2.3 Застосування акрилових клеїв у будівництві	22
1.3 Аналіз існуючих теоретичних уявлень про процес склеювання	28
1.4 Узаємозв'язок адгезійної та когезійної міцності зі структурою акрилового клею	34
1.5 З'єднання бетонних і залізобетонних конструкцій клеями	38
2 СКЛАДИ ПОЛІПШЕНИХ АКРИЛОВИХ КЛЕЇВ	43
3 ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АКРИЛОВИХ КЛЕЇВ	52
3.1 Приготування акрилового клею	52
3.2 В'язкість акрилового клею	55
3.3 Наповнюваність модифікованого акрилового клею	59
3.4 Життєздатність акрилового клею	62
3.5 Час затвердіння акрилових клеїв	66
4 КОГЕЗІЙНІ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АКРИЛОВОЇ КЛЕЙОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ	77
4.1 Когезійні властивості акрилової клейової композиції	77
4.1.1 Поверхневий натяг і поверхнева енергія	77
4.1.2 Метод Гіббса в розгляді поверхневих явищ	79
4.1.3 Визначення поверхневої енергії сполучного різного складу	81
4.1.4 Поверхневі властивості дисперсного наповнювача	82
4.1.5 Визначення поверхневої енергії акрилових клеїв різного складу	85
4.1.6 Визначення роботи когезії сполучного і клею	87
4.2 Структура клейового матеріалу	89
4.2.1 Модель наповненої клейової композиції	89
4.2.2 Об'ємні характеристики гранулометричного складу наповнювача	90

4.2.3 Відстань між частинками наповнювача	95
4.2.4 Адгезійні взаємодії на межі розділу фаз полімерна матриця-наповнювач	99
4.3 Когезійна міцність і фізико-механічні властивості акрилового клею	100
4.3.1 Визначення когезійної міцності акрилового клею	104
4.3.1.1 Міцність зразків при стиску	104
4.3.1.2 Міцність зразків при розтягу	106
4.3.1.3 Міцність зразків при вигині	108
4.3.1.4 Міцність зразків на зріз	109
4.3.2 Деформаційні властивості	111
4.3.3 Характер руйнування зразків акрилового клею	115
4.4 Тривала міцність та деформативність акрилових клеїв	120
4.4.1 Характер розвитку деформацій у зразках за довгодієвих навантажень	120
4.4.2 Аналіз результатів експериментів на тривалу міцність акрилових клейових систем	123
4.5 Втомна міцність акрилових клеїв	127
5 ТЕХНОЛОГІЯ З'ЄДНАННЯ ЕЛЕМЕНТІВ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ І ПЕРЕВІРКА НАПРУЖЕНОГО СТАНУ КЛЕЙОВОЇ СИСТЕМИ	131
5.1 Вибір клею й основні принципи склеювання металів і залізобетонних конструкцій	131
5.2 Конструювання клейових з'єднань металів і основні експериментальні дослідження напруженого стану анкерних систем	140
5.2.1 Основні умови конструювання клейових з'єднань металів	140
5.2.2 Експериментальні дослідження напруженого стану клейового анкерування арматурних стрижнів серпоподібного профілю за короткочасного впливу висмикувального зусилля	141
6 АКРИЛОВІ КЛЕЇ В БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЯХ	158
6.1 Застосування акрилових клеїв для анкеростійких будівельних конструкцій	158
6.2 Інші сфери застосування акрилових клеїв у будівництві	168
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	170

ВСТУП

У рішенні економічних і соціальних завдань, які стоять перед країною, винятково важлива роль належить капітальному будівництву. Зведення нових, переозброєння та реконструкція старих промислових й сільськогосподарських підприємств, житлово-цивільних, транспортних і гідротехнічних споруд ґрунтується на застосуванні ефективних матеріалів та конструкцій, використанні сучасної техніки і технології, оптимальних форм організації та управління будівництвом. Найважливіша проблема підвищення ефективності та якості будівництва – у поліпшенні технологічності архітектурно-планувальних і конструктивних рішень зведених будинків й споруд, переважно, в удосконаленні методів зведення будівельних об'єктів. У технології будівельного виробництва визначальним наразі є зниження трудомісткості та собівартості, а також поліпшення якості будівельно-монтажних робіт. Основне призначення технології – перероблення матеріалів і напівфабрикатів для отримання готової продукції. Укладаючи матеріали в діло, варто постійно думати про їхнє з'єднання один із одним. Одним із видів з'єднання є склеювання, яке давно та з успіхом застосовується в техніці взагалі, й в будівництві зокрема. Із появою високоміцних синтетичних клеїв стало можливим склеювати також і несучі будівельні конструкції.

Широке застосування склеювання в техніці пояснюється тим, що за допомогою мінеральних, органічних і комбінованих клеїв (адгезивів) вдається отримувати міцні та надійні з'єднання матеріалів і конструкцій, до того ж часто краще й економічніше, ніж за будь-якого іншого способу. У деяких випадках склеювання є і єдино можливим методом з'єднання. Уже давно мінеральні та органічні (природні) клеї застосовуються для з'єднання каменів, цегли, дерева, паперу, картону, облицювальних плиток для стін й підлоги та інших матеріалів. Для поліпшення адгезійних властивостей будівельних розчинів (мінеральних клеїв) у них здавна вводили органічні домішки. Із появою високоміцних синтетичних клеїв з'явилася можливість поєднувати за їх допомогою несучі будівельні конструкції, які відчувають значні статичні, динамічні, вібраційні та інші навантаження. Такі клеї забезпечують достатню термо-, вогне- і морозостійкість клейових з'єднань, а також їхню стійкість під дією вологи, розчинників, кислот, лугів, грибків тощо.

За допомогою епоксидних, поліефірних, поліуретанових та інших клеїв стало можливим створення клеєних дерев'яних і армованих дерев'яних, а також комбінованих (наприклад, металобетонних) конструкцій, а також з'єднувати (склеювати), ремонтувати та посилити бетонні, залізобетонні, армокам'яні, армоцементні та металеві конструкції в промисловому, цивільному, гідротехнічному та транспортному будівництві. Забезпечуючи цінний комплекс конструкційних властивостей, клеї в той же час дозволяють значно поліпшити і техніко-економічні показники, насамперед, знизити трудомісткість робіт.

Велике значення в будівництві має також можливість застосування клейових матеріалів у серійному виробництві, що обумовлює їхню високу економічну ефективність. Кожна тонна полімерних клеїв вивільняє 4,5 т металу або 1,8 т кріплення з металу. Питома трудомісткість виготовлення клеєвих з'єднань у 1,6–2,2 рази нижче, ніж традиційних (зварних, болтових, клепаных). Це дозволяє отримати на 1 т клеїв від 6 до 11 тис. чол.-год. прямої економії трудовитрат.

Зокрема, під час будівництва, експлуатації, реконструкції промислових підприємств доводиться проводити роботи із монтажу і установа на споруджуваних та існуючих фундаментах обладнання, технологічних ліній та інших допоміжних пристроїв. Тому важливе значення має використання раціональних методів кріплення до фундаментів, бетонних або залізобетонних конструкцій технологічного обладнання, оскільки щорічно для цих цілей застосовуються мільйони анкерів. Особливо це стосується підприємств металургійної, машинобудівної, гірничорудної, хімічної та деяких інших галузей промисловості. Наприклад, обсяг бетону фундаментів під обладнання прокатного стану становить до 6 000 м³, а кількість анкерних болтів від 5 до 17 тисяч штук. Відомо, що під час реконструкції стану до 50 % загальних трудових витрат витрачається на роботи, пов'язані з перебудовою фундаментів й анкеронастановчими операціями. Тому застосування епоксидних, силіконових та акрилових клеїв для установки фундаментних болтів дозволяє скоротити витрату сталі до 3,5 т (болти діаметром 24 мм), механізувати процес створення отворів під болти, і приготування клею. Крім того, знизилася трудова витрата на 30 %, витрата бетону на 100 % (для закладення шанців), прискорити час монтажу й обладнання.

Останніми роками низка науково-дослідних, проектних і будівельних організацій, а також закладів вищої освіти України та СНД, розробили та впровадили низку технологій зі створення клейових з'єднань типу з'єднання старого бетону з новим, клейового анкерування арматурних стрижнів і фундаментних болтів, приклеювання кріпильних вузлів обладнання та інженерних комунікацій.

Для цього використовувалися клеї з різними сполучними.

У цій монографії подається інформація про акрилові клеї, склади якого розроблені в Харківському національному університеті міського господарства імені О. М. Бекетова за участю авторів. Ці клеї значно поширили для з'єднання будівельних конструкцій як бетонних і залізобетонних елементів, анкерування сталевих стрижнів різного профілю у бетон.

1 ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ТЕРМОРЕАКТИВНІ СМОЛИ ХОЛОДНОГО ЗАТВЕРДІННЯ (КЛЕЙОВІ МАТЕРІАЛИ)

1.1 Класифікація клейових матеріалів

Різноманіття клейових матеріалів створює труднощі щодо їхнього вибору для застосування та маркування. З огляду на запити практики, жоден із характерних ознак не може сьогодні вважатися універсальним. Наприклад, класифікація клейових матеріалів за ознакою механізму адгезійної взаємодії неприйнятна для техніки, розподіл адгезивів на термопластичні та терморезистивні більш придатні для розробників, ніж споживачів клеїв, такі ознаки, як термостабільність, водостійкість та т. ін., не враховують хімічної природи клейових матеріалів, що визначає специфіку їхнього затвердіння та модифікації.

Вочевидь найефективнішою є схема класифікації клейових матеріалів, що враховує всі існуючі підходи та дозволяє здійснити раціональне маркування адгезивів.

За хімічною природою клеї поділяють на натуральні та синтетичні. До перших зараховують тваринні, рослинні й мінеральні (за ознакою походження); до других – неорганічні (керамічні, силікатні та цементні) і полімерні, тобто відповідно до термінологічних рекомендацій еластомірні (залежно від умов затвердіння – вулканізовані і самовулканізовані) і пластомірні (термопластичні й терморезистивні), а також комбіновані (еластомерного-пластомірні) клейові матеріали. Товарний вигляд останніх – тверді, пастоподібні й рідкі (розчини і безрозчинні) клеї – визначають вибір як обладнання для застосування клею, так і основних технологічних параметрів процесу його використання.

До експлуатаційних ознак зараховують умови затвердіння (температура процесу), а також стійкість клейових з'єднань до механічних (деформативність) і агресивних (вода, температура, активні середовища) впливів. Сфери застосування клеїв визначаються такими властивостями адгезивів, як їхня компонентність і життєздатність.

Перераховані ознаки наведені нижче у класифікаційній схемі.

Використання наведеної схеми в повному обсязі забезпечує можливість розроблення раціональних прийомів вибору клейових матеріалів.

Схема класифікації клейових матеріалів

1. Природа основного компонента клейового матеріалу:
 - клеї натуральні: тваринні, альбумінові, білкові, кісткові, міздровий, рибні, рослинні, декстриновні, крахмальові, латексні, натурально-каучукові, целюлозні, мінеральні, асфальтові, бітумні, воскові;
 - клеї синтетичні: неорганічні, керамічні, силікатні, цементні, еластомерні, вулканізовані, самовулканізовані, пластомірні, термопластичні, термореактивні, композиційні.
2. Товарний вид клейового матеріалу:
 - клеї тверді: гранульовані, плівкові, порошкові, пруткові, розплави;
 - клеї пастоподібні: ті, що герметизують, чутливі до тиску.
 - клеї рідкі: безрозчинні, мономерні, олігомерні, полімерні, розчинні на основі: водній (дисперсні), органічній (дисперсійні), емульсійні.
3. Умови затвердіння клейового матеріалу: холодного затвердіння, термічного затвердіння, вологоствердні, універсально-стверділі.
4. Життєздатність клейового матеріалу: секунди, години, місяці, необмежено життєздатні.
5. Компонентність клейового матеріалу:
 - клеї: однокомпонентні, двокомпонентні, багатоконпонентні, роздільного нанесення на субстрати.
6. Деформативність клейового з'єднання: склейки жорсткі, склейки еластичні.
7. Експлуатаційні властивості клейового з'єднання:
 - клеї: водостійкі, маслобензостійкі, корозійностійкі, розчинотелестійкі, світлостійкі, температуростійкі, спеціального призначення.

1.2 Клеї для з'єднання бетонних і залізобетонних конструкцій.

Основні вимоги до конструкційних клеїв

Склеювання металевих, бетонних та залізобетонних конструкцій – найважливіша та найбільша сфера застосування клеїв. Такі клейові з'єднання повинні мати високу міцність, довговічність у різних кліматичних умовах, термостійкість.

Зрозуміло, полімер становить основу клею, і вибір полімеру є першим та вирішальним кроком для створення клею для з'єднання конструкційних матеріалів. Під час вибору клейового полімеру необхідно враховувати не

тільки його хімічну природу, концентрацію і взаємне розташування функціональних груп, але і молекулярно-масовий розподіл, полідисперсність та інші особливості хімічної будови [1]. Використання полімерів з вузьким молекулярно-масовим розподілом, зазвичай, забезпечує отримання клеїв зі стабільними властивостями. Важливу роль відіграє і чистота вихідного полімеру, оскільки наявність деяких домішок може катастрофічно знижувати адгезійну міцність. До складу клейової композиції, крім полімеру, входять наповнювачі й стабілізатори, пластифікатори і загусники, тиксотропні домішки та інші компоненти. Під час створення конкретного клею необхідно чітко уявляти собі, як ці речовини будуть впливати на властивості клею і міцність клейового з'єднання, які хімічні реакції будуть протікати між компонентами клейової системи, а також між адгезивом і субстратом. У низці випадків, які спостерігаються під час використання клею в будівництві, полімерної клейовій системі необхідно надати особливі, специфічні властивості: біостійкість, негорючість або здатність до самозагасання. Це досягається введенням у клейову композицію відповідних компонентів.

До конструкційних клеїв ставляться такі вимоги [2]:

- клей має бути нейтральним щодо склеюваних матеріалами, тобто не викликати корозії та не сприяти її розвитку;
- затвердіння клею повинно відбуватися без виділення летких речовин, тому що вони неминуче викликають пори в шві та появу внутрішніх напружень, які ослаблюють клейові з'єднання;
- необхідно, щоб клей не був крихким, мав водо- та вологостійкість і стійкість до дії інших рідин, з якими він може стикатися (бензин, мінеральні масла та ін. агресивні середовища);
- клейовий шов не має бути більш жорсткішим, ніж склеювальні матеріали, щоб уникнути передчасного руйнування внаслідок концентрації напружень;
- для склеювання найпридатнішими є клеї, які затверджуються за нормальної температури та низького тиску. Отже, щоб уникнути внутрішніх напружень, клей при затвердінні повинен мати малу усадку, а також термічне розширення, близьке до температурного розширення матеріалів, що склеюються;
- клей повинен мати достатню життєздатність, низьку в'язкість, хорошу зазоронаповнюваність, достатньою швидко твердіти і не вимагати складного обладнання для його застосування;

– клей не повинен бути дефіцитним і дорогим. Одним із найважливіших показників конструкційних клеїв є термостійкість. Для з'єднання бетонних і залізобетонних конструкцій вони поділяються на групи: конструкції термостійкі до 80 і 150 °С.

Отже, під час створення полімерних клеїв з наперед заданими властивостями необхідно правильно вибрати клейкий полімер, затверджувач та інші компоненти системи, а також розробити технологію виготовлення клею, спосіб підготовки поверхні субстратів під склеювання певним клеєм і технологію його застосування. Тільки комплексне вирішення цих питань може забезпечити надійність роботи клейової конструкції в процесі експлуатації.

1.2.1 Загальна інформація про склади клейових композицій

Клейові композиції зазвичай містять основу (сполучна) структурувальних агент (затверджувач), наповнювач, розчинник, інгредієнти загального (пластифікатор тощо) і спеціального (адгезійні домішки) призначення. Коротко розглянемо роль кожного з цих компонентів, а також основні можливості підвищення ефективності їх дії.

Зв'язувальні клейових композицій. Хімічна природа і старіння полімеру – основа клейових композицій – визначають комплекс основних адгезійних і когезійних характеристик складу. Найістотніше значення мають вид, кількість і характер розподілу функціональних груп у молекулярному ланцюгу, природа та розмір бічних ланцюгів, кількість вузлів, молекулярна маса і молекулярно-масовий розподіл полімеру. Оптимальне поєднання цих ознак характерно для полімерів адгезійного призначення, які відрізняються підвищеною поверхневою енергією і значенням когезійних параметрів, що відповідають найефективнішому змочуванню та розтіканню [3].

Зазвичай її якість основний компонент клейових композицій використовують полімери загального призначення. До таких полімерів зараховують похідні полівінілацетатату та їхні сополімери, азот і галогензаміщення дієнових еластомерів, поліуретани, поліефіри [4].

Самостійна група адгезивів – мономерні сполуки. Особливістю їхнього використання є формування просторових структур і сітки міжфазних зв'язків; безпосередньо в процесі склеювання. До мономерних адгезивів належать ціанокрилат, диметилвінілетинілкарбінол (карбінольний клей), діакрилатгліколі (анаеробні клеї, які затвердіють без доступу кисню повітря).

Економічне застосування таких продуктів більш виправдано, ніж полімерів. Мономірні адгезиви відрізняє підвищена технологічність завдяки низькій в'язкості, відсутності розчинників, можливості регулювання властивостей в широких межах. До їх недоліків належить здатність розвивати збільшені внутрішні напруги, які знижують довговічність склеювань [5].

Проміжною групою адгезивів є олігомери, які поєднують переваги як полімерних, так і мономерних клеїв. Саме ця група найбільше поширена в техніці склеювання. У неї входять поліуретани, ненасичені олігоєфіри, фенолальдегідні та епоксидні смоли. Адгезійні властивості олігомерів регулюють їхню модифікацію полімерними продуктами, іншими олігомерами, структурувальними агентами. Адгезійна здатність названих сполук обумовлена наявністю в їхньому складі адгезійно-активних груп в основному або бічному ланцюгах, а також загальної гнучкістю макромолекул [6].

Для склеювання будівельних матеріалів особливе значення мають неорганічні клеї. Для них адгезійні властивості обумовлені процесом утворення неорганічного полімеру в дисперсних середовищах, що зумовлює специфіку розробки і застосування адгезивів [7].

Найбільш практичного застосування в будівельній практиці набувають мастики на основі портландського і глиноземистого цементу, а також натрієвого та калієвого рідкого скла. Наразі більшість клеїв на основі неорганічних зв'язувальних містить органічний компонент. Наприклад, в їх складі на основі цементів вводять полівінілацетатну дисперсію та стабілізовані латекси різних синтетичних каучуків, а в клеї на основі рідкого скла вводять фуриловий спирт і водорозчинні епоксидні олігомери.

Моделі полімеру, що містять адгезійноздатні групи в основному ланцюзі, відповідають лінійні полігексатрієни. Дослідження властивостей клейових з'єднань, отриманих з їхнім застосуванням, свідчить про найбільший ефект саме для азотовмісних гетерілзаміщених полігексатрієнів: якщо в середньому опір склеювань зрушення становить близько 10 МПа, то в цьому ряду мінімальне значення дорівнює 12,7, а максимальне – 21,4 МПа. Додаткове зростання адгезійної здатності спостерігається під час переходу до галогенових полігексатрієнів: у разі застосування хлорованих, бромованих та йодованих полі-2-галоген- і полі-2-метил-4-галогенгексатрієнів як адгезивів руйнування склеєних відбувається не по поверхневим шаром гумової частини зразка, а глибоко по її об'єму [8].

Другий з моделей відповідають полімери з адгезійноздатними групами в бічних ланцюгах. За хімічною природою до них близькі карбоцепні амід- і уретановмісних полімерів, бічні ланцюги яких містять азотовмісні $NH - CO$ або $NH - CO - O$ групи в поєднанні з подвійними зв'язками. Як наслідок, відповідні склейки металів характеризуються високими властивостями міцності: тільки для карбоцепних амідовмісних полімерів спостерігається приріст міцності порівняно з міцністю промислових продуктів близької хімічної природи (полі-N-металакриламідом) становить не менше 150–160 %.

Затверджувачі клейових композицій. Більшість клеїв вимагає обов'язкового введення до складу затверджувача (структурувального агента), роль якого полягає у формуванні просторових структур [9]. За механізмом дії затверджувачі можуть бути зараховані або до зшивних агентів (тоді тривимірна структура утворена тільки завдяки вихідному полімеру), або до продуктів, які вступають в обмінні процеси (тоді тривимірна структура складається з основних ланцюгів вихідного полімеру і поперечних ланцюгів – затверджувача). До перших належать різні радикальні продукти, наприклад перекис; кислоти Льюїса, наприклад комплекси BF_3 ; окислювально-відновлювальні системи, наприклад перекисно-карбоксилатні. Застосування затверджувачів зшивного типу поширені в адгезиві на основі полімерів, які містять функціональні групи, здатні до постреакцій; водночас когезійна міцність відповідних структур відносно невисока через відсутність чітко виражених поперечних ковалентних зв'язків. Структурувальні агенти другого типу більш специфічні, їхній вибір визначається конкретною хімічною природою функціональних груп основного компонента. Застосування таких агентів забезпечує досягнення комплексу підвищених фізико-механічних характеристик адгезивів шляхом підвищення міцності систем, а також забезпечення можливості контакту адгезійних центрів полімеру з активними центрами поверхні субстрату. Разом із тим важливо зазначити, що для забезпечення хороших експлуатаційних характеристик клейових з'єднань усі реакційноздатні групи клеїть системи під час проведення процесу затвердіння повинні вступити в хімічну реакцію. Це досягається за еквімолекулярному співвідношенні компонентів – полімеру і затверджувача. Тому завершенню процесу затвердіння сприяє правильно підібрані температура та тривалість затвердіння, а також використання відповідних каталізаторів, що виконують роль прискорювачів.

Не зупиняючись на розгляді структурувальних еластомерів сірковмісних сполук, достатньо повно висвітленому в спеціальній літературі, наведемо ще один напрямок вибору затверджувачів клейових композицій – застосування не низько-, а високомолекулярних продуктів. До них зараховують, наприклад, хлорсульфополіетілен та інші галогензаміщені полімери; ефективність їх використання в адгезиві визначається не тільки механізмом структурування, але і сумісністю з іншими компонентами складу.

Найпоширеніше в практиці склеювання застосовують структурувальні агенти, функціональні групи яких ефективно взаємодіють з полімером – основою композиції. Зрозуміло, що вибір природи затверджувача визначається конкретним складом адгезиву.

Самостійною групою структурувальних агентів є олігомерні продукти. Ефективність їх застосування обумовлена сумісністю з компонентами клею і відсутністю здатності до випотівання. Одночасно досягається зниження рівня внутрішніх напружень у склеюванні шляхом більш глибокого протікання процесу структурування. Стосовно, наприклад, епоксидних клеїв такими структурувальними агентами зазвичай є олігоаміди або аддукти епоксидів з амінами. У низці випадків, виходячи з природи основного компонента, доцільно застосування як затверджувача полімерів із термінальними групами: серед них найпоширенішими є полідинові еластомери з гідроксильними, карбоксильними, амідними або меркаптановими групами, поліефірдікарбонові кислоти.

До основних вимог до природи затверджувачів входять їхня поліфункціональність, яка забезпечує можливість формування просторових структур. З іншого боку, з огляду на те, що комплекс адгезійних характеристик композиції визначається і природою затверджувача, у їхній склад також доцільно вводити адгезійноздатні групи. І, нарешті, такі агенти повинні містити кінцеві групи підвищеної реакційної здатності; у цьому випадку затверджувачі за універсальністю дії наближаються до зшивальних продуктів.

Цим вимогам відповідають, наприклад, Біурета, що утворюються під час взаємодії діізоціанатів із водою. Кінцеві ізоціанатні групи відрізняються практично універсальною реакційною здатністю відносно до більшості полімерів. На відміну від продукту близької хімічної природи – трифенілметантриізоціаната (лейконат) – основний кістяк заміщених Біурета містить атоми азоту з неподіленими електронними парами, пов'язані з

карбонільними групами; крім того, рухливість NCO-груп істотно вища. Ці фактори ведуть до того, що еластомерні клейові композиції, що тверднуть названими похідними біурета, забезпечують підвищену міцність гумових склеювань; найефективнішим є структурування поліуретанових клеїв.

Наповнювачі клейових композицій. Уведення наповнювачів істотно змінює комплекс фізико-механічних характеристик полімерних, зокрема клейових систем, приводячи до їх зміцнення, зниження тангенціальних напружень і коефіцієнта об'ємного розширення, підвищення в'язкості, теплостійкості надає їм тиксотропні властивості та забезпечує мінімальну усадку при затвердінні [10]. Уведення в клеї наповнювачів впливає на внутрішні напруги, зазвичай знижуючи їх. Справа в тому, що виникнення місцевих внутрішніх напружень навколо окремих частинок наповнювача, спрямованих у різні боки, може призвести до того, що сумарні напруги будуть ослаблені. Подібна модифікація помітно змінює і адгезійні характеристики клейових композицій завдяки взаємодії наповнювача з матрицею; не випадково ефект посилення еластомерів визначається переважно адгезійною взаємодією.

Як наслідок, регулювання хімічної природи поверхні наповнювачів дозволяє в широких межах змінювати експлуатаційні властивості адгезивів. Зокрема, наповнення епоксидних композицій високодисперсним двоокисом кремнію (аеросилом) з амінними і амідними групами на поверхні спричиняє не менше ніж 75 % зростання міцності кріплення сталі, 15 % підвищення межі міцності затверджених адгезивів. Вибір модифікаторів поверхні наповнювачів визначається і релаксаційними характеристиками відповідних систем. Тому найдоцільніше використовувати як модифікуючі агенти з'єднання адгезійного призначення, передусім низькомолекулярні, які мають високу сорбційну активність. До таких сполук зараховують тризоціанатні похідні біурета. Оброблення ними саж і аеросилів спричиняє зростання міцності кріплення гум до металів, наповнених еластомірними адгезивами. Одночасно збільшуються і власні когезійні властивості гумових сумішей.

До інших наповнювачів, що часто зустрічаються в практиці розроблення адгезивів, належать порошкоподібні силікати, кварцове борошно, графіт, крейда, сажа, алюмінієва пудра. Забезпечення основної вимоги до таких сполук – дрібнодисперсності – дозволяє, крім перерахованих завдань забезпечувати можливість сорбції наповнювачем продуктів деструкції, компонентів адгезиву, що утворюються при склеюванні за підвищених температур.

Введення наповнювачів дозволяє не тільки знизити вартість адгезивів, а й надавати їм низку спеціальних властивостей, наприклад, електропровідність завдяки застосуванню металевих порошків [11].

Розчинники клейових композицій. Вибір природи розчинника обумовлений складом клейової композиції, а його кількості – необхідною в'язкістю адгезиву та іншими реологічними характеристиками останнього. Концентрація складу представляє важливий технологічний фактор, який визначає закономірності змочування адгезивом поверхні субстрату і формування товщини та однорідності клейового шва. У низці випадків багатокомпонентність клейової системи вимагає вживання не індивідуальних розчинників, а їх сумішей. Водночас варто слід враховувати можливість синергетичних ефектів. Конкретний вибір розчинника обумовлений природою компонентів адгезиву. На практиці найчастіше використовують бензин, етилацетат, гексан, метилетилкетон, рідше вогнебезпечні бензол і ацетон [12].

Процес видалення розчинника при склеюванні має складний характер, обумовлений природою реалізованих взаємодій в системі, а також обмеженням випаровування внаслідок багатошаровості конструкції. Зазвичай після початкового видалення надлишку розчинника з композиції на другий стадії відбувається гелеутворення. Вибір температурного режиму склеювання і тривалості останнього вимагає обов'язкового вивчення кінетики видалення розчинника з адгезиву.

Природа розчинника клейових композицій визначає дифузійну здатність полімерних компонентів і позначається на модулі пружності високомолекулярного субстрату, що в низці випадків сильніше впливає на міцність адгезійних з'єднань, ніж значення міжфазної енергії. Зокрема, в залежності від розчинника міцність кріплення ряду полімерів до полістиролу може змінюватися більш ніж на 100 %.

Облік перерахованих факторів є ускладненим, тому більш перспективними вважають безрозчинні адгезиви – від олігомерних до плівкових і клеїв-розплавів. Відсутність в їхньому складі розчинника підвищує довговічність клейових з'єднань, а також покращує економічні та екологічні параметри процесу склеювання [13].

Дуже перспективним є використання в складі клеїв так званих реакційноздатних розчинників (активних розріджувачів). Ці сполуки мають низьку в'язкість, здатність розчиняти тверді продукти і вступати в хімічну взаємодію з компонентами клеїв при затвердінні. Для клеїв, що містять

замість органічних розчинників і води реакційноздатні розчинники, не потрібна відкрита витримка. Деякі з цих продуктів є пластифікаторами клеїв – флексибілізаторами. До реакційноздатних розчинників можна зарахувати моноепоксидні з'єднання, суміші аліфатичних епоксидних олігомерів із фенілгліциділовим ефіром (ЕФГ, УП-616, УП-624), гліколі та інші сполуки [14]. Їх застосовують як розчинники для епоксидних клеїв.

Компоненти загального призначення в клейових композиціях. До них зараховують низько-, рідше високомолекулярні сполуки, що вводяться в композиції для регулювання їхньої міцності, еластичності, швидкості затвердіння, стабільності до зовнішніх впливів, підвищення вогнестійкості. Тому вибір природи і кількості модифікатора визначається експлуатаційними вимогами до клейових з'єднань. Наприклад, найпоширенішими типами каталізаторів затвердіння фенолформальдегідних клеїв є кислоти, епоксидних клеїв – кислоти Льюїса (наприклад, трифтористий бор і його комплекси, солі органічних кислот), поліуретанових клеїв – аміни, металоорганічні сполуки (наприклад, 4,4-метилен-біс-2-хлоранілін, дибутилдилауринат олова), карбамідних клеїв – сильні кислоти та їхні солі (наприклад, щавлева кислота, хлористий амоній), термопластичних клеїв – перекисні сполуки, окислювально-відновлювальні системи (наприклад, перекис додецилу, зокрема в поєднанні з вторинними амінами), еластомерних клеїв – зазвичай використовуються прискорювачі вулканізації. Встановлено, зокрема, що введення в епоксидні склади до 3 % *n*-оксифеніл- β -нафтиламіна, саліцилаліміна міді в 1,5–2 рази підвищує швидкість склеювання. Для названих вище полігексатриєнових клеїв ефективність застосування істотно зростає при введенні окислювально-відновлювальної системи бромиду з перекисом дікуміла [15].

Звичайним шляхом підвищення стабільності клейових з'єднань до дії температури, води, активних середовищ є модифікація адгезивів відповідними стабілізаторами, вибір яких визначається природою і механізмом деструкції відповідних полімерів.

Ефективними домішками, що підвищують вогнестійкість клеїв і уповільнюють процес горіння, є наповнювачі, такі як каолін, тальк, карбонат кальцію, гідроокис алюмінію, порошкоподібний азбест. Вогнегасильні домішки (антипірени) у поєднанні з елементоорганічними сполуками сприяють придушенню утворення диму під час горіння. Застосування таких компонентів значно знижує димоутворювальну здатність клейових систем на основі поліефірних та акрилових композицій [16].

Однією з основних причин недовговічності склеювань є виникнення в них внутрішніх напружень (тому не завжди виправдано надмірне підвищення адгезійної здатності елементів з'єднання). Вплив цього фактору знижується завдяки дії пластифікаторів, одночасно збільшують рухливість макромолекулярних ланцюгів. Суттєве значення має зміст пластифікатора, оскільки його надлишок призводить до випотівання та утворення на поверхні субстрату і в зоні контакту проміжних шарів. Найефективніші модифікації клеїв на основі реактопластів і неорганічних клеїв диспергують каучуковою фазою, до того ж максимальна міцність адгезійних з'єднань досягається за мінімальною питомою поверхні розділу фаз [17].

Компоненти спеціального призначення в клейових композиціях. Введення до складу клейових композицій адгезійних домішок є одним із основних шляхів підвищення ефективності склеювання. Вибір природи таких компонентів визначається переважно специфікою взаємодії компонентів складу, а також вимогами до хімічної природи з'єднань адгезійного призначення.

Ефективність дії інгредієнтів спеціального призначення заснована також на зміні факторів реологічної природи. Зокрема, введення в композицію вуглеводневих смол, власна адгезійна здатність яких невисока, інтенсифікує розвиток процесів розтікання адгезиву по поверхні субстрату. Інший напрямок регулювання реологічних параметрів адгезиву заснований на модифікації поверхнево-активними речовинами (ПАР), які, сорбуючись на поверхні конденсованих фаз, змінюють її енергетичний спектр. Як наслідок, введення ПАР обумовлює зміну міцні властивості твердих тіл.

1.2.2 Найуживаніші клеї для з'єднання бетонних і залізобетонних елементів будівельних конструкцій

Під час промислового виготовлення будівельних клеїв наразі використовуються переважно термореактивні смоли холодного затвердіння типу фурфуролацетонових, поліефірних, фенолоформальдегідних, карбамідних, значно рідше термопластичних.

Із фуранових смол у сучасній практиці переважно застосовують фурфуролацетонові смоли ФА, ФАМ і 4ФА. Вихідними матеріалами для отримання цих смол є фурфурол і ацетон.

Смола ФА становить складний продукт, що складається з багатьох хімічних сполук: монофурфуриліденацетон – 52–56 %, дифурфуриліденацетон – 20–26 %, полімерні продукти – 2–3 %, фурфурол – 0,5 %, ацетон – до 1%, зола – 0,1–0,3 %.

Фурфуролацетонові смоли ФА і ФАМ є матеріалом у вигляді однорідної темно-коричневої рідини з в'язкістю 25–40 с за ВЗ-4. Важливою особливістю цих смол є здатність до тривалого зберігання навіть за негативних температур. Як наповнювач до таких смол використовується ангезітове борошно або кварцовий пісок.

Фурфуриліденацетон є основним продуктом фурфуролацетонової смоли 4ФА. Він здатний утворювати найбільш розгалужену просторову сітку. Виконані дослідження [18] показують, що композиції на основі смоли 4ФА мають більш високу хімічну стійкість і теплостійкість. У той же час реакційна здатність цієї смоли значно вища, ніж у ФА або ФАМ. Цим пояснюється мала життєздатність композиції на основі 4ФА після введення затверджувача (10–15 хв.) і велика інтенсивність реакції затвердіння, що супроводжується значним виділенням тепла. Малі терміни життєздатності ускладнюють роботу з цими смолами, а висока температура саморозігріву викликає значні температурні напруги, які є причиною більш низьких показників міцності клеїв. Наприклад, межа міцності $R_{сж}$ зразків клеїв залежно від виду сполучного становить для ФА, ФАМ і 4ФА відповідно 95,4; 111 і 68 МПа.

До основних недоліків цих клеїв зараховують багатокомпонентність і можливість затвердіння за температур середовища понад 10 °С.

Поліефірні клеї мають задовільну в'язкість, міцність і гарну адгезію до бетонів і металів. Для анкерування арматури використовується клей «Ізо-ефір», що складається з поліефірної смоли ПН-1 – 2,3 %, затверджувача – гідропероксиду ізопропілбензол (гіперіз) – 1,4 %, прискорювача затвердіння – стирольного розчину нафтената кобальту – 1,8 %, модифікатора – поліізоціанати – 9,2% , наповнювача – порошок андезиту, діабазу з питомою поверхнею від 2 000 до 5 000 см²/г – 64,6 %. Клей відрізняється високою когезійною міцністю ($R_{сж} = 50–55$ МПа, $R_{раст} = 11,5–14$ МПа, модуль пружності $E = 0,15 \times 0,09 \times 10^3$ МПа). Адгезія його до бетону вище міцності бетону на розрив [19].

Недоліками поліефірних клеїв є багатокомпонентність, малий термін зберігання (2–3 місяці), необхідність введення тонкомолотих наповнювачів

із $W < 2$ %, токсичність, вибухонебезпечність (за одночасного введення гіперіз і нафтената кобальту).

До складу сполучного на основі полієфіракрилатних смол входять: олігомер ТГМ-3 – 83 %, тіоколовий герметик У-30м – 10 %, гіперіз – 2 %, нафтенат кобальту – 4 % і метилвінілаеросил – 1 %.

Як вже зазначалося, полієфіракрилатні клеї за нормальної температури звичайними системами затверджуються вкрай повільно. Введення до складу сполучного наповнювачів ще в більшій мірі знижує швидкість полімеризації, оскільки в цьому випадку відсутнє термічне прискорення реакції. Домішка метилвінілаеросила в сполучення сприяє поліпшенню контакту пов'язує з наповнювачем і формування щільнішої структури, що спричиняє до підвищення міцності при розтягуванні та вигині [20].

У будівництві досить широко використовуються силоксанові клеї. До складу таких клеїв входять 3 мас. ч. рідкого натрієвого скла з модулем 1,8–2,0, 5 мас. ч. сухої меленої суміші та 2 мас. ч. кварцового піску. Додають 0,01 % алюмінієвої пудри від маси сухої меленої суміші.

Рідке скло застосовують товарної поставки. Для зменшення його силікатного модуля, що характеризує вихід кремнезему в розчин (відносини окису кремнію до окису натрію або калію), додають їдкий калій в твердому вигляді. Суха мелена суміш складається з 35 % гранульованого доменного шлаку вологістю до 0,5 %, 40 % кварцового піску $W < 0,5$ % і 25 % технічного кремнефтористого натрію. Складові меленої суміші мають питому поверхню 5 000–7 000 см²/г.

Міцність силоксанового клею при стисненні в умовах затвердіння за нормальної температури становить понад 40 МПа.

Істотними недоліками цих клеїв є багатокомпонентність, лужність, необхідність подрібнення суміші, обмежена вологість бетону під час експлуатації клейових з'єднань будівельних конструкцій [21].

Фенолоформальдегідні клеї, що застосовуються в будівельному виробництві, є продуктом поліконденсації фенолу з формальдегідом у присутності каталізатора. Ці смоли широко застосовуються в різних галузях промисловості, про що свідчить безперервне зростання їхнього виробництва.

Дослідження [22] показали, що у разі використання фенолоформальдегідних смол типу СФЖ-3032 і СФЖ-40-КО можуть бути отримані полімерні клеї з хорошими фізико-механічними властивостями, зокрема з високою хімічною стійкістю до ряду агресивних продуктів. Наявність бензольних ядер у фенолоформальдегідних клеях забезпечує їм

стійкість до термодеструкції, а гідроксильних груп – високу адгезію до металів і неметалічних матеріалів.

Ацетоноформальдегідні клеї є продуктом поліконденсації ацетону і формальдегіду за молярного їх співвідношення 1 : 2 або 1 : 3 у лужному середовищі. Установлено, що ці сполуки є низькомолекулярними, але складними за складом кетонними спиртами [23]. За модифікації ацетоноформальдегідного сполучного фенолоспиртами поліпшуються його фізико-механічні властивості, істотно підвищується кислотостійкість.

Із достатньо широкої номенклатури карбамідних клеїв найчастіше використовують мочевино-формальдегідні та карбамідоформальдегідні клеї. Ці клеї виробляють на основі сечовино-формальдегідних (так званих карбамідних) смол, а також їхніх сумішей зі смолами формальдегідів. Карбамідний клей становить водний розчин карбамідної смоли (у вигляді в'язкої рідини або пасти). Часто до складу клею входить затверджувач (щавлева, фталева, соляна кислоти або деякі солі) і наповнювач (крохмаль, деревне борошно, гіпс і т.д.). Карбамідні клеї готують шляхом змішування смоли з іншими інгредієнтами клею.

Життєздатність карбамідного клею залежно від типу клею становить 0,5–48 годин. Цей клей може закалятися як під час нагрівання, так і за нормальної температури (тільки в присутності затверджувача). Карбамідні клеї утворюють клейові з'єднання, що мають хорошу механічну міцність (10–13 МПа), вибухо-, пожежонебезпечність, задовільну плісняво- і вологостійкість. Зазвичай карбамідні клеї використовують для з'єднання амінопластів і різних дерев'яних виробів. Для здійснення будівельних робіт рекомендується використовувати карбамідні клеї типу КФ-Ж [4].

З клеїв на основі термореактивних смол найбільше застосування для ремонту бетонних і залізобетонних конструкцій, кріплення конструкцій і обладнання отримали епоксидні клеї [2, 4, 5, 24,]. Їхнє використання широко висвітлено у вітчизняній і зарубіжній літературі [25–35].

Незатверджені епоксидні смоли становить в'язкі рідини, розчинні в органічних розчинниках і легко сполучаються з пластифікувальними домішками [36]. Після затвердіння за кімнатної температури утворюється високоміцний термореактивний полімер. Перевагами термореактивних смол є мінімальна усадка, висока адгезія до бетону, механічна міцність, стійкість до агресивних дій.

Основним сполучним для епоксидних компаундів слугують епоксидні діанові смоли марок ЕД-16 і ЕД-20. Затверділі епоксидні смоли крихкі, тому їх модифікують пластифікаторами.

Однак, епоксидні смоли мають низку суттєвих недоліків: необхідність розігріву під час пластифікування, обмежена температура застосування без домішок, висока вартість, токсичність [37].

Широко застосовуються різні типи акрилових клеїв. До цих клеїв належать ціанакрилатні, анаеробні, а також емульсійні акрилові (на основі акрилових мономерів) і конструкційні клеї, які затверджуються по реакції полімеризації в присутності пероксидів [38]. Акрилові клеї характеризуються високою адгезією до різних матеріалів, забезпечують високу міцність і довговічність клейових з'єднань, мають високу швидкість затвердіння, малотоксичні. Істотним недоліком ціанакрилатних клеїв є низька стійкість до впливу навколишнього середовища і підвищена крихкість, вони не здатні заповнювати великі зазори, ними не можна склеювати великі поверхні. У цьому аспекті добре себе зарекомендували анаеробні клеї на основі похідних акрилової або метакрилової кислоти, які тверднуть без доступу повітря з утворенням твердих продуктів [39]. Основою анаеробної композиції є полімеризаційноздатні з'єднання акрилового ряду – найчастіше діметакрилові ефіри поліалкіленгліколю та їхньої суміші з монофункціональними акрилатами. Для цих композицій характерна висока швидкість перетворення за відсутності кисню в зшиті полімери. Правильне складання анаеробної композиції – дуже складне завдання, оскільки необхідно забезпечити потрібну в'язкість матеріалу за збереження його хімічної активності, яка у разі підвищення в'язкості знижується. Необхідна також висока чистота вихідних продуктів, тому що багато домішок є нестабільними речовинами, що взаємодіють із киснем повітря. Тому їх основним недоліком є висока вартість.

Перераховані недоліки зазначених вище полімерних клеїв відсутні у акрилового клею, розробленого в Харківському національному університеті міського господарства імені О. М. Бекетова [40–47]. Він дозволяє створити анкерні з'єднання, а також з'єднання бетонних і залізобетонних елементів з необхідною надійністю.

1.2.3 Застосування акрилових клеїв у будівництві

Акриловий клей є порівняно новим будівельним матеріалом. Розробці складів, а також вивченню фізико-механічних, фізико-хімічних,

технологічних властивостей і довговічності акрилових клеїв присвячені роботи А. О. Гарбуз [43], М. С. Золотова [45, 46, 48], Л. М. Шутенко [49–53]. Основний склад клею є сумішшю з полімерного сполучного, наповнювача. Як сполучне застосовується акрилова пластмаса холодного твердіння типу рідина-порошок. Порошкоподібний компонент (полімер) – високомолекулярна речовина, що є суспензійним полімером на основі метилметакрилату (поліметилметакрилату – ПММА). Рідкоподібним компонентом (затверджувачем) акрилової пластмаси є метиловий ефір метакрилової кислоти (мономер метилметакрилату). Затвердіння акрилової пластмаси відбувається спонтанно за нормальної температури шляхом полімеризації [54], заснованої на реакції окислювально-відновних систем. Основним наповнювачем є кварцовий пісок із розміром зерен від 0,14 до 0,63 мм.

Загалом початок розвитку хімії акрилових полімерів поклали роботи німецького вченого Рема, який у 1901 р. досліджував дію алкоксиду натрію на метил- і етилакрилат. Він отримав рідкі димери і тримери й описав їхню хімічну структуру. Однак першість у дослідженні акрилових полімерів приписується Бауеру, який здійснив практичні роботи із полімеризації і отримав у 1928 р. патент на спосіб синтезу поліметилметакрилату.

Систематичне вивчення акрилових ефірів було розпочато в 1921 р. німецькою фірмою Röhm and Haas Company, що займалася розробкою економічного методу їх синтезу. У той час панувала думка, як сировина для виробництва лаків та фарб придатні лише ефіри акрилової кислоти. Виявилося, однак, що не менш важливі в технічному відношенні і складні ефіри метакрилової кислоти. Наразі останні виготовляють у значно більшій кількості, ніж ефіри акрилової кислоти.

Уперше промислове виробництво акрилатів було здійснено в Німеччині (1927 р.) компанією Röhm and Haas Company. Випуск акрилатів у великому масштабі став можливим завдяки безперервному синтезу їх за методом Реппе, запропонованому в 1932 році.

Якщо синтез мономерів акрилового ряду в хімічному відношенні з часом докорінно змінився, то синтез ефірів метакрилової кислоти і насамперед, метилметакрилату не зазнав скільки-небудь значних змін і донині здійснюється за методом Кроуфорда, розробленому в 1933 році.

Заслуга в дослідженні та створенні методу виробництва метилметакрилату поряд із Кроуфордом належить Хіллу, англійська фірма Imperial Chemical Industries. Перший метакриловий полімер, отриманий цією

фірмою, і мав назву «гум М», призначався для виготовлення небитких тришарових стекол. Оскільки він виявився непридатним для цієї мети, його використовували у вигляді прес-порошків, відомих під комерційною назвою «Диякон», і для відливання листів марки «Перспекс».

Ліцензію за патентом Кроуфорда придбала також компанія ІГ-Фарбеніндустрн, що займалася свого часу дослідженням і виробництвом акрилатів і метакрилатів (1933–1945 рр.). Пізніше виробництво метакрилатів та їхніх полімерів у ФРН перейшло повністю до компанії Röhm and Haas Company (Дармштадт), наразі час Röhm GmbH, яка з самого початку займала провідне становище в галузі блокової полімеризації метилметакрилату. Виробництво ж полімерів акрилових ефірів залишилося за фірмою BASF, що виникла на базі фірми ІГ-Фарбеінндустрі.

Перші запатентовані роботи, що стосуються полімеризації метилметакрилату, стосуються 1928 року. Лабораторний спосіб отримання листового поліметилметакрилату був запропонований у 1933 року. Виробництво листового поліметилметакрилату під маркою Plexiglas (плексиглас) у 1930–1931 рр. у США організувало відділення німецької фірми Röhm and Haas Company. Згодом назва «Плексиглас» поряд із назвою «органічне скло» або просто «оргскло» (через прозорість та одну з основних сфер свого застосування) стали синонімами на пострадянському просторі. Використовується також торгова назва поліметилметакрилату – дакрил. У США він має назву «люсайт», використовується для виготовлення поверхні ванн, раковин, а також, серед іншого, завжди популярних душевих кабінок суміщених із ваннами. У Великобританії поліметилкрилат має назву «диякон», в Італії – відро, в Японії – делпет або парапет.

Одночасно органічне скло почала виробляти і англійська фірма Ай-Сі-Ай, а пізніше – компанія Дюпон у США. Усі ці фірми з часом стали основними виробниками метакрилових та акрилових полімерів і сополімерів.

Поява органічного скла (у той час «плексиглас») у період між двома світовими війнами була затребувана бурхливим розвитком авіації, безперервним зростанням швидкостей польоту всіх типів літаків і появою машин із закритою кабіною пілота (екіпажу). Необхідним елементом таких конструкцій є ліхтар кабіни пілота. Для застосування в авіації того часу органічне скло мало вдале поєднання необхідних властивостей: оптична прозорість, безосколочність, тобто – безпека для льотчика, водостійкість, нечутливість до дії авіаційного бензину і масел.

У СРСР вітчизняний плексиглас (оргскло) був синтезований в 1936 році в УкрНДІпластмас. У роки Другої світової війни органічне скло широко застосовувалося в конструкціях ліхтаря кабіни, турелей оборонного озброєння важких літаків, елементів скління перископів підводних човнів.

Оскільки під час війни були створені великотоннажні виробництва мономерів, після 1945 р. виникло питання про перспективи застосування метакрилатів і акрилатів. Здавалося, що подальше зростання виробництва акрилових полімерів практично не можливе через їхню дорожнечу порівняні з іншими виробленими в промислових масштабах пластмасами. У зв'язку з цим передбачалося, що домінантне становище у виробництві акрилових полімерів і надалі буде займати листове органічне скло.

У наші дні теплостійкі фторакрилатні органічні стекла використовуються як легкі та надійні деталі скління високошвидкісних літаків ОКБ «МіГ» у поєднанні з високоміцними конструкціями з алюмінієвих, титанових сплавів і сталей, – працездатних за температури експлуатації 230–250 °С.

Проте полімери тільки частково здатні замінювати термостійкі стекла підвищеної міцності – здебільшого вони вживані тільки у вигляді композитів. Розвиток авіації на увазі польоти у верхніх шарах атмосфери і гіперзвукові швидкості, високі температури і тиск, коли органічне скло взагалі не застосовується. Прикладом тому можуть бути літальні апарати, що поєднують у собі якості космічних кораблів і літаків – «Спейс Шаттл» і «Буран».

Акрилові та метакрилові полімери легко забарвлюються в різні кольори. Акрилати і метакрилати можна полімеризувати або сополімеризувати усіма відомими методами, що розширює асортимент вироблених промисловістю акрилових полімерів.

Вироблення метакрилових і акрилових полімерів сьогодні досягає широкого масштабу, що пояснюється, насамперед, їхніми чудовими оптичними властивостями, ідеальною прозорістю, підвищеною атмосферостійкістю, твердістю, ударною міцністю, стійкістю до бензинів і масел та іншими якостями, за якими вони перевершують такі пластмаси, як полістирол, полівінілхлорид, полівінілацетат, ацетат целюлози та ін. Особливо високі фізико-механічні властивості має поліметилметакрилат, який отримав з усіх акрилових смол найважливіші технічні значення. Частина виробленого поліметилметакрилата використовується в будівництві для облаштування вулиць й зовнішньої реклами, виробництва труб,

виготовлення світлових приладів, в авіаційній промисловості, машинобудуванні, а також у медичній галузі. У гранульованій формі поліметилметакрилат використовується для виробництва труб і профільованих литих виробів, в оптичному виробництві з нього роблять лінзи та оправу, у виробництві канцелярських приналежностей саме поліметилметакрилат стає основним матеріалом для прозорих деталей. Поліметилметакрилат також використовується у таких галузях, як будівництво, шкіряна та лакофарбове виробництво, стоматологія та виготовлення оптоволокна.

Акрилові полімери широко проникли в усі галузі виробництва, відомі дослідження Ю. М. Баженова (1983 р.) у використанні метилметакрилату і його похідних для просочення бетонів, оскільки цей матеріал легко проникає в бетон і порівняно просто полімеризується, забезпечує отримання високої міцності готового полімербетону [55].

Дослідження, проведені М. С. Золотовим, А. О. Гарбуз, Л. М. Шутенком та ін. [43, 48–53], показали, що акрилові клеї в практиці краще епоксидних. За адгезійними і когезійними властивостями вони не поступаються останнім, а за технологічними значно їх перевершують, та й коштують у 3–4 рази дешевше. Крім того, акриловий клей має хороші технологічні властивості: низька в'язкість, висока наповнюваність, простота приготування, затвердіння за низьких температур. У таблиці 1.1 подано порівняльні характеристики акрилового та епоксидного клеїв із досліджень зазначених вище авторів.

Таблиця 1.1 – Фізико-механічні характеристики акрилового і епоксидного клеїв

Вид клею	Межа міцності, МПа			
	при стисненні	при розтягуванні	при вигині	при зсуві
акриловий	55–80	13–15	34–39	21–30
епоксидний	50–60	7–9	35–37	23–25

З таблиці 1.1 видно, що акриловий клей відрізняється високими характеристиками міцності порівняно з епоксидними. Водночас міцність його може змінюватися в широких межах. Особливо важливо це для анкерних з'єднань, оскільки міцність бетону, як одного з елементів сталеклеєвого з'єднання, у 3–6 разів менше міцності акрилового клею.

Виходячи зі сказаного, можна підібрати економічний склад клею з мінімальною витратою акрилового полімеру.

До основного складу акрилового клею входять сполучний – акриловий полімер-мономерний компаунд холодного затвердіння на основі кислоти метилового ефіру акрилової кислоти, наповнювач і домішки. Сполучне складається з метилметакрилату (ММА) у вигляді рідини і суспензійного поліметилметакрилату (ПММА) у вигляді порошку.

Домішка 1 % перекису бензоїлу в порошкоподібний поліметилметакрилат як ініціатора полімерної реакції, забезпечує під час розпаду створення двох вільних радикалів. Розпад ініціаторів на вільні радикали за низьких температур без підігріву забезпечує третинний амін диметиланілін, попередньо розчинений в метилметакрилаті. Ініціювання полімеризаційного процесу здійснюється дією окислювально-відновних систем на реакцію полімеризації. Окислювачем у системі є бензоїл, а відновником – диметиланілін.

Заміна подвійного насиченого зв'язку вуглецю з вуглецем одинарного зв'язку супроводжується помітним виділенням енергії, що спричиняє значну екзотермічну теплоту, прискорює процес полімеризації. Отже, сполучне полімеризується без виділення побічних речовин, що поліпшує якість клейового шва і не впливає на його міцність.

Для здешевлення вартості клею в нього вводиться мінеральний наповнювач – кварцовий пісок із розміром фракції від 0,14 до 0,63 мм.

Технологія закладення анкерних стрижнів акриловими клеями [43, 49], розроблена в Харківському національному університеті міського господарства імені О. М. Бекетова, дозволяє здійснювати заливання клею в свердловини до і після установки в них анкерних стрижнів, що особливо важливо для кріплення збірних залізобетонних елементів і технологічного обладнання. У результаті проведених експериментів встановлено глибину закладення в пробурених свердловинах, яка дорівнює для арматурних стрижнів періодичного профілю класу Ø20 А400С ($L_{зад} = 20d_A$), а для гладких сталевих стрижнів – 10 діаметрам ($L_{зад} = 10d_A$). За таких глибин закладення забезпечується надійне закріплення і робота анкерів. Разом із тим у разі підвищення адгезійної міцності акрилових клеїв, а також міцності їх на зріз, можна зменшити глибину закладення анкерів. У цьому випадку буде досягнута значна економія металу.

1.3 Аналіз існуючих теоретичних уявлень про процес склеювання

Сьогодні до управління процесом розробки складу акрилового клею необхідний науковий підхід, а це неможливо без знання механізму адгезійних явищ, крім цього, також необхідно враховувати властивості склеювальних тіл і властивості самого клею, ґрунтуючись на тісному взаємозв'язку явищ адгезії і когезії [56, 57].

Будь-яку двофазну систему адгезив – субстрат при розшаровуванні в нерівноважних умовах можна розглядати як два тіла, склеєні третім компонентом, яким є поверхневі шари підкладки і адгезиву на кордоні розділу фаз:

- поведінка адгезиву і підкладки на міжфазному кордоні у разі порушення її тісно пов'язана з поведінкою адгезиву і підкладки в будь-яких точках їхнього обсягу;

- незалежно від типу відриву не можна не брати до уваги властивості об'ємної фази контактуючих поверхонь.

У багатьох роботах, присвячених вивченню акрилових клеїв, питання адгезії та когезії висвітлюється побічно, з погляду практичного досвіду їх застосування. Тому хоч і дослідні дані, отримані дослідниками, давали позитивні результати, питання взаємодії акрилового клею зі склеюваними поверхнями різного типу залишалось невисвітленим [58, 59].

Відомо, що в науковому розумінні адгезійних явищ склалися і отримали розвиток такі теорії адгезії: адсорбційна, молекулярна, електрична (електронна), електрорелаксаційна, дифузійна, молекулярно-кінетична і мікрореологічна. Основи адсорбційної теорії адгезії були розроблені Де Брайном з співробітниками [60]. Адсорбційну теорію адгезії розглядають зазвичай щодо процесу формування зв'язку між адгезивом і субстратом, який визначається адсорбцією молекул адгезиву до поверхні субстрату [61]. Зокрема, адсорбційні процеси виникають у разі формування плівки з шару рідини. Водночас адгезія залежить від багатьох факторів: концентрації розчину, природи розчинника, температури середовища тощо. Однак не завжди досягається кореляція між адсорбцією та адгезією. Адсорбційна теорія розглядає адгезію як суто поверхневий процес, і утворення зв'язку між адгезивом і субстратом пояснюється дією міжмолекулярних сил. Надалі буде показано, що між адгезивом і субстратом можуть виникати і хімічні сили.

Утворення клейового шва проходить у дві стадії:

– міграція молекул адгезиву до поверхні субстрату внаслідок мікроброуновського руху;

– сорбція, у результаті якої адгезив закріплюється на поверхні субстрату внаслідок утворення різних зв'язків. Молекулярні сили починають діяти, як тільки відстань між молекулами стане менше 5 Å і поступово настає адсорбційна рівновага.

Одне з основних правил адсорбційної теорії, виведене Де Брайном [62], стверджує, що для склеювання будь-якого матеріалу потрібно брати клей, який змочує поверхню цього матеріалу, тобто полярні клеї склеюють полярні матеріали, неполярні – неполярні. Зазвичай (хоча і не завжди) це правило виконується, однак воно вимагає обережного застосування.

Найбільш повно адсорбційна теорія адгезії розроблена для рідин [63–67]. Робота адгезії двох рідин визначається як баланс поверхневих натягів системи в результаті роз'єднання цих рідин. Робота адгезії рідини до твердого тіла визначається за рівнянням Дюпре-Юнга

$$W_{адг} = \sigma_{ж-в}(1 + \cos \varphi), \quad (1.1)$$

де $\sigma_{ж-в}$ – поверхневий натяг на межі рідина-повітря;

$\cos \varphi$ – крайовий кут змочування.

Проте термодинамічна концепція представляє лише одну зі сторін адсорбційної теорії адгезії, а саме змочування є необхідним фактором реалізації високої адгезії. Згодом Іюнхорн і Шарль запропонували теорію адгезії, засновану на обліку вільної поверхневої енергії дотичних тіл, яка є новим варіантом адсорбційної теорії. Автори вважають, що для гарної адгезії між чистими тілами А і Б тіло А повинно розтікатися по тілу Б або навпаки. Ця умова дотримується за $F_m \geq F_{жс} + F_{жс-т}$, де символи відповідно позначають поверхневі вільні енергії твердого тіла в вакуумі, рідини і на межі поділу рідина – тверде тіло.

Подальші дослідження спричинили розроблення молекулярної теорії адгезії. Як зазначили А. А. Берлін і В. Е. Басін у [3, 6], наразі питання про взаємодію в зоні контакту адгезив – субстрат можна розглядати більш загально, не зв'язуючи його з наявністю конкретних функціональних груп у компонентах системи. Установлено, що полімер, що має щодо субстрату донорні або акусторні властивості, також здатний до високої адгезії навіть за відсутності чітко простежуваних функціональних груп. На поверхні розділу можливе утворення комплексів із перенесенням заряду.

Молекулярна теорія адгезії враховує і термодинамічні аспекти, оскільки процеси змочування і розтікання тією чи іншою мірою супроводжуються поверхневою дифузією і міграцією молекул адгезиву по поверхні субстрату. По мірі досягнення відстаней в декілька ангстрем між молекулами адгезиву та субстрату починають діяти молекулярні сили, відповідальні за адгезійну міцність. Оскільки в природі хімічних реакцій закладена природна тенденція – протікати в бік утворення речовин, які характеризуються міцнішими міжатомними зв'язками, то за великого відсотку реалізації хімічних зв'язків когезійні руйнування більш імовірні, ніж адгезійні [69].

Низку прикладів, коли між адгезивом і субстратом реалізуються хімічні взаємодії, було наведено Н. І. Москвітіним [70, 71]. Поширеним видом взаємодії на межі полімер-метал є іон-дипольна взаємодія та водневі зв'язки. Такі приклади можна продовжити і переконатися, що хімічна взаємодія адгезиву і субстрату – не таке рідкісне явище, хоча абсолютне кількість хімічних зв'язків невелике навіть за значної адгезії, тому що під час утворення повинні дотримуватися певні валентні кути і міжатомні відстані.

Зараз так само розвинене уявлення про мікрореологічні теорії адгезії [72, 73], згідно з яким допускається, що в процесі формування адгезійного з'єднання відбувається заповнення виїмки шорсткості поверхні субстрату, збільшення площі фактичного контакту, а отже, і кількості зв'язків між адгезивом і субстратом, що призводить до зростання адгезійної міцності. Мікрореологічна теорія розглядає вплив кількості хімічних зв'язків і середньої енергії одиниці зв'язку та подає роботу адгезії в такому вигляді:

$$W_{адг} = WN, \quad (1.2)$$

де W – середня енергія одиниці зв'язку, що визначає адгезію;

N – кількість зв'язків у розрахунку на одиницю площі адгезиву та субстрату.

Практично з позицій зазначених вище теорій можна пояснити багато сторін залежності адгезійної міцності від різних факторів (температури, часу і тиску дублювання, швидкості відриву, рельєфу поверхні підкладки, кута відриву, температури розшаровування, природи полімеру і підкладки, введення в адгезив наповнювачів, пластифікаторів та інших чинників). Однак існують роботи, які вказують на електризацію поверхонь відриву, наявність розряду, що супроводжується тріском і світінням, зміна адгезійної міцності від тиску і виду навколишнього газового середовища, що дозволило

Б. В. Дерягину і Н. А. Кротову [74] сформулювати електричну теорію адгезії.

Подальшим розвитком електричної теорії стала електронна теорія адгезії, що трактує переважно процеси формування подвійного шару при утворенні адгезійного зв'язку і його внесок у міцність останньої [60].

Згідно з електричною теорією адгезії: 1) адгезія твердих тіл обумовлюється електростатичним притяганням зарядів подвійного електронного шару, що виникає на поверхні розділу адгезив-субстрат; 2) відрив адгезиву (плівки) від субстрату є процесом розведення обкладок мікроелектроконденсатора до настання газового розряду. Установлено, що закономірності, що керують процесом відриву, такі самі, як за явища газового розряду (закон Пашена). Роботу адгезії можна визначати за формулою:

$$W_{эл} = \frac{2\pi\sigma^2 h}{\varepsilon} = \frac{\sigma V}{2}, \quad (1.3)$$

де σ – поверхнева щільність електризації;

h – розрядний проміжок;

V – розрядний потенціал;

ε – діелектрична проникність середовища (для повітря $\varepsilon = 1$).

Перевага електричної теорії адгезії полягає в тому, що вона дозволяє оцінити сили електростатичного характеру на межі розділу фаз, окреслює способи їх посилення і розкриває механізм утворення зарядів подвійного електронного шару.

За розумних значень x параметрів, що входять у (1.3), була оцінена σ , яка дорівнювала 10^3 – 10^4 од. CGSE/см² і може забезпечити силу адгезії в сотні кгс/см².

У загальному випадку утворення подвійного електронного шару йде в результаті віддачі електронів одного тіла іншому, яке у якийсь спосіб їх накопичує. У низці випадків подвійної електронний шар виникає завдяки орієнтованій адсорбції дипольних груп полімеру на поверхні підкладок. На рисунку 1.1 [60] зображена схема орієнтації диполів на поверхнях підкладок, заряджених позитивно або негативно (а), і на поверхні металу (б). Орієнтація дипольних груп змінює різницю потенціалів між фазами, що впливає на перерозподіл електронів і перехід їх через межу розділу фаз до відновлення рівноваги. Виникає подвійний електронний шар, властивості якого визначають величину нерівноважної адгезії.

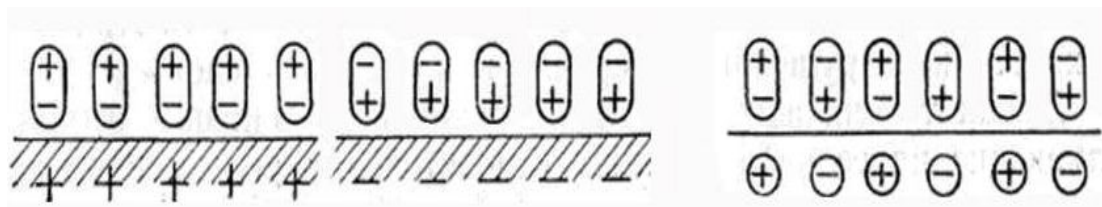


Рисунок 1.1 – Схема орієнтації диполів на поверхнях підкладок, заряджених позитивно або негативно (а), на поверхні металу (б)

Існують й інші механізми утворення подвійного електронного шару, які можна усвідомити з аналізу енергетичних схем твердих тіл [75]. Освіта подвійного електронного шару є інтегральним результатом локальних взаємодій між молекулами граничних шарів.

Підтвердженням електричної теорії адгезії є електронна емісія і радіовипромінювання, що спостерігаються під час руйнування адгезійних з'єднань, а також можливість створення адгезійного контакту накладенням зовнішнього електричного поля. Без уявлень про утворення в зоні контакту подвійного електронного шару неможливо пояснити метод зварювання плівок полімерів ультрафіолетовою радіацією, освоєного низкою зарубіжних фірм. Найкраще значення електричного компонента показано в області адгезії порошків.

Виділяють також дифузійну теорію адгезії, розвинену С. С. Воюцьким [63], і електрорелаксаційну теорію Н. І. Москвітін [70, 71]. Згідно з С. С. Воюцьким, адгезія й аутогезія зводяться до дифузії ланцюгових молекул або їх ділянок і утворення в результаті цього міцного зв'язку між адгезивом і субстратом. С. С. Воюцький і Б. В. Дерягин вказували на значення взаємної розчинності полімерів і їхню адгезію. Дифузійні явища виявляються при аутогезії та при склеюванні неполярних полімерів, хоча вони спостерігаються і при утворенні зв'язків між полярними полімерами, якщо молекули їх здатні до інтенсивного руху. Для протікання дифузійних процесів необхідно дотримуватися двох умов. Перша умова – термодинамічна, яка зводиться до взаємної розчинності адгезиву й субстрату та їхньої сумісності. Друга – кінетична, пов'язана з рухливістю макромолекул. За глибинної дифузії можливий розмив межі розділу субстрат-адгезив. Однак дифузія можлива тільки при адгезії обмеженої кількості систем.

Згідно з електрорелаксаційною теорією ефект склеювання системи та поведінки в експлуатації обумовлюються силами взаємодії між точками контактувальних тіл; відстанями між точками контакту; діелектричною

проникністю середовища; абсолютною кількістю точок контакту.

Абсолютне кількість точок контакту залежить від характеру протікання релаксаційних процесів у системі, інтенсивності руху молекул, дифузії макромолекул або їх окремих ділянок, умов контакту – температури, тиску, часу та ін.

Робота відриву за електрорелаксаційною теорією розглядається як результуюча трьох складових:

$$W_o = W_{def} + W_{el} + W_p, \quad (1.4)$$

де W_{def} – робота, що витрачається на деформацію адгезиву та субстрату, включаючи деформацію міжмолекулярних і хімічних зв'язків;

W_{el} – робота, що витрачається на подолання електричних сил;

W_p – робота адгезії.

Основна частина роботи припадає на компоненти W_{el} і W_{def} . Питома вага кожного доданка залежить від умов досліду, у всіх випадках фактори, які змінюють пружну енергію полімеру, змінюють відповідно і роботу відриву.

Електрорелаксаційна теорія визнає й дифузійні процеси в адгезії та аутогезії як фактор, що збільшує абсолютне кількість точок контакту.

Будь-яка теорія адгезії повинна охоплювати основні фактори, що впливають на її величину. Їх відносна роль неоднакова залежно від форми та природи тел. Немає сенсу говорити і про адсорбційну теорію, оскільки справжня адсорбція далеко не обов'язків супутник, а тим більше фактор адгезії.

Протиставлення дифузійної й електричної, електричної та електрорелаксаційної теорій безглуздо, тому що вони трактують явища, які відбуваються на різних стадіях. Крім того, між виникненням подвійного електронного шару і хімічними реакціями з утворенням електровалентного хімічного зв'язку також існує аналогія, заснована на глибокій спорідненості механізмів обох явищ.

Незважаючи на велику кількість робіт [3, 6–8, 24, 25, 29–32, 55–59, 66–69, 76], адгезія продовжує залишатися проблемою сучасної науки. Аналіз існуючих теорій адгезії показує, що адгезія – складне явище, пов'язане з хімічним складом і будовою адгезиву й підкладки, режимом формування адгезійного з'єднання, ширина шару зв'язуючого, вологістю склеюваних поверхонь. У межах цієї роботи був прийнятий термодинамічний підхід до розгляду явищ, пов'язаних із межею розділу фаз, оскільки він дає можливість

оцінити взаємодії як у системі акриловий клей – субстрат, так і між дисперсним наповнювачем – полімерним зв'язувальним у клейовій композиції.

1.4 Узаємозв'язок адгезійної та когезійної міцності зі структурою акрилового клею

Адгезійні явища в акрилових клеях – це результат прояву різного роду взаємодій різнорідних тіл окремо й в їх обсязі. Відомо [59–61, 67, 68], що адгезійна міцність з'єднань на акриловому клеї значною мірою залежить від когезійної міцності склеюваних тіл. Підтвердженням цього є і те, що адгезійна міцність з'єднання часто перевищує когезійну міцність найменш міцного з тіл, що складають систему адгезив – субстрат. Вона характеризується як величиною адгезії, так і типом порушення зв'язку між компонентами, тобто характером руйнування. Питання про характер руйнування має теоретичний і практичний інтерес. Знаючи слабкі ланки системи, можна шукати шляхи підвищення її працездатності. Загальноприйнятою є така класифікація видів руйнування: адгезійне – адгезив повністю відділяється від субстрату (рис. 1.2, а), когезійне – розрив відбувається по масиву адгезиву або субстрату (рис. 1.2, б, в) і змішане – відбувається часткове відділення адгезиву від субстрату і часткове руйнування адгезиву (рис. 1.2, г).

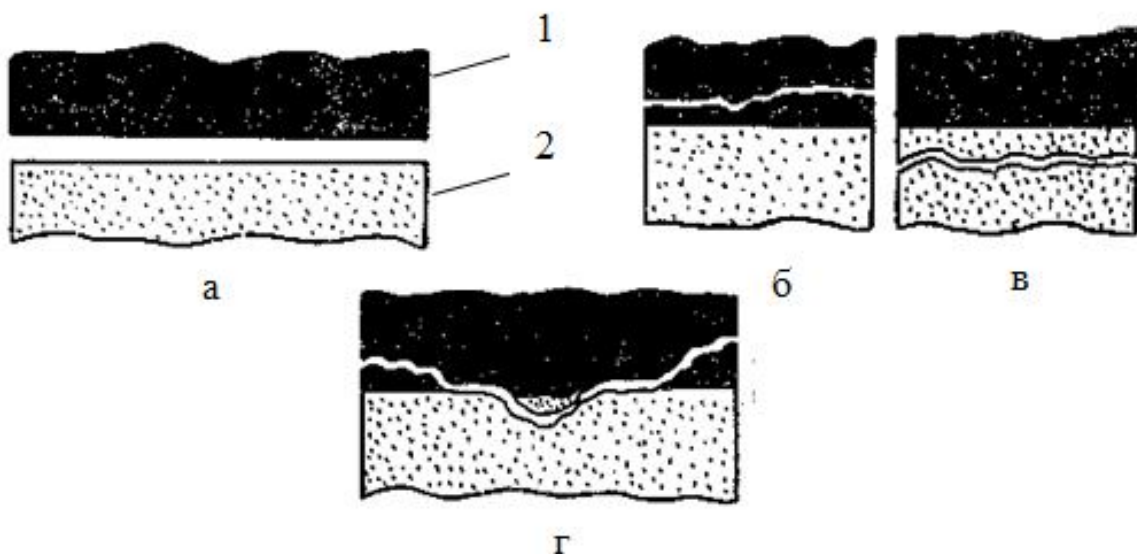


Рисунок 1.2 – Види руйнувань адгезійних з'єднань:
а – адгезійне; *б, в* – когезійне; *г* – змішане; *1* – адгезив; *2* – субстрат

Як показують дані дослідів, у разі порушення з'єднань на акрилових клеях бетонних і залізобетонних елементів спостерігається руйнування по бетону. У разі склеювання ж більшості металів руйнування відбувається змішано. Тому можна припустити, що природа сил, відповідальних за адгезійну і когезійну міцність, однакова [63, 77]. Це переважно сили міжмолекулярного характеру і хімічної природи.

Для пояснення відмінностей між теоретичними і експериментальними даними розривних напружень [78], де Гриффіт припустив, а А. Ф. Іоффе з співробітниками довів наявність у досліджуваних твердих тілах різного типу мікротріщин, у країв яких напруга підвищена порівняно з середнім, і тріщини в результаті дії максимального напруження розростаються, що і призводить до значного зниження міцності твердих тіл [79]. Зі зменшенням перетину зразка, значення руйнівного напруження зростають і у ниткоподібних кристалів («вусів»), вільних від дислокацій і мікротріщин, наближаючись до теоретичних.

Про адгезійну міцність роблять висновки за опором адгезійного з'єднання. В. П. Смилга і Б. В. Дерягин [74] довели, що електростатична складова сил адгезії може досягати $1,48 \cdot 10^4 - 1,48 \cdot 10^6$ кгс/см². На практиці такі значення не реалізуються, але навіть при іонізації 1 % поверхневих атомів електростатична складова сил адгезії може досягати 10^3 кгс/см². Однак реальна адгезійна міцність лежить у кращому випадку в межах декількох сотень кгс/см². Тому є невикористані резерви збільшення реальної адгезійної міцності, у напрямку яких проводяться дослідження з вивчення адгезії і когезії паралельно з міцністю.

Як впливає з глави 1 і 4 монографії [80], існуючі полімерні зв'язувальні на основі епоксидних, карбамідних, фуранових, поліефірних смол мало вивчені в межах адгезії, але недостатньо технологічні. Вони багатокомпонентні, мають високу в'язкість і тривалий час затвердіння, і так само вимагають додаткові заходи на підігрівання в разі використання під час негативних температур навколишнього середовища.

Відносно невисока міцність і мала життєздатність роблять фурфуролацетонові клеї непридатними для з'єднання будівельних конструкцій та кріплення обладнання до фундаментів, які піддаються впливам агресивних середовищ. Поліефірні клеї багатокомпонентні, токсичні, вибухонебезпечні самі по собі і мають малий термін зберігання. Силоксанові клеї трудомісткі в готуванні, багатокомпонентні, не стійкі в лужному середовищі.

Досі дослідження акрилових клеїв [40–42], розроблених для з'єднань різних видів будівельних конструкцій, проводилися без урахування впливу адгезійних і когезійних властивостей на міцність як самого клею так і з'єднань на ньому [46–48]. Тому розгляд клейових з'єднань на акрилових композиціях у межах загальноприйнятих наукових уявлень для розуміння всієї картини явищ, що відбуваються в системі адгезив – субстрат, необхідно для підвищення когезійної та адгезійної міцності акрилових клеїв.

Для підвищення адгезійної та когезійної міцності акрилових клеїв для з'єднання бетонних і залізобетонних елементів застосовуються домішки, які вводяться в основний склад клею.

Акрилові клеї є гетерогенними системами з високорозвиненою поверхнею розділу фаз і складною структурою, як і всі полімерні матеріали з дисперсними наповнювачами і домішками. Наповнювачі та домішки, що вводяться до складу клеїв, поділяють на активні та неактивні. Активні здатні впливати на зміну надмолекулярних утворень, спектр часу релаксації, термодинамічні параметри композицій. Неактивні зменшують вартість, змінюють колір, але не поліпшують фізико-механічні властивості матеріалу [81, 82]. Відповідно до положення, висунутого П. А. Ребиндером, активний наповнювач, виступаючи в ролі структурних центрів, надає орієнтовну дію на полімер і веде його на поверхні наповнювача у впорядковані орієнтовані тонкі плівки, поверхневий шар яких має підвищені порівняно з обсягом механічні властивості. У разі введення в композицію навіть невеликої кількості активного наповнювача і домішок (5–10 %) порушується міжмолекулярна впорядкованість сполучного в зв'язку з утворенням поверхневих шарів. У разі виведення системи з рівноважного стану збільшується її вільна енергія, що супроводжується зменшенням щільності упаковки. За високих ступенів наповнення в полімерній композиції виникають ланцюжки і сітки з частинок наповнювача, пов'язані між собою через прошарок полімеру.

Одним із основних процесів, які визначають властивості наповненого полімеру, на думку Ю. С. Ліпатова [68, 72, 73, 83, 84], є адсорбційна взаємодія, яка характеризує фізико-хімічні та фізико-механічні властивості не тільки затверділого, але й формовного полімеру. Це явище Ю. С. Ліпатов пояснює виникненням складного граничного шару в присутності твердої поверхні наповнювача, відмінного за структурою та властивостями від полімеру в обсязі. Адсорбційна взаємодія полімеру з

твердої фазою наповнювача і домішок спричиняє зміну структури граничного шару, температури термодинамічних і структурних переходів, зменшує рухливість полімерних ланцюгів і елементів надмолекулярних структур, обмежується кількість конформацій, яке може прийняти ланцюгова молекула певного шару, і низку інших явищ. Завдяки гетерогенності наповнених систем дія поверхневих сил поширюється на значні відстані від фазового кордону і може мати товщину від декількох молекул до декількох мікрон, порушуючи щільність упаковки макромолекул як наслідок обмеження рухливості полімерних ланцюгів і орієнтує дії наповнювача. Збільшення щільності упаковки макромолекул у поверхні твердого тіла обумовлено орієнтувальним впливом підкладки.

Взаємодія дотичних фаз визначається молекулярно–поверхневими явищами і залежить від хімічної природи полімеру й наповнювачів, ступеня регулярності ланцюга та молекулярної впорядкованості полімеру в надмолекулярних утворень. Завдяки міжмолекулярній взаємодії може відбуватися взаємодія не окремих молекул, а надмолекулярних структур.

Оскільки поліметилметакрилат має низку недоліків, низьку поверхневу твердість, низьку температуру склування (близько 115°), малу плинність у розм'якшеному стані, тобто ці недоліки можна усунути спільною полімеризацією метилметакрилату з деякими ненасиченими сполуками. Для підвищення фізико-механічних властивостей полімерів вводяться домішки, що вводяться як самостійно, так і в різному поєднанні.

Відомо, що метилметакрилат легко утворює сополімери з багатьма вінільними мономерами, тому властивості полімеру можна модифікувати, змінюючи співвідношення ланок різних мономерів у макромолекулах сополімера [85]. Спільна полімеризація ММА з полярними мономерами дозволяє отримати сополімер з більшою поверхневою твердістю і більш високою температурою склування, ніж для ПММА. Органічне скло з підвищеною стійкістю проти абразивного зношування і теплостійкості отримують спільною полімеризацією метилметакрилату з метил- α -хлоракрилатом, метакриловою кислотою, акрилонітрилом. З підвищенням вмісту полярного компонента в сополімері збільшується його твердість і теплостійкість, але одночасно з цим зменшується пружність за низької температури та плинність у розм'якшеному стані. Завдяки порошкоподібній та рідким домішкам у полімерному матеріалі забезпечується адсорбція всього обсягу сполучного поверхнею частинок наповнювача. Порошкоподібні домішки зменшують усадку, підвищують

модуль пружності та міцність полімерних матеріалів [86].

На підставі експериментів, виконаних авторами [42, 44–48, 87], М. С. Золотовим [41], С. М. Золотовим, Л. М. Шутенком, С. В. Волювач [49–53], А. О. Гарбузом [40, 43] та ін. доведено доцільність застосування акрилових клеїв для з'єднання бетонних і залізобетонних елементів, анкерування сталевих стрижнів у бетон під час будівництва та реконструкції будівель і споруд різного призначення. Вивчено міцність акрилового клею за широкого варіювання його складу (на 100 мас. ч. полімеру – 80–160 мас. ч. мономеру, 50–600 мас. ч. кварцового піску з розміром зерен від 0,14 до 0,63 мм. Установлено, що клей має високу міцність, яка піддається регулюванню. Когезійна міцність акрилового клею при стиску становить від 91 до 55 МПа, розтягуванні – 19–13 МПа, вигині – 41–31 МПа. Такі міцності здатні забезпечити надійність анкерних з'єднань за глибини загортання 10 діаметрів для гладких сталевих стрижнів і 20 діаметрів для періодичного профілю (арматурні стрижні класу А 400С).

При закладенні гладких сталевих стрижнів у бетон акриловими клеями руйнування анкерних з'єднань спостерігалось по контакту клей-метал і мало адгезійний характер. Водночас напруги в анкері досягали межі текучості. При закладенні стрижнів періодичного профілю руйнування з'єднання відбувалося по анкеру за досягнення в ньому напружень, що дорівнює межі міцності. Руйнування з'єднань бетонів і металу з бетоном у разі поверхневого приклеювання здійснювалось по бетону.

Акрилові клейові композиції [87] є тим альтернативним матеріалом, що дозволяє найбільш швидко і якісно з мінімальними затратами з'єднувати бетонні та залізобетонні елементи. Тому він потребує всебічного вивчення та розгляду, як структури самого матеріалу, так і взаємодія, що відбувається на межі розділу фаз у межах існуючих наукових концепцій.

1.5 З'єднання бетонних і залізобетонних конструкцій клеями

Висока клейова здатність полімерів дозволяє вирішувати багато інженерних завдань більш технологічно та економічно. Для створення рівномічного та водонепроникного стику між окремими залізобетонними елементами застосовують полімерні клейові композиції, що дозволяють стикувати не тільки бетон, але й арматуру. Клеї добре заповнюють зазори, дозволяють регулювати в'язкість у широкому діапазоні, швидко тверднуть і мають високу міцність.

Клейові з'єднання в бетонних і залізобетонних конструкціях можуть бути застосовані в таких випадках:

- для склеювання бетонних поверхонь несучих конструкцій, що збираються з окремих елементів (рис. 1.3);
- для з'єднання конструкцій з окремих видів бетонів або бетонів в комплексі з іншими матеріалами, в першу чергу теплоізоляційними;
- у разі клейових з'єднань збірних залізобетонних елементів автодорожніх мостів (рис. 1.4);
- у разі клейових з'єднань арматури в стиках залізобетонних колон (рис. 1.5), паль, закріплення анкерів і заставних деталей у бетоні;
- для посилення стрічкових фундаментів із монолітного бетону (рис. 1.6);
- для ремонту бетонних та залізобетонних конструкцій (рис. 1.7);
- для кріплення заставних елементів за допомогою клеїв (рис. 1.8);
- для кріплення металевих полиць і технологічного обладнання (рис. 1.9);
- для кріплення обладнання поверхневої приклеюваною кріпильних вузлів і опорних їх частин (рис. 1.10);
- для посилення залізобетонних конструкцій приклеюванням різних елементів підсилення, поверхневого армування;
- для ремонту залізобетонних конструкцій;
- для забезпечення з'єднання, свіжовкладеного бетону і затверділого.

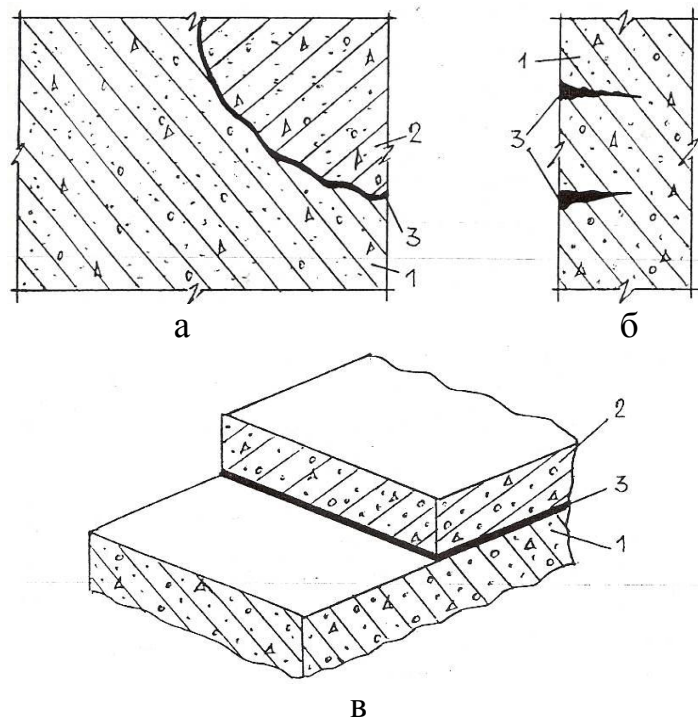


Рисунок 1.3 – З'єднання старого бетону з новим (а), заливання тріщин (б) і склеювання готових конструкцій (в):
1 – старий бетон; 2 – новий бетон; 3 – клейовий шар

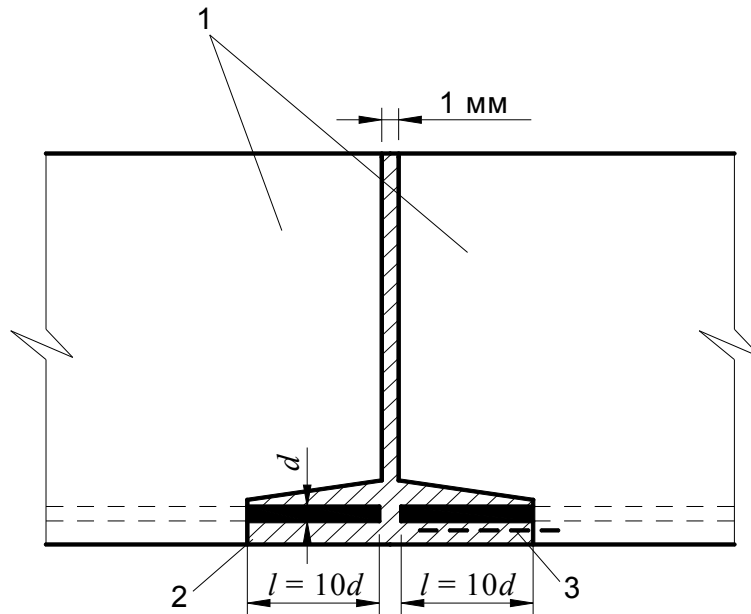


Рисунок 1.4 – З'єднання залізобетонних елементів на епоксидному складі без зварювання випусків арматури:

1 – залізобетонні елементи; 2 – випуск арматурного стрижня;
3 – епоксидний склад

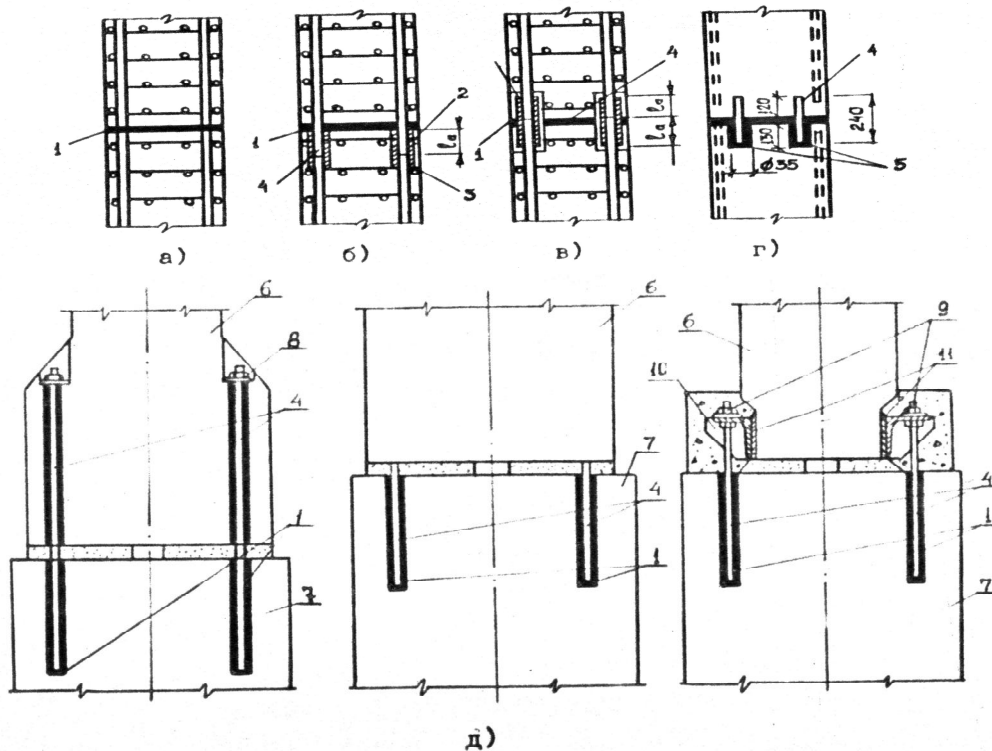


Рисунок 1.5 – Клейові стики збірних залізобетонних колон (а, б, в), паль (г) і збірних залізобетонних колон із безстаканними фундаментами (д):

1 – клейовий шов; 2 – муфта; 3 – зварні шви; 4 – арматурні випуски;
5 – отвір для закладення анкера; 6 – колона; 7 – фундамент; 8 – інвентарна гайка; 9 – кріпильна гайка; 10 – деталь для вивірення і кріплення колони;
11 – заставна деталь

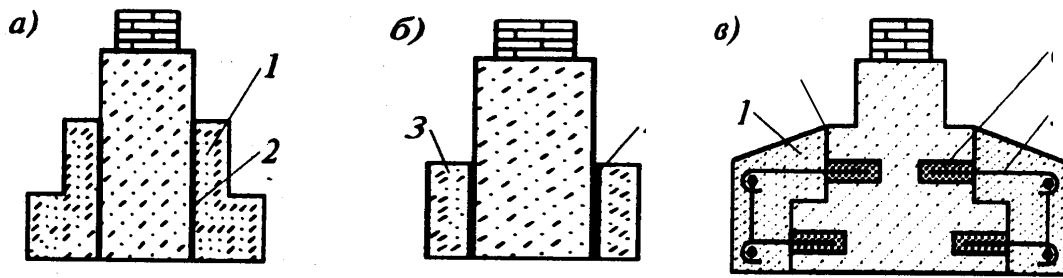


Рисунок 1.6 – Посилення стрічкових фундаментів з монолітного бетону:
а – пристроєм припливів-черевиків з монолітного бетону;
б – приклеюванням збірних елементів підсилення; *в – пристроєм припливів-черевиків з армованим зв'язком із фундаментом: 1 – монолітний башмак;*
2 – клейовий шов; 3 – збірний елемент посилення, 4 – арматура,
5 – шурф, що заповнюється полімерним клеєм

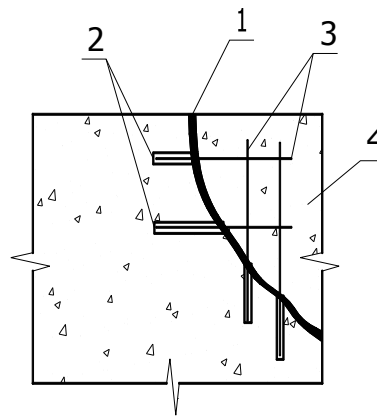


Рисунок 1.7 – Ремонт бетонних конструкцій за допомогою клеїв:
1 – клейовий шов; 2 – клейовий анкер; 3 – арматурний стрижень;
4 – добетонка

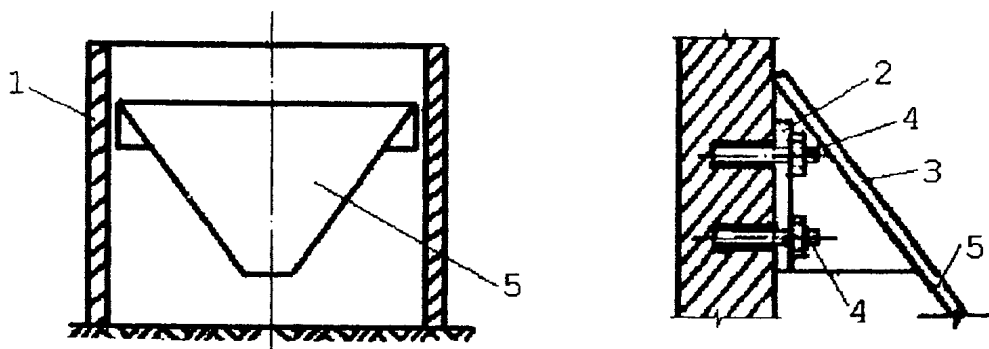


Рисунок 1.8 – Кріплення заставних елементів до стін силосних споруд за допомогою клейових анкерів періодичного профілю:
1 – залізобетонна стіна споруди; 2 – клейовий шов;
3 – закладений елемент кріплення; 4 – анкер періодичного профілю;
5 – сталева воронка

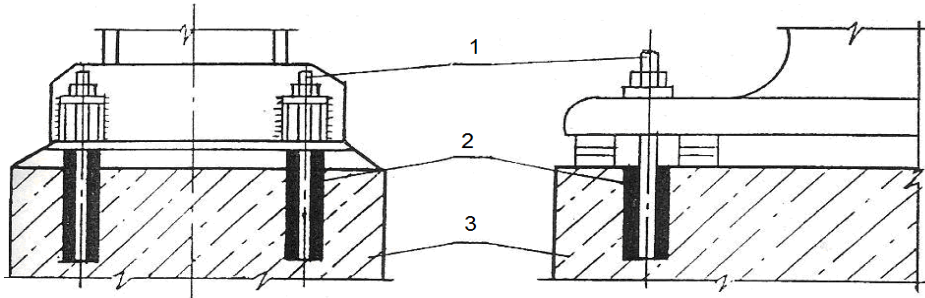


Рисунок 1.9 – Кріплення обладнання до фундаментів за допомогою клейових анкерів:

1 – анкерний болт; 2 – клейовий шар; 3 – фундамент

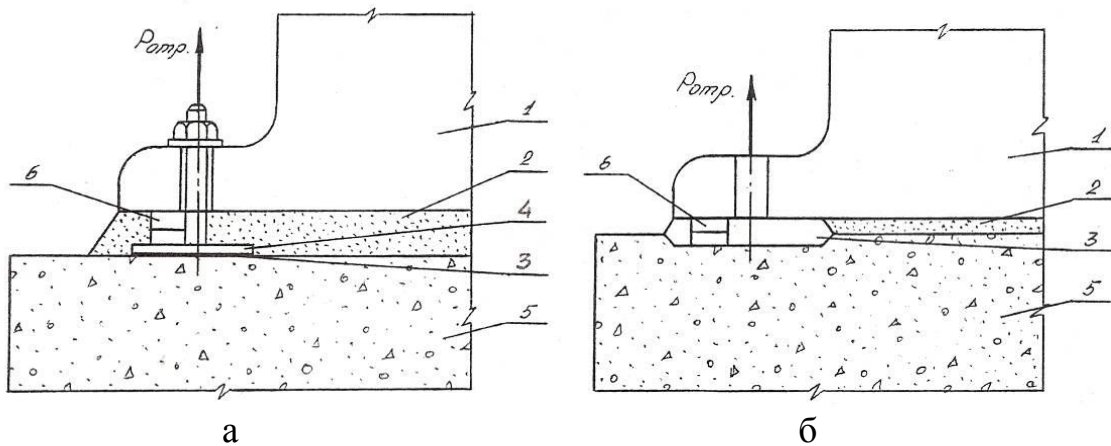


Рисунок 1.10 – Кріплення обладнання шляхом поверхневого приклеювання кріпильного вузла (а), опорної частини (б) [69, 80]:

1 – обладнання; 2 – підлива; 3 – клейовий шар; 4 – кріпильний вузол; 5 – фундамент; 6 – монтажні підкладки

Традиційно для склеювання бетону застосовують епоксидні, поліефірні та полівинилацетатні клеї. Оптимальний склад клею для кожного конкретного випадку можна регулювати підбором наповнювача, а залежно від температурних умов склеювання допустимо змінити співвідношення смоли до затверджувального агента і розчинника. Основною умовою надійного кріплення залізобетонних елементів такими клеями є проведення попередньої підготовки поверхні субстратів. Тому в плані виключення цієї технологічної стадії доцільним є розгляд клейових систем на основі акрилових мономерів, які за клейовими властивостями можна порівняти з епоксидними і такими, що мають достатню адгезію до замаслених поверхонь деяких металів [88].

2 СКЛАДИ ПОЛІПШЕНИХ АКРИЛОВИХ КЛЕЇВ

Для створення клейових з'єднань будівельних конструкцій в Харківському національному університеті міського господарства імені О. М. Бекетова за участю авторів розроблені склади акрилових клеїв. Через те, що компоненти їх виготовляються в Україні, такі клеї ці значно дешевше епоксидних та інших полімерних клеїв. Акрилові клеї малокомпонентні, прості та надійні в приготуванні, менш токсичні, їх можна приготувати безпосередньо на місці проведення робіт. Когезійна й адгезійна міцність акрилових клеїв не нижче епоксидних.

У цих акрилових клеях раніше було використано сполучна у вигляді акрилової самозатверджувальної пластмаси АСТ-Т. Це значно звужувало їх застосування, особливо за температури середовища вище 50 °С. Крім того, когезійна й адгезійна їхні міцності мали значення, які не дозволяють економити матеріали будівельних конструкцій: бетон, метал тощо [41, 89].

Аналіз властивостей і досвід застосування акрилових клеїв дозволив створити поліпшені склади акрилових клеїв із підвищеними адгезійними і когезійними властивостями [42–53, 90], термостійкістю для надійного і економного з'єднання бетонних і залізобетонних конструкцій, кріплення обладнання та будівельних конструкцій анкерними болтами та арматурними випусками, забитими в бетон. Названі конструкції експлуатуються за температури навколишнього середовища до 130 °С [1].

Розроблені склади акрилових клеїв були розбиті на три групи (табл. 2.1).

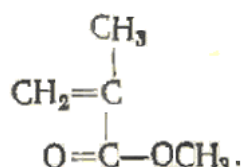
Перша група має підвищену адгезійну міцність, друга – адгезійну, а третя має підвищену теплостійкість.

Як сполучне цих клеїв використовується акриловий полімер – одновимірний компаунд холодного затвердіння, що складається з двох компонентів: суспензійного поліметилметакрилата у вигляді порошку і рідкого мономеру метилового ефіру метакрилової кислоти. Акриловий компаунд характеризується високою технологічністю і малою трудомісткістю в приготуванні, достатньою життєздатністю, швидким затвердінням за нормальної температури, невисокою і регульованою в'язкістю, задовільними фізико-механічними властивостями затверділого продукту.

Таблиця 2.1 – Склади поліпшених акрилових клеїв

Соста-ви	Полі-метил-метакрилат	Метил-метакрилат	Перекис бензоїлу	Диметил-нілін	Слюда меле-на	Квар-цовий пісок фрак-ції 0,14-0,63 мм	Полі-вініл-хлоридна хлоро-вана смола	Сти-роль-но-інде-нова смола	Пісок із шлаків в електро-пічного силі-ко-марганцю	Акри-лова сопо-лімер-на смола АКС-02	Оксид цин-ка	Мета-кри-ловий ангід-рид	Глі-ци-діл-ме-так-ри-лат	Ал-ліл-ме-так-ри-лат	Від-ходи асбес-тового тек-тильного ви-роб-ництва	Квар-цовий пісок мел-ний	Спів-полі-мер КОРС з ан-гідри-дами кис-лот	Пар-ак-сило-льна фрак-ція	Вініл-метакри-лат	Метило-вий ефір 2-ціан-накри-лової кислоти	Дие-тилен-гліко-льди-метак-рилат	Глі-коль-ди-метакри-лат	α-ме-тил-сти-рол	Акри-ло-ніт-рил	Фу-ро-ні-трил	Сти-рол	Полі-ві-ніл-бу-ти-раль	2,5-ди-метил-сти-рол		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29		
Когезія																														
1	20	20	0,5	0,5	11	43	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	24	24	0,5	0,4	-	47,6	1	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3	20-30	20-30	0,5-1,0	0,3-0,5	-	-	-	2-4	решта	-	-	4-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	20	14	0,5	0,3	8	49,2	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5	20	15	0,5	0,3	-	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-	15	42,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
6	20	14	0,5	0,3	-	54,2	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
7	20	15	0,5	0,5	-	55	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-	-	
Адгезія																														
8	20-30	20-25	0,5-1	0,3-0,5	-	-	2-4	7-10	решта	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	20	16	0,5	0,3	-	56,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	20	20	0,5	0,3	-	-	-	5	48,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-	
11	20	15	0,5	0,3	6	51,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Теплостійкість																														
12	20	15	0,5	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	5	3	56,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	20	20	0,5	0,5	6	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	20	17	0,5	0,3	8	48,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-	
15	20	12	0,5	0,3	6	53,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	2	-	-	-	-	-	-	
16	20	15	0,5	0,3	8	48,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	2	-	-	-	-	
17	20	20	0,5	0,3	11	43,2	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
18	20	15	0,5	0,3	8	49,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	
19	20	20	0,5	0,3	-	-	2	-	53,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Стійкість до корозійних впливів																														
20	20	15	0,5	0,3	8	48,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	3	-	-	-	
Контрольний																														
	20	20	0,5	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Метилметакрилат становить безбарвну рідину з температурою кипіння 100 °С, щільністю 0,949 г/см³, із характерним запахом. Структурна формула його має вигляд.



Полімеризація метилметакрилату має ланцюговий, радикальний характер і може проходити під впливом радіації, тепла, світла, перекисів та окислювально-відновної системи, що ініціюють зростання вільних радикалів.

Другим основним компонентом акрилового клею є поліметилметакрилат, який отримують методом радикальної вінілової в суспензії полімеризації з мономеру метилметакрилату.



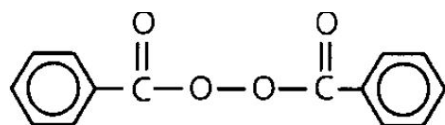
В результаті полімеризації отримують поліметилметакрилат, щільність якого 1,18 г/см³, межа міцності при стиску 100–160 МПа, межа міцності при розтягу 60–80 МПа, модуль пружності 3,2–4·10³ МПа, ударна в'язкість 1,5–2 кДж/см², теплоємність 1,44 кДж/(кг·°С), водопоглинання за 24 год до 0,17.

Як основний наповнювач акрилової композиції використаний природний мінерал кварцовий пісок. Крупність фракції піску від 0,14 мм до 0,63 мм, насипна щільність 1 500 кг/м³, дійсна густина 2,5 г/см³, порожнистість – 30–40 %. Особливих вимог до вологості наповнювача не висувається.

Проаналізувавши дані, для підвищення адгезійної та когезійної міцності акрилових клеїв як спеціальні компоненти були використані такі домішки: перекис бензоїлу, диметиланілін, слюда мелена, ПВХ хлорована смола (перхлорвінілова смола), стирольно-інденова смола, пісок із шлаків електропічний силікомарганцю, акрилові сополімерні смоли, оксид цинку (ZnO), метакрилової ангідрид, гліцидилметакрилат, відходи азбестового текстильного виробництва, сополімер Корс з ангідридами кисло,

пара-ксилольна фракція каменувугільної смоли, метиловий ефір 2-ціанакрилової кислоти, диетиленглікольдметакрилат, полівінілбутираль, азбест хризолітовий, α -метилстирол, акрилонітрил. Стабілізувальну дію цих домішок, характеристики яких наведено нижче, можна вважати наслідком зміни як хімічної структури заполімеризованих молекул вихідного мономеру, так і в цілому надмолекулярної структури клею.

Перекис бензоїлу – органічна сполука ароматичного ряду, що містить пероксидну групу O–O, пов’язану з двома бензоїльними групами C₆H₅–C(O)–.



Речовиною є безбарвні кристали, які під час нагрівання та дії ультрафіолетових променів розкладаються з вибухом (температура плавлення 106–108°C). Розчиняється в простих і складних ефірах, гірше розчиняється в гасі та петролейному ефірі, не розчиняється у диетиленгліколі кремнійорганічних рідинах. Помірно розчиняється в ацетоні (15,7 %), метилетилкетоні (16,0 %), бензолі (15,8 %), стиролі (12,5 %), метилметакрилаті (12,7 %). Їх отримують взаємодією бензоїлхлориду з перекисом водню в лужному середовищі. Під час гідролізу перекису бензоїлу утворюється бензойна кислота і гідроперекис бензоїлу.

Оскільки перекис бензоїлу легко розкладається з утворенням вільних радикалів: $(C_6H_5COO)_2 \rightarrow C_6H_5COO + C_6H_5 + CO_2$, його застосовують як ініціатор радикальної полімеризації різних ненасичених сполук (акрилонітрилу, стиролу, вінілхлориду та ін.) [91, 92].

Метилметакрилат у присутності пероксиду бензоїлу, взятого в кількості більше ніж 0,000 5 моль, утворює полімер із високою молекулярною масою, що містить 0,01–0,1 % зшивок. Причина цього полягає в наявності рухомих теоретичних атомів водню в мономері та полімері, які легко відщеплюються під впливом радикалів і утворюють нові радикали, здатні до реакцій розгалуження і зшивання [5, 92].

Диметиланілін C₆H₅N(CH₃)₂ – органічна сполука, що належить до класу теоретичних амінів, третинних жирноароматичних амінів. Це безбарвна рідина з температурою кипіння 192,5–193,5°C і щільністю 0,955 7 г/см³ (20°C), змішується з більшістю органічних розчинників;

розчинність у воді 1–1,4 % (12 °С). Одержують нагріванням аніліну та метилового спирту в присутності H_2SO_4 під тиском.

Слюда мелена ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$) – порошок із частинками пластинчастої, шаруватої форми розміром 3–5 мкм, попередньо висушена і подрібнена до дрібнодисперсного стану, розмір часток домішок, що вводяться, не перевищував 1–15 мкм.

Дрібнодисперсні частки слюди працюють як активний мінеральний наповнювач. Введення слюди в полімер покращує показники вогнестійкості, тепло- та електрофізичні властивості, знижує токсичність під час горіння, армує, надаючи пластмасі додаткову міцність й твердість, зменшує усадку під час затвердіння клейової маси, підвищує стійкість до дії різних рідких середовищ і надає клеям антикорозійні властивості. Використання слюди дозволяє клейовим складам досягти вищих показників міцності за різних видів навантаження зразків клеїв [93].

Полівінілхлоридна хлорована смола – продукт додаткового хлорування полівінілхлориду. Містить 62–65 % (мас) хімічно зв'язаного хлору. За зовнішнім виглядом це порошок, крихта або лусочки від білого до блідо-кремового кольору. Добре розчиняється в метилметакрилаті.

Смола утворює безбарвні прозорі покриття з дуже малою вологопроникністю, стійкі до дії води, розчинів кислот і лугів, проте крихкі та зі слабкою адгезією. Для підвищення адгезії, термостійкості її комбінують з іншими плівкоутворювальними речовинами [94].

Стирольно-інденова смола, речовина коричневого кольору, випускається у вигляді гранул або пластинок розміром до 3 мм. Розчиняється в аліфатичних і хлористих вуглеводнях, не розчиняється в аліфатичних вуглеводнях та воді. Має стійкість до лугів і розведених кислот, термостійка. Має високі діелектричні властивості. Широко застосовується в різних виробництвах, зокрема і будівництві [95].

Пісок зі шлаків електронічного силікомарганцю. Шлаки, які утворюються при виплавлувальній феросплавів алюмініотермічним способом, характеризуються підвищеним вмістом глинозему, у них мало кремнезему та оксидів заліза, вони мають високі вогнетривкі, а також абразивні властивості, відрізняються стійкістю в агресивних середовищах і застосовуються у виробництві вогнетривів і жаростійких бетонів [96].

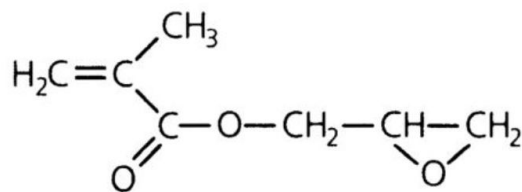
Акрилова сополімерна смола – сополімер метилметакрилату, бутилакрилату, метакрилової кислоти і стиролу. Смолу випускають у вигляді розчину сополімеру ($46,5 \pm 1,5$) %-ної концентрації в суміші розчинників:

бутилацетату і ксилолу в співвідношенні 1 : 1, одержуваної полімеризацією в розчині. Це прозора безбарвна або злегка жовта в'язка рідина без механічних домішок. Завдяки такій консистенції вона ефективно поєднується з метилметакрилатом і піддається сополімеризації з ним у процесі затвердіння композиції [97]. Це може призводити до зміни щільності зшивання і тим самим впливати на інтенсивне проходження релаксаційних процесів у полімері і як наслідок, збільшувати адгезію полімерної клейової композиції до бетону.

Окис цинку (ZnO) – порошок білого кольору. Надає полімерам деякі спеціальні властивості, зокрема підвищує їхню міцність. Оксиди металів взаємодіють із нестабільними речовинами, які містяться в полімерах із утворенням хелатних сполук, а так само діють як антиоксиданти. Вони можуть захопити мігруючі іони з поверхні сталі. Ці іони за високої температури є каталізаторами термоокислювальної деструкції.

Метакриловий ангідрид – (C₈H₁₀O₃). Рідина з температурою плавлення 16°C, кипіння 163°C. Розчиняється у воді з розкладанням, а також розчиняється в спирті, ефірі. Зазвичай масовий вміст сомономерів 5–10 %. Застосовується в органічному синтезі для модифікації поліметилметакрилату шляхом кополімеризації метилметакрилату з поліфункціональними сполуками, тим самим покращуючи недостатню поверхневу твердість і теплостійкість (за Віка 105–115°C).

Гліцидилметакрилат, (C₇H₁₀O₃) – горюча безбарвна рідина з температурою кипіння 253,7 °C.



Характерною особливістю гліцидилметакрилату є його подвійна функціональність – завдяки метакрилової та епоксидної групам. Це дає йому можливість поєднувати хімічні властивості акрилатів, реагуючи зі стиролом, акрилатами або етиленом, і епоксидами. Епоксигрупа гліцидилметакрилату здатна до різних хімічних перетворень як у мономері, так і в полімерах. Її здатність легко реагувати з різними речовинами (амінами, фенолами, кетонами, карбоновими кислотами, галогенвмісними та ін.) Дозволяє синтезувати безліч нових хімічних сполук. Невеликі домішки

гліцидилметакрилату та його похідних у полімерні матеріали можуть покращувати їх механічні, адгезійні характеристики, хімічну й атмосферну стійкість без погіршення технологічності композиції [98].

Відходи азбестового текстильного виробництва складаються з подрібнених серпентинітів дрібних фракцій із вмістом невеликих кількостей деяких мінералів і вільних несортних волокон хризотилазбесту, що містять до 80 % оксидів кремнію та магнію, які користуються традиційним попитом для виробництва напівпровідників, волоконної оптики, електротехнічних виробів тощо. Застосовують у сумішах з органічними в'язучими і у вигляді мінерального порошку – наповнювача в різних мастиках.

Склад основних компонентів, залежно від типу серпентиніту, коливається в межах, % мас.: 35–40 MgO ; 35–40 SiO_2 ; 5–6 H_2O ; 5–20 $Fe_{общ}$; 1–2 Cr , Ni , V , Ti , Al та ін. Основними супутніми мінералами є: азбест ($Ca_2(Mg,Fe_{3+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$); хроміт ($FeCr_2O_4$); магнетит ($FeFe_2O_4$). У невеликих кількостях можуть зустрічатися олівін, тальк, брусит, доломіт, магнезит, кальцит та ін. Структура серпентиніту шарувата і становить чергування бруситових $Mg(OH)_2$ і тридімітових (SiO_2) шарів [96].

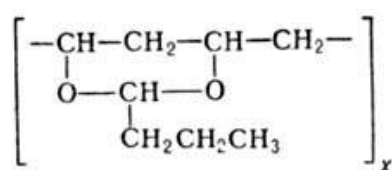
Сополімер Корс з ангідридами кислот – утворюється під час виділення та очищення стиrolу в процесі ректифікації. Застосовують у лакофарбовій промисловості як плівкоутворювальна речовина, а також для збільшення адгезії до мокрого бетону й металу в композиційних матеріалах [99, 100].

Параксилольна фракція – відхід виробництва ізопрену з вмістом параксилолу 65–68 % мас. Параксилольна фракція становить рідину від світлого до світло-коричневого кольору – ($\rho = 0,83\text{--}0,85 \text{ г/см}^3$) містить мас, %: п-ксилол 65–68, толуол 16–19, бензол 3–5, алкілзаміщених ароматичного вуглецю – залишок. Алкілзаміщені ароматичного вуглецю містять етилбензол, ізопропенбензол і бутілбензол, які можуть бути пластифікаторами [96].

Метилловий ефір 2-ціанакрилової кислоти. Введення метилового ефіру 2-ціанакрилової кислоти до складу поліакрилатних клеїв спричиняє підвищення адгезії до бетону завдяки утворення сополімеру метилметакрилату з метиловим ефіром 2-ціанакрилової кислоти. Наявність у молекулі мономерів груп CN і CO при вуглеці з подвійним зв'язком обумовлює прискорення твердіння початкових продуктів полімеризації метилового ефіру 2-ціанакрилової кислоти у відсутності ініціаторів і прискорювачів навіть у присутності слідів вологи на поверхні склеювання [101].

Диетиленглікольдиметакрилат – сополімер, який містить лише дуже незначну кількість етиленглікольдиметакрилату, має поліпшені властивості порівняно з поліметилметакрилатом, оскільки завдяки виникненню поперечних містків утворюються тривимірні молекули. Таке просторове зчеплення сприятливо впливає на механічні властивості цих змішаних полімерів, наприклад, на їхню твердість, міцність, стійкість до дії розчинників і високої температури.

Полівінілбутираль – аморфний безбарвний полімер зі ступенем полімеризації 500–1 600, розчинний у спиртах, кетонах, ефірах; додавання до них 5 % води покращує їхню розчинну здатність.



У технічних полівінілбутиралях міститься 65–78 % вінілбутиральних ланок. Добре поєднується з пластифікаторами (фталатами, себацінатами або іншими складними ефірами), феноло-, мочевино-, меламіно-формальдегідів смолами, має високу адгезію до металів, скла, дерева, бетону та ін. матеріалів. Вище 160 °С розкладається з виділенням води і масляного альдегіду. Групи *ОН* у полівінілбутиралях можуть взаємодіяти з диєпоксидами та диізоціанатами, феноло- і сечовино-формальдегідів смолами, багатоосновними кислотами, хроматами і біхромат металів, утворюючи зшиті нерозчинні продукти [102].

Азбест хризолітовий – ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) гідросилікат магнію, за хімічним складом близький добре відомому всім мінералу – тальку ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), тобто з хімічного погляду він абсолютно нешкідливий для організму. Азбест хризолітовий застосовується за робочої температури 500–1 500 °С [103].

Кристали хризоліту азбесту мають незвичайну будова: вони становлять найтонші порожнисті трубочки-фібрили діаметром $2,6 \cdot 10^{-5}$ мм і довжиною до 2–3 см. Такі кристали нагадують м'які целюлозні волокна бавовняної вати. У той же час як неорганічний матеріал, волокна хризоліт азбесту не горять і витримують високі температури. Застосовується як домішка, що підвищує адгезійну та термостійку здатності клеїв.

α-метилстирол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ – рухома безбарвна рідина з різким певним запахом. Використовується як сомономер у виробництві сополімеру

зі стиролом, деяких видів АБС-пластиків, що мають вищу теплостійкість, ніж полістирол, і бутадієн бутадієну каучуків, а також полімер α -метилстиролу застосовується для поєднання з ПВХ та іншими полімерами з метою підвищення їхньої теплостійкості [5].

Акрилонітрил – ($CH_2 = CH - C \equiv N$) – безбарвна рідина з характерним запахом мигдалю або вишневих кісточок, розчинна у воді, температура кипіння 77 °С. Пари важчі за повітря [5].

Акрилонітрил використовують у виробництві сополімерів із вінілхлориду, стиролу та ін., цианетилцелюлози, акриламід, метилакрилату, глютамінової кислоти та адиподинітрилу.

Були проведені експериментальні дослідження із визначення впливу зазначених у тексті домішок на адгезійну та когезійну міцність і теплостійкість акрилових клеїв. Вони підтвердили гіпотезу авторів. Зазначені міцності підвищилися від 25 % до 50 %. Результати досліджень наведені в наступних розділах монографії.

3 ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АКРИЛОВИХ КЛЕЇВ

Приготування клеїв – це перша стадія технологічного процесу склеювання, від якої значною мірою залежить якість клею і надійність клейового шва. Оскільки акриловий клей є системою холодного затвердіння, підготовка його здійснюється на місці споживання безпосередньо перед застосуванням.

Для розроблення технологічних процесів під час використання акрилових клеїв для пристрою з'єднання елементів бетонних і залізобетонних конструкцій, а також для закладення сталевих анкерів необхідно було дослідити їхні технологічні характеристики, а саме: наповнюваність, в'язкість, життєдіяльність та тривалість їхнього затвердіння.

3.1 Приготування акрилового клею

Термін зберігання компонентів – рідкого 1 рік, порошку – не обмежений.

Компоненти клею повинні мати температуру, близьку до температури приміщення, у якій проводяться роботи. Якщо компоненти зберігалися за зниженої температури, то їх необхідно попередньо витримати в опалювальному приміщенні для уникнення конденсації вологи з повітря.

Важливу роль у приготуванні клею відіграє зважування, яке потрібно проводити ретельно. Чашки ваг повинні утримуватися в абсолютній чистоті, перед кожним зважуванням потрібно перевіряти правильність показань. Неправильне зважування може призвести до порушення співвідношення компонентів у композиції та зниження міцності клейових з'єднань.

Приготування клею проводять у посуді, виготовленої з матеріалів, стійких до впливу компонентів клею і органічних розчинників (мономера – метилметакрилату). Посуд має щільно закриватися кришкою, на його внутрішній поверхні не має бути слідів вологи, залишків старого клею, сторонніх продуктів та інших забруднень.

З аналізу виконаних досліджень [47–49] випливає, що найдоцільнішим як з економічного так і екологічного погляду, є використання наповнювача акрилового клею природного кварцового піску з розміром зерен від 0,16 до 1,25 мм.

Експерименти показали, що приготування акрилового клею необхідно проводити за такою схемою. Полімер вводиться в мономер-затверджувач за

безперервного перемішування. Приготування невеликих порцій клею доцільно проводити вручну, не застосовуючи спеціальних змішувачів. Для контролю якості перемішування клею і його однорідностей в суміш компонентів можна додати невелику кількість інертного барвника. У результаті змішування полімер набухає в мономері до консистенції, яка виключає його осідання. Закінчення набухання характеризується отриманням одноколірної липкої маси з умовною в'язкістю за віскозиметром Суттарда 38–40 см. Далі, за безперервного перемішування компаунда, вводиться необхідна кількість кварцового піску. Перемішування проводиться до досягнення однорідності клейової маси.

Швидкість набухання вимірювали за проміжком часу з моменту змішування компонентів сполучного до набуття ним в'язкості, відповідного оптимального стану маси для наповнення піском. Для цього в декількох посудинах змішували мономер з полімером, потім під час набухання суміші в посуд вводили задану кількість кварцового піску і візуально визначали однорідність перемішування. Одночасно з цим за віскозиметром Суттарда знаходили умовну в'язкість складу, відповідну кращому ступеню перемішування.

Експерименти показали, що акриловий компаунд набуває клейову здатність унаслідок набрякання полімеру в затверджувачі (мономері) після їхнього змішування. Набухання – це збільшення маси полімеру в результаті поглинання низькомолекулярної рідини після змішування, що проходить такі стадії:

- змочування полімерних частинок мономеру без внутрішнього просочення;
- набухання полімерних частинок з поверхні та часткове розчинення їх у мономері – маса стає липкою;
- подальша дифузія мономеру всередину частинок, у результаті чого знижується кількість вільного мономеру – маса втрачає липкість.

Первинна в'язкість компаунда залежить від його складу і зростає в міру набухання полімеру. Однією з характерних особливостей клеїв є втрата з часу приготування технологічності в результаті зростання в'язкості за збереження здатності нормально загартувати. Тому про життєздатність клею роблять висновки здебільшого за зміною його в'язкості в часі.

Зважаючи на наведене, необхідно досліджувати величину початкової в'язкості, тривалість набухання і життєздатність компаунда залежно від вмісту затверджувача в його складі та температури навколишнього

середовища. Одночасно вівся пошук отримання оптимальної та максимальної в'язкості для наповнення компаунда кварцовим піском. Із цією метою однаково кількість складових акрилового компаунда по масі (100 : 100) змішували для набухання в декількох посудинах. Суміш набухала до набуття прозорості, липкості. Потім в одну з посудин вводили 150 мас. ч. піску з розміром зерен 0,14 мм. Перемішаний розчин повинен мати достатню рухливість і гомогенність. Одночасно з цим за віскозиметром Суттарда визначали умовну в'язкість компаунда без наповнювача та фіксували час від початку змішування компонентів. Для визначення оптимальної в'язкості досліди повторювали до досягнення рівномірного розподілу зерен піску в обсязі компаунда, а максимальної – до набуття ним в'язкості, яка виключає наповнення його піском. Вочевидь, для різних складів в'язкість у такому випадку має бути однаковою. На кожному ступені проводили до 10 вимірів. Розбіжність показників складала менше 5 %.

При визначенні початкової в'язкості, тривалості набухання і життєздатності варіювали вміст затверджувача (60, 80, 100, 120, 140, 160 і 180 мас. ч. на 100 мас. ч. полімеру). Температуру складів підтримували близько 20 °С.

Експериментами встановлено, що зі збільшенням частки мономеру початкова умовна в'язкість зменшується майже в п'ять разів, а тривалість набухання збільшується від 3,5 до 33 хвилин.

Далі визначали вплив температури (від 0 °С до 25 °С) на початкову в'язкість і тривалість набухання рекомендованого для клейового анкерування складу (100 : 100 мас. ч. затверджувача і полімеру). З підвищенням температури тривалість набухання зменшується і становить 140, 30, 15, 10 і 6 хв за 0, 10, 15, 20 і 25 °С.

Експериментами встановлено, що оптимальна умовна в'язкість компаунда для наповнення його кварцовим піском відповідає діаметру розпливу за віскозиметром Суттарда 38–40 см, а максимальна – 24 см.

Під час дослідження життєздатності вимірювання в'язкості проводилися з моменту досягнення величини розпливання 38–40 см і до втрати можливості наповнення компаунда кварцовим піском.

Далі для приготування клею за безперервного перемішування металевою або дерев'яною лопаткою вводили (згідно з прийнятим складом) необхідну кількість наповнювача (кварцового піску) і відповідної домішки.

Перемішування проводилося до досягнення клейовою масою однорідного стану.

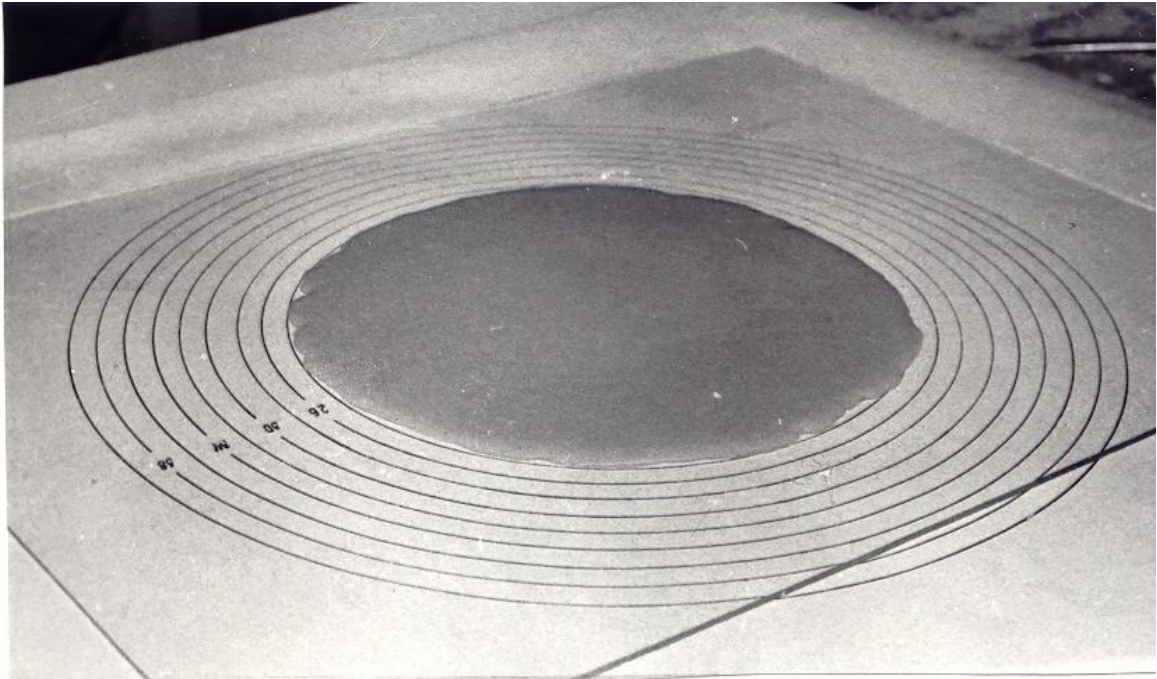
На підставі результатів, наведених у розділах 1, 2, 3 монографії, встановлені домішки, які підвищують адгезійну та когезійну міцність, а також теплостійкість акрилових клеїв.

3.2 В'язкість акрилового клею

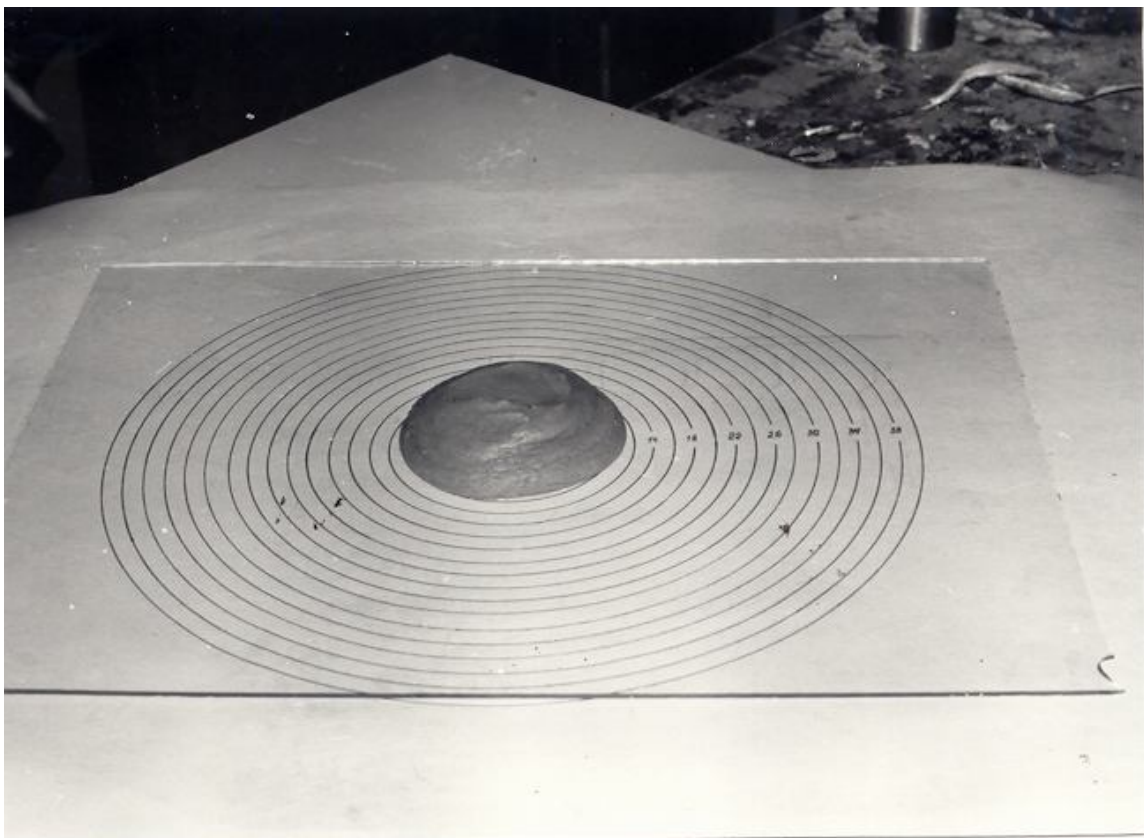
Вимірювання в'язкості акрилового клею під час полімеризації дозволяє простежити процес його структуроутворення. Вплив наповнювача на реологічні властивості композиційної системи досліджено в низці робіт [2, 10, 17, 23, 66]. Як зазначалося вище, в'язкість визначали за допомогою віскозиметра Суттарда за діаметром розпливу клею (у сантиметрах). До основного складу компаунда вводили певну кількість піску, перемішували до отримання однорідної маси та заливали її в циліндр віскозиметра Суттарда. Діаметри розтікання акрилового клею залежно від його складу подані на рисунку 3.1.

Для визначення впливу кількості наповнювача на в'язкість клею однакову кількість складових акрилового компаунда по масі (100: 100 мас. ч.) змішували в трьох посудинах. Після набуття сумішшю прозорості і липкості в кожному з посудин вводили 50 мас. ч., 100 мас. ч. і 150 мас. ч. піску крупністю зерен до 0,16 мм. Перемішані до однорідної маси розчини заливали в циліндри віскозиметрів Суттарда і визначали в'язкість. Водночас фіксували час від початку змішування компонентів. На кожному ступені, для зазначених складів (за наповнювачем) робити до 10 вимірів. На рисунку 3.2 показана залежність в'язкості від кількості наповнювача. Розкид величин зміни в'язкості склав менше 5 %. Вплив крупності зерен наповнювача на в'язкість модифікованого акрилового клею досліджували шляхом наповнення компаунда (100 : 100 мас. ч.) 150 мас. ч. кварцового піску з розміром 0,16; 0,315 і 0,63 мм. Отримані результати наведені на рисунку 3.3.

Дослідженнями встановлено, що в'язкість акрилового клею збільшується зі збільшенням кількості та зменшенням крупності частинок піску. Це пояснюється впливом сильно розвиненої поверхні зерен наповнювача, його орієнтаційної здатності під час структуроутворення композиції, що свідчить про роль наповнювача як структуроутворювальної домішки.



а



б

Рисунок 3.1 – Характер розливу акрилового клею:
а – діаметр розливу 24 см; б – діаметр розливу 13 см

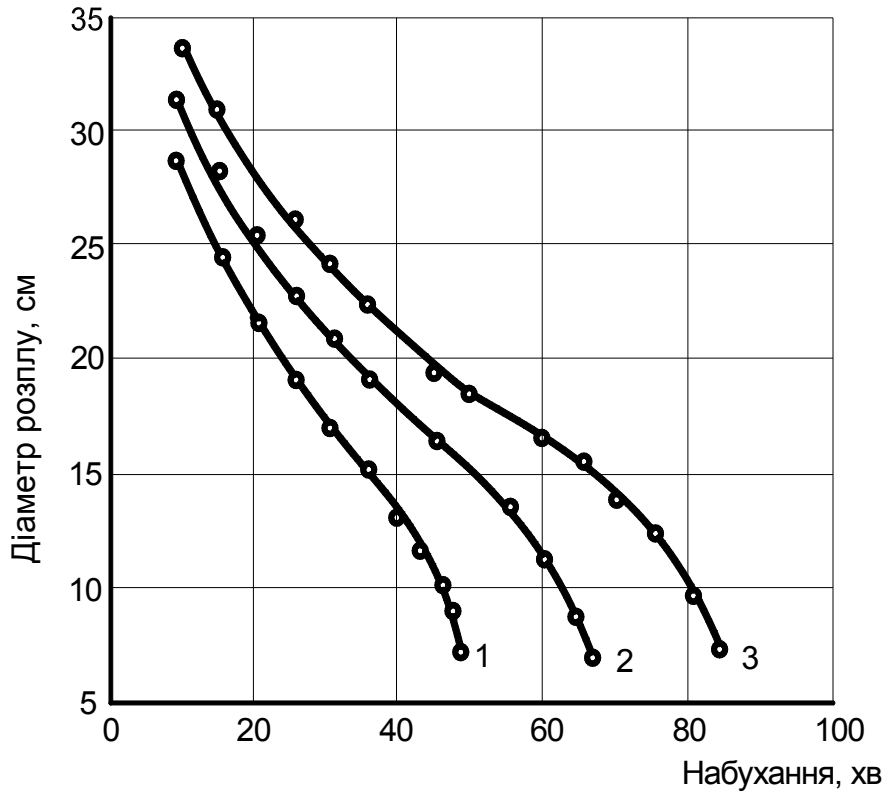


Рисунок 3.2 – Вплив кількості наповнювача на в'язкість клею.
Пісок розміром 0,16 мм за масою: 1 – 150, 2 – 100, 3 – 150

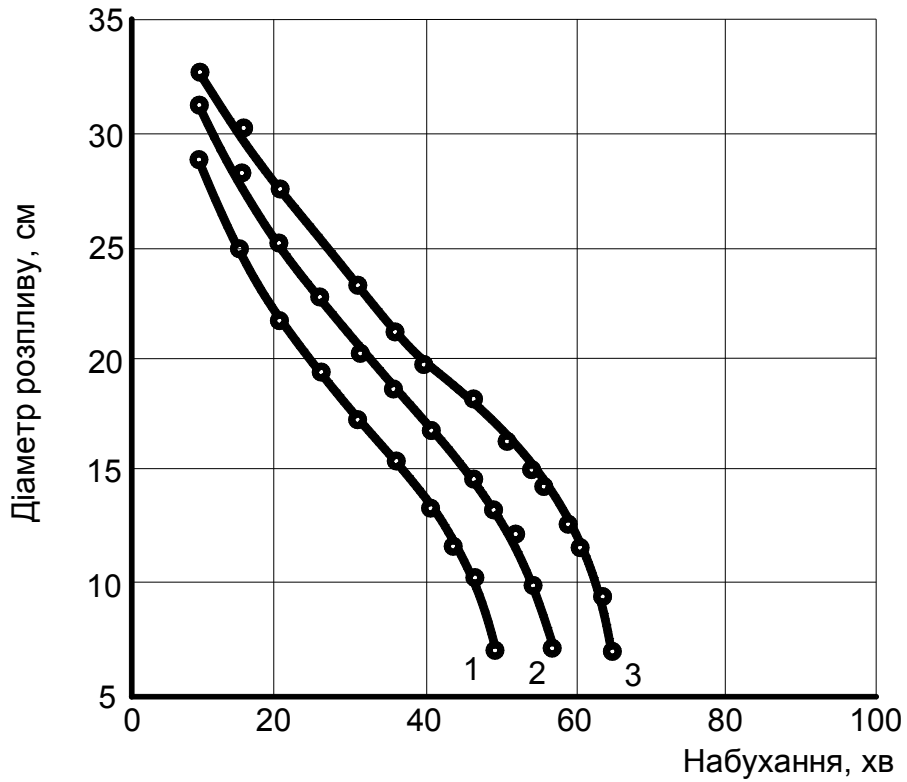


Рисунок 3.3 – Вплив крупності зерен наповнювача на в'язкість клею.
Крупність зерен: 1 – 0,16 мм; 2 – 0,315 мм; 3 – 0,63 мм

Дослідження впливу кількості мономера на в'язкість клею робили на складі, що складається з 100 мас. ч. полімеру та 150 мас. ч. піску крупністю 0,16 мм шляхом зміни кількості мономера, а саме 60, 80, 100, 120, 140, 160 і 180 мас. ч. Результати дослідів наведені на рисунку 3.4.

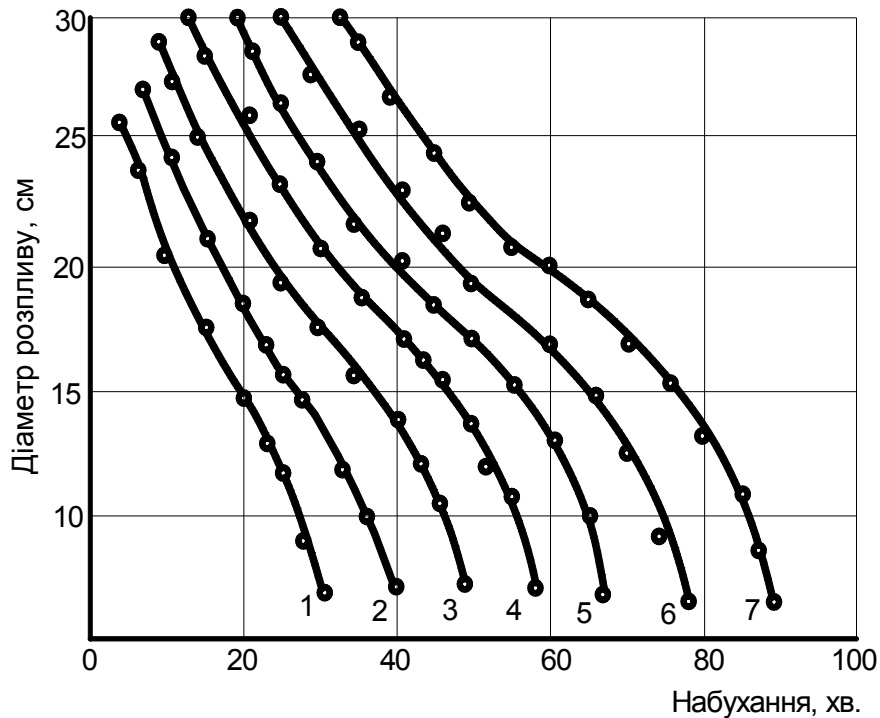


Рисунок 3.4 – Вплив кількості мономера на в'язкість клею.
 Мономер за масою: 1 – 60; 2 – 80; 3 – 100; 4 – 120; 5 – 140; 6 – 160; 7 – 180

В'язкість акрилового клею залежить від температури навколишнього середовища, що підтверджується результатами експериментальних досліджень (рис. 3.5). Склад акрилового клею 100 : 100 : 150 мас. ч. (пісок розміром до 0,16 мм). Температура навколишнього середовища під час випробування становила 0; 10; 15; 20 і 25 °С. Результати випробувань показують, що зі зниженням температури навколишнього середовища в'язкість клею збільшується.

Отже, експерименти щодо визначення впливу на в'язкість акрилового клею модифікувальних домішок і умов полімеризації показали:

– уведення модифікувальних домішок у клей практично не впливає на в'язкість клейової системи;

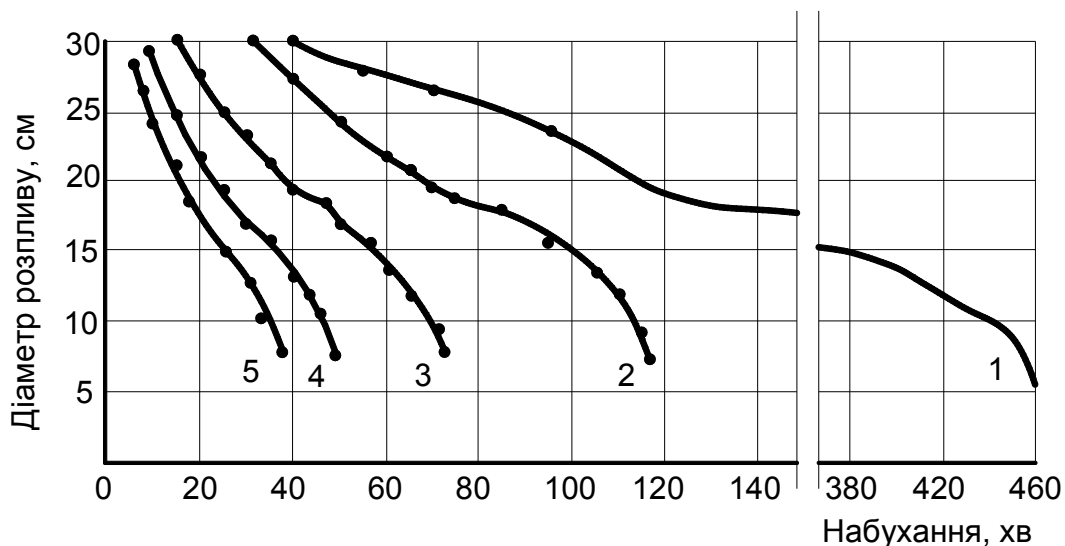


Рисунок 3.5 – Вплив температури навколишнього середовища на в'язкість акрилового клею. Температура: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25 °C

– істотний вплив на в'язкість акрилового клею має кількість затверджуючого агента в ньому (окисно-відновної системи), кількість і крупність зерен наповнювача, а також температурні умови полімеризації.

3.3 Наповнюваність модифікованого акрилового клею

Під час використання акрилового клею для влаштування клейових з'єднань елементів будівельних конструкцій важливим фактором є знання ступеня наповнення компаунда кварцовим піском різної кількості та крупності, а також модифікуювальних домішок. Це дозволило підібрати оптимальні склади акрилових клеїв різних складів, що мають достатню рухливість для пристрою зазначених клеїв з'єднання.

У набряклий до встановленої в'язкості акриловий компаунд вводили задану кількість кварцового піску. Після ретельного перемішування до однорідної маси визначали умовну в'язкість за віскозиметром Суттарда. Зміст кварцового піску за однієї і тієї ж саме величині крупності зерен наповнювача збільшували до втрати складом легковкладуваності. Стосовно раніше встановленої умовної в'язкості, оптимальної для використання акрилового клею для створення клейового з'єднання, визначали ступінь максимального наповнення компаунда кварцовим піском за температури 20 ± 2 °C.

Відомо, що текучість полімерних матеріалів характеризується значним відхиленням від ньютонівського поведіння, тобто відсутністю прямої

пропорційності між напругою зсуву і швидкістю зсуву [104]). Особливістю наповнених систем є існування межі текучості, яка проявляється починаючи з деякої концентрації наповнювача, коли клей набуває пластичності, тобто втрачає здатність текти за будь-якій зсувній напрузі. Вочевидь у цьому випадку величина критичної концентрації буде залежати від крупності зерен наповнювача, а також від складу акрилового компаунда. Вплив крупності зерен піску на наповнюваність основного складу акрилового компаунда досліджували з використанням кварцового (крупність зерен 0,16; 0,315 і 0,63 мм) і вольського піску та одному і тому ж виді й кількості модифікатора. Для визначення впливу складу компаунда змінювали кількість мономера від 60 до 200 мас. ч. на 100 мас. ч. полімеру. Кварцовий пісок при цьому брали з розміром зерен 0,16 мм. Одночасно проводили по 6 вимірювань, розкид показань склав менше 5 %. Результати досліджень наведені на графіках рисунків 3.6, 3.7.

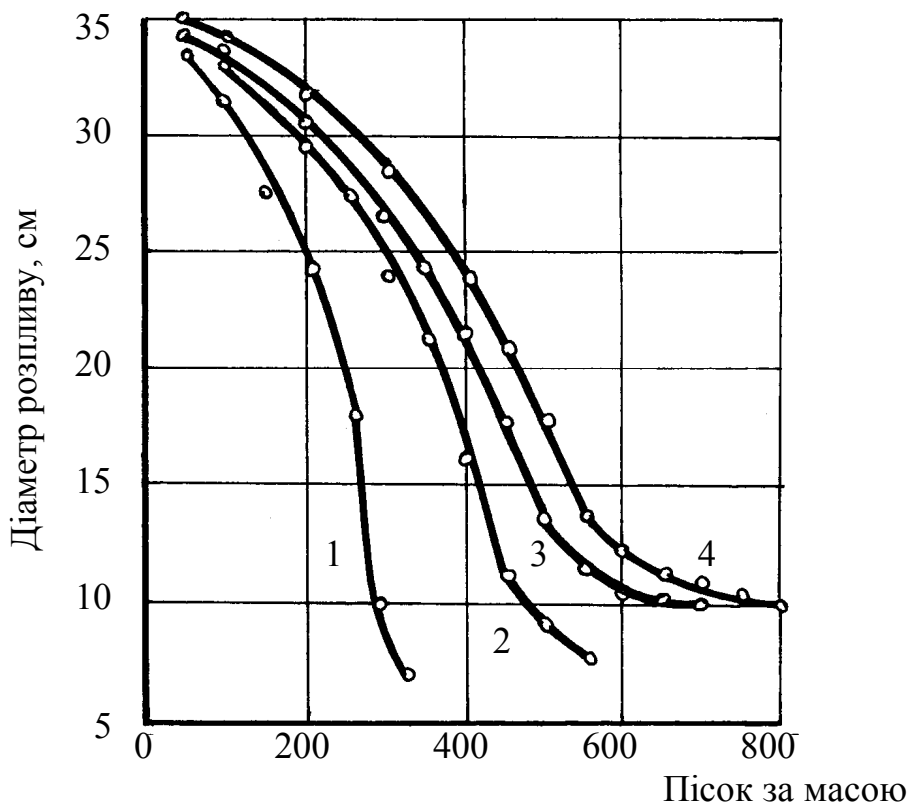


Рисунок 3.6 – Наповнюваність компаунда залежно від крупності зерен піску. Крупність піску: 1 – 0,16 мм; 2 – 0,315 мм; 3 – вольський пісок; 4 – 0,63 мм

Встановлено граничну межі наповнення основного складу акрилового компаунда, яка рівна для пісків крупністю 0,16 мм – 300, 0,315 мм – 500,

0,63 мм – 800 і вольського піску – 700 мас. ч. Використовуючи раніше отримані величини умовної в'язкості клею, визначено можливі склади модифікованого акрилового клею з погляду їхньої рухливості для клейового анкерування випусків арматурних стрижнів періодичного профілю (табл. 3.1).

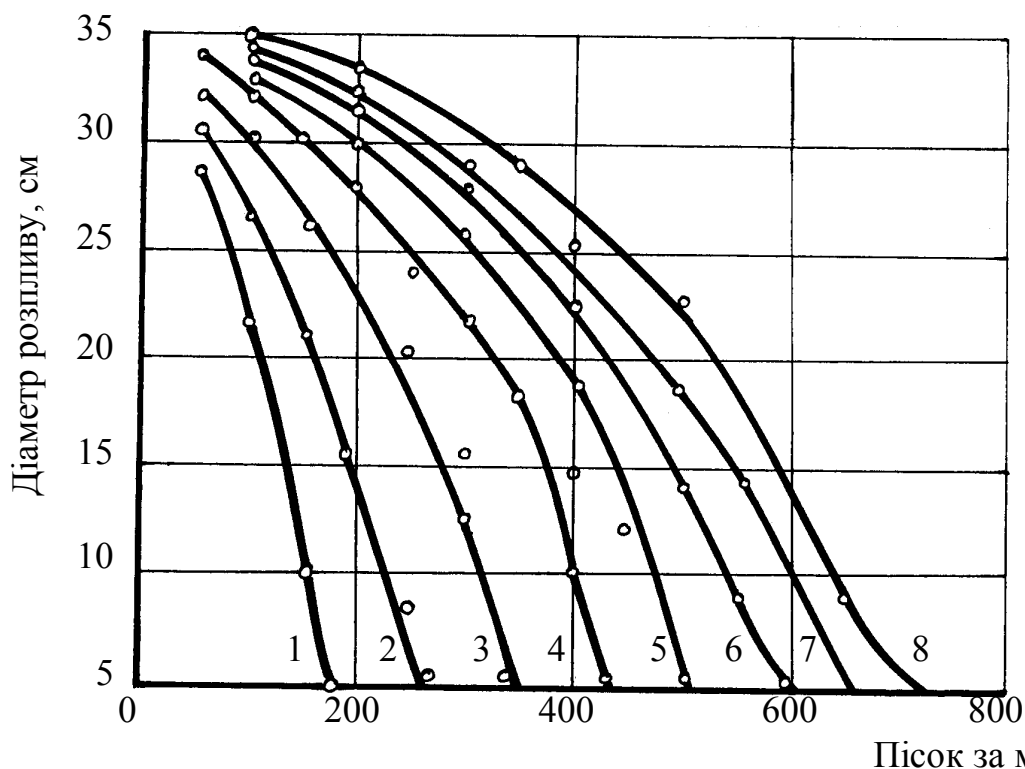


Рисунок 3.7 – Вплив частки мономера на наповнюваність компаунда піском розміром 0,16 мм. Мономер за масою: 1 – 60; 2 – 80; 3 – 100; 4 – 120; 5 – 140; 6 – 160; 7 – 180; 8 – 200

Таблиця 3.1 – Залежність умовної в'язкості клею від ступеня наповнення його кварцовим піском і 6 мас. ч. окису цинку

Крупність зерен піску, мм	Кількість (мас. ч.) кварцового піску за діаметру розпливу клею (см)				
	27 см	24 см	18 см	15 см	12 см
0,16	150	180	250	270	280
0,315	250	300	380	400	440
вольський	300	350	440	470	530
0,63	330	400	490	580	600

Як видно з таблиці 3.1 в'язкість акрилового клею можна регулювати введенням до складу компаунда кварцових пісків різної крупності. Хорошу рухливість (умовна в'язкість 24 см) має клей, який містить пісок з розміром зерен 0,16 мм – 180, 0,315 мм – 300, 0,63 мм – 400 і вольський – 350 мас. ч.

Цей висновок добре узгоджується з рекомендованими складами, прийнятими під час дослідження міцності акрилового клею. З огляду на допустиму умовну в'язкість (15 см), для клейового анкерування можна вводити більшу кількість піску (табл. 3.1). Однак ці склади мають недостатню життєздатність.

Експерименти із визначення впливу на наповнюваність акрилових клеїв модифікованими домішками показали, що введення запропонованих домішок не впливає на наповнюваність кварцовим піском акрилових клеїв.

3.4 Життєздатність акрилового клею

Життєздатність – час, протягом якого акриловий клей зберігає свою технологічну в'язкість і може бути використаний для заливки в кріпильні зазори, тобто поки він здатний заповнити їх.

Як сам термін життєздатності, так і способи її визначення не узаконені нормативними документами. Тому життєздатність зазвичай визначають за методиками, розробленими самостійно.

Під час визначення життєздатності найважливішими технологічними властивостями модифікованого акрилового клею є зручна заповненість у кріпильні зазори (свердловини) і його адгезійна здатність.

Життєздатність визначали за зміною умовної в'язкості чистої і наповненою композиції на віскозіметрі Суттарда. Визначали повну і технологічну життєздатність композиції залежно від її складу та температури: повна – проміжок часу з моменту приготування до початку відкидання; технологічна – проміжок часу з моменту змішування тільки компонентів сполучного до набуття в'язкості, за якої клей стає непридатним для наповнення піском і модифікаторами. Для цього поряд із визначенням умовної в'язкості за Суттардом в окремі посудини з клеєм вводили кварцовий пісок і відповідні модифікатори для досягнення складом в'язкості, яка виключає подальше наповнення його піском.

Визначали також технологічну життєздатність наповненої композиції – проміжок часу з моменту приготування акрилового клею до набуття ним в'язкості, що перешкоджає заповненню свердловини під арматурні стрижні та випуски. Для знаходження цієї величини поряд із устанавленням умовної в'язкості за Суттардом досліджуваний клей заливали в свердловини в разі закладення в бетон сталевих стрижнів різного профілю до тих пір, поки він мав здатність заповнювати їх.

Залежність життєздатності модифікованого клею від співвідношення компонентів визначали за температури 20 ± 2 °С.

Експериментальні дослідження життєздатності модифікованого акрилового клею за температури 0, 10, 15, 20 і 25 °С здійснювали на складі № 26 (табл. 2.1), де як наповнювач використаний кварцовий пісок із розміром зерен до 0.16 мм.

Під час розроблення технології пристрою сталевих випусків з арматури періодичного профілю на модифікованому акриловому клеї важливим параметром є його технологічна життєздатність – час, протягом якого клей придатний для заповнення ним утворених у будівельних елементах свердловин під випуски. У зв'язку з цим необхідно було дослідити вплив на вказаний параметр складу компаунда, кількість і крупність наповнювача (кварцового піску) за прийнятому модифікаторі в композиції, а також температури навколишнього середовища.

Вплив складу компаунда на життєздатність клею досліджували зміною змісту мономеру від 60 мас. ч. до 180 мас. ч. на 100 мас. ч. полімеру, 150 мас. ч. кварцового піску крупністю зерен до 0,16 мм (рис. 3.8). Визначали, крім того, залежність життєздатності клею від кількості та крупності кварцового піску. У першому випадку в рекомендований склад компаунда (100 мас. ч. мономеру і 100 мас. ч. полімеру) вводили 6 мас. ч. окису цинку, а також 50, 100 і 150 мас. ч. кварцового піску крупністю 0,16 мм.

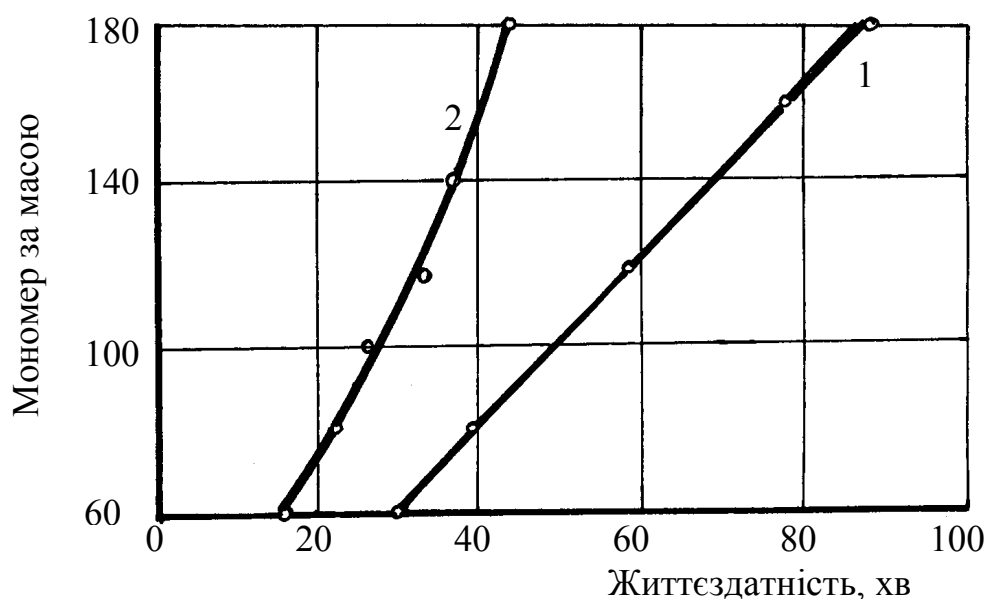


Рисунок 3.8 – Вплив кількості мономеру на повну (1) і технологічну (2) життєздатність модифікованого акрилового клею

У другому випадку до складу компаунда (100 мас. ч. мономеру, 100 мас. ч. полімеру) вводили 150 мас. ч. піску з розміром зерен 0,16; 0,315 і 0,63 мм. Водночас наповнення компаунда піском починали після досягнення ним у результаті набухання оптимальної в'язкості. Результати дослідження наведені на рисунках 3.8, 3.9. Для кожного випадку здійснювали по шість вимірів, а розкид показань не перевищував $\pm 5\%$.

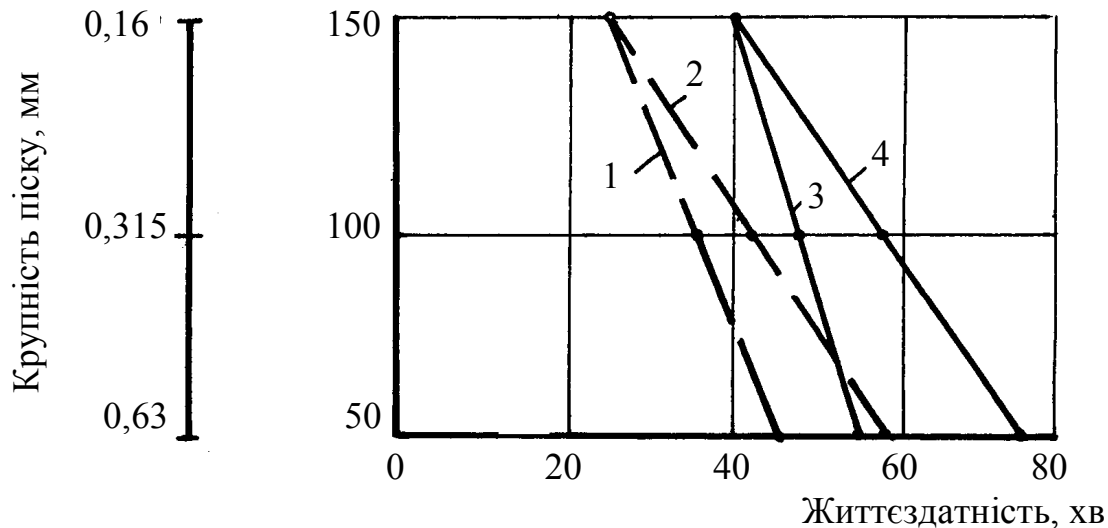


Рисунок 3.9 – Вплив кількості (1, 2) і крупності зерен (3, 4) кварцового піску на повну (1, 3) і технологічну (2, 4) життєздатність модифікованого акрилового клею

Попередньо було встановлено, що для заповнення свердловини під випуски арматурних стрижнів періодичного профілю модифікований акриловий клей повинен мати максимальну умовну в'язкість 24 см, а для заповнення свердловини під час установлення окремих арматурних стрижнів – 15 см. За 12 см розливу клей втрачає текучість.

Технологічну життєздатність визначали точкою перетину кривої графіка зростання в'язкості в часі (рис. 3.2–3.5) з прямою, паралельною осі абсцис і відповідної умовної в'язкості, що дорівнює 15 см.

Результати досліджень показують, що зі збільшенням вмісту мономеру від 60 до 180 мас. ч. життєздатність клею підвищується з 22 хв до 43 хв (рис. 3.8). Основний рекомендований склад клею – за 20 °С має технологічну життєздатність 27 хвилин. Використовуючи меншу кількість піску або збільшуючи його крупність, можна підвищити життєздатність клею до 57 хв (рис. 3.9), зберігаючи разом із тим несучу здатність клейового анкерного з'єднання.

Значно на життєздатність клею впливає температура навколишнього середовища (рис. 3.10). Зі зниженням температури технологічна життєздатність збільшується і становить 19; 27; 42; 67; 138 і 259 хв за температури 25; 20,15; 10; 5 і 0 °С. Це явище добре узгоджується з даними досліджень [105].

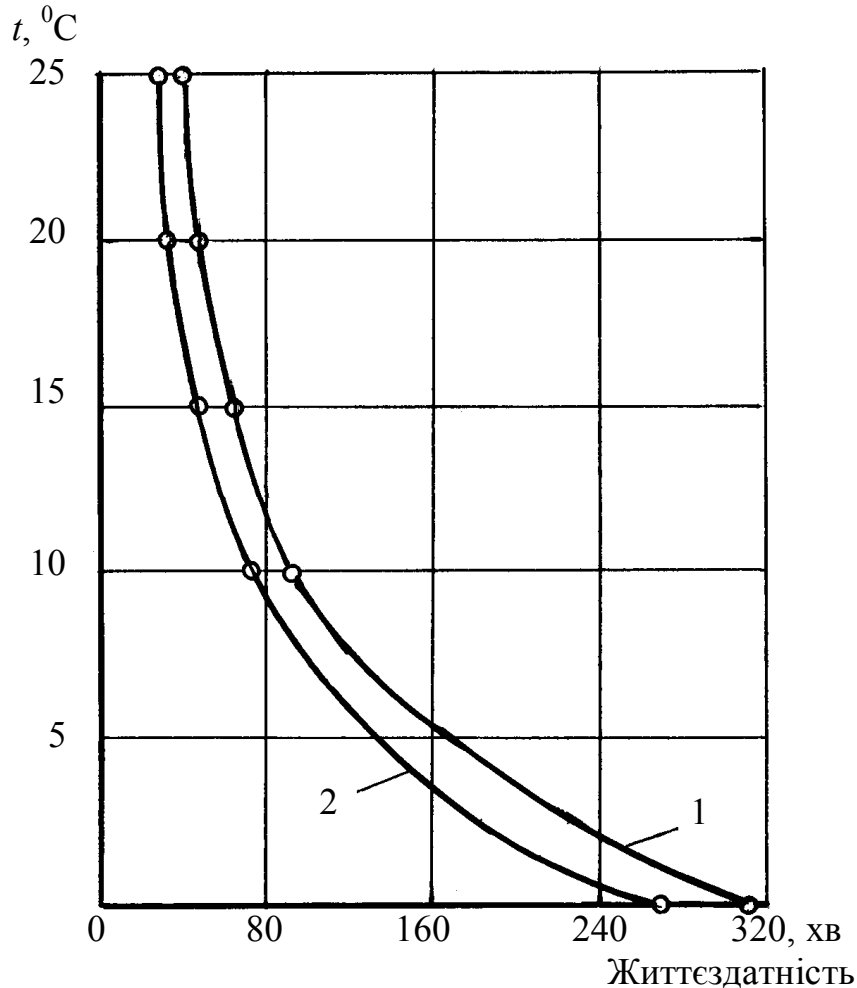


Рисунок 2.10 – Вплив температури навколишнього середовища на повну (1) і технологічну (2) життєздатність акрилового клею

Проведені дослідження показали, що акриловий клей має достатню життєздатність і тому цей показник може бути використаний технологічний критерій під час розроблення клейових з'єднань будівельних конструкцій. Життєздатність його можна регулювати складом компаунда, кількістю та розміром зерен наповнювача. Крім того, температура середовища істотно впливає на життєздатність клею, що має бути враховано під час складання технологічного регламенту до застосування клейових складів у будівельній індустрії.

3.5 Час затвердіння акрилових клеїв

Час затвердіння акрилових клеїв визначали різними методами. Одним із методів, який широко розповсюдився в промисловій практиці, є метод акустичного зондування. У цьому випадку клей заданого складу заливали в металеву форму з розміром сторін 10 см × 9 см × 9 см. У бічних поверхнях форми співвісно строго по горизонтальній осі були отвори діаметром 3,4 см, у які вставляли вишукувальні головки ультразвукового генератора (рис. 3.11), ізольовані, щоб уникнути прилипання клею шаром конденсаторного паперу. Після цього реєструвалися час проходження ультразвуку і його амплітуда до настання стабілізації вимірюваних величин. Поряд із цим вимірювали температуру затвердіння маси.

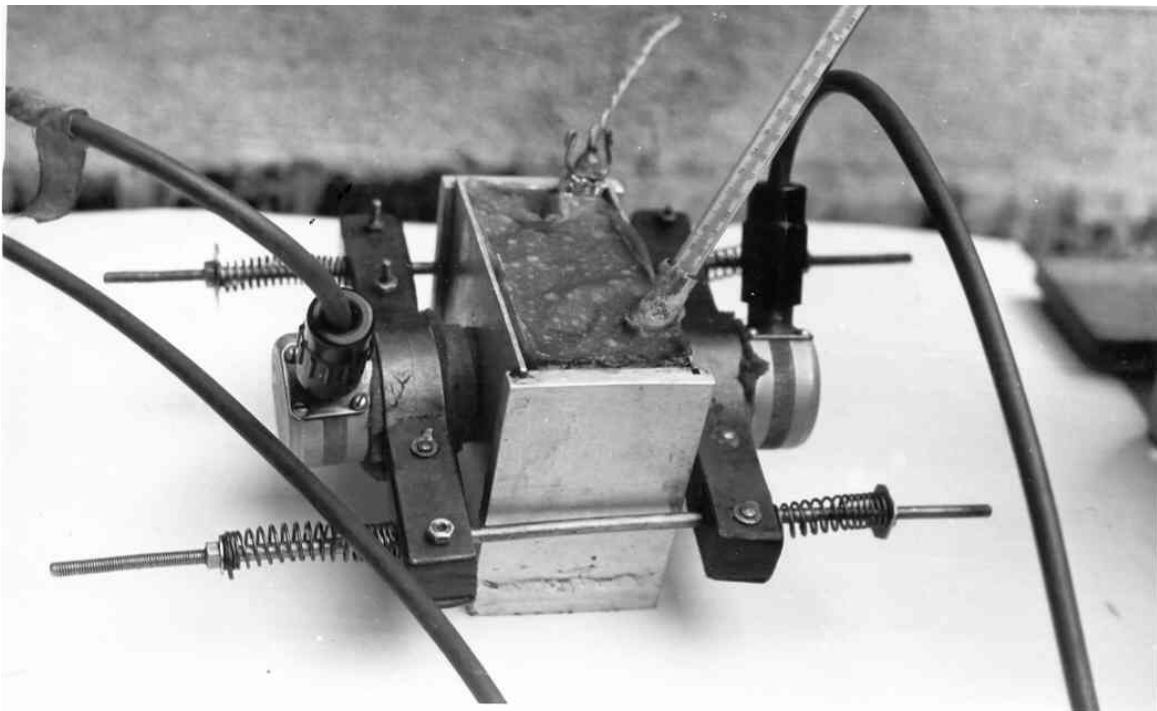


Рисунок 3.11 – Вигляд форми з акриловим клеєм і встановленими запобіжними головками ультразвукового генератора

Затвердження акрилового клею відбувається за нормальної температури в присутності двокомпонентної ініціувальної (окислювально-відновної) системи, здатної викликати полімеризацію вінілових мономерів. Реакція полімеризації протікає по радикальному механізму за місцем розриву подвійного вуглеца-вуглецевого зв'язку в мономері з утворенням одинарного C – C зв'язку в полімері. Заміна подвійного ненасиченого зв'язку вуглецю з вуглецем одинарним супроводжується виділенням тепла, що призводить до значного

екзотермічного ефекту, прискорює процес полімеризації [106]. Ініціювання реакції полімеризації акрилового компаунду здійснюється пероксидом бензоїлу, здатним легко розпадатися з утворенням вільних радикалів. Прискорювач розпаду ініціатора на вільні радикали за низьких (нормальних) температур без підігрівання забезпечує третинний амін (диметиланілін). В результаті реакції відбувається перехід електрона від аміну до пероксиду бензоїлу. Виникають іони пару і бензоатний радикал. Вільний бензоатний радикал вступає в подальшу реакцію [107].

Позитивно впливає на реакцію полімеризації впливає застосування полімеру-порошку, що дає можливість використовувати явище «гель-ефекту» [5, 9, 107]. У полімерах завдяки міжмолекулярній взаємодії утворюються фізичні зв'язки, величина яких (від 4,2 кДж/моль до 336 кДж/моль) залежить від природи взаємодійних атомних груп і взаємного розташування ланцюгів, між якими виникає фізичний зв'язок. Незважаючи на те, що окремі взаємодійні атомні групи ПММА утворюють слабкі зв'язки (кілька кДж/моль), завдяки комплектарній послідовності поліметилметакрилатних ланцюгів утворюються міцні фізичні зв'язки на зразок зшитого полімеру [108], чим і пояснюється висока міцність клею.

У полімер–мономерній композиції фізико-хімічні процеси затвердіння супроводжуються виділенням екзотермічного тепла. Для вивчення впливу наповнювача на характер протікання хімічних реакцій знімали термограми процесу полімеризації акрилової композиції.

Полімеризацію акрилового клею можна розглядати як двостадійний процес:

- нарощування маси частинок мікрогелю – акриловий клей має в'язкотекучий стан;
- шляхом нарощування частки мікрогелю послідовно входять у стикання, утворюючи єдину структуру – акриловий клей переходить в тверду фазу.

Вочевидь, що зі збільшенням ступеня конверсії (кількості груп, що прореагували) в часі зростає і міцність клею.

Дослідним шляхом встановлено [18, 54], що існує зв'язок між кінетикою зростання в часі когезійної міцності та повноти полімеризації акрилових композитів. Отже, вивчення когезійної міцності акрилового клею від часу дозволяє висловити судження про ступінь його затвердіння, а застосування акустичного методу – про ступінь його структурування [109].

Досліджено вплив на кінетику полімеризації кількості та розміру часток наповнювача, модифікатора, мономеру і температури навколишнього середовища, експериментальні дані були піддані статичній обробці [110,111].

Для визначення впливу кількості та розміру частинок наповнювача були використані склади, у яких на 100 мас. ч. акрилового зв'язуючого вводилася певна кількість наповнювача. Зокрема, пісок із розміром зерен 0,16 мм вводили в кількості 150 мас. ч. і 200 мас. ч., із розміром зерен 0,315 мм і 0,63 мм – 200 мас. ч., вольським піском – 200, 300 і 400 мас. ч., відповідно.

Дані експериментальних досліджень свідчать про прояв екзотермії в ході процесу полімеризації, що добре узгоджується з літературними джерелами [5, 11, 38, 97, 99, 112].

Як видно з експериментальних даних, поданих на рисунку 3.12, початок тепловиділення процесу полімеризації акрилового компаунда за температури навколишнього середовища 20 °С спостерігається через 26 хв із моменту змішування його компонентів, а екстремальна температура, що дорівнює 135 °С – через 78 хвилин. У разі введення кварцового піску крупністю 0,16 мм початок процесу полімеризації сповільнюється на 11 хв і він тим більше, чим більше частки піску. Це явище, на наш погляд пов'язано з адсорбційною взаємодією між полімером і твердою поверхнею наповнювача, що призводить до зміни умов протікання реакції формування твердої фази полімеру [113–115]. У разі введення піску крупністю 0,315 мм, вольського і розміром 0,63 мм початок полімеризації помічено через 45, 58 і 51 хв., відповідно (рис. 3.12, табл. 3.1), а досягнення екстремальної температури – через 72, 80, 84 і 91 хв після приготування клею. Варто зазначити, що екзотермічний пік в ненаповненому компаунді з'являється дещо пізніше, ніж у разі використання дрібного (0,16 мм) піску – через 78 хвилин. Вочевидь, за цієї концентрації піску частка сполучного на межі розділу з наповнювачем збільшується і полімеризація на поверхні твердого тіла протікає швидше, ніж загалом.

Збільшення кількості вольського піску в 2 рази спричинило за собою уповільнення початку полімеризації на 5 хв (рис. 3.13 і табл. 3.1), що пов'язано з утворенням додаткових структурних вузлів і зниженням молекулярної рухливості. Надалі реакція полімеризація прискорювача – час появи екзотермічного піку зменшується від 84 хв до 75 хв, що також пояснюється збільшенням центрів структуроутворення.

У складах 5, 6 і 7 використаний вольський пісок розміром 0,63 мм.

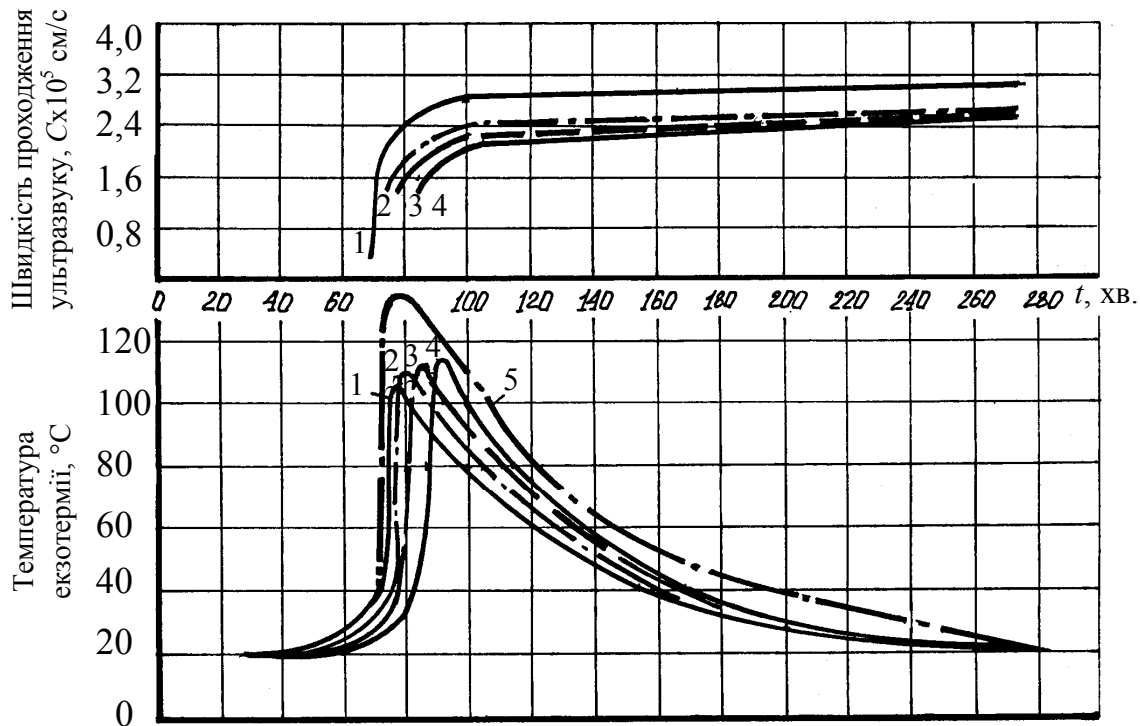


Рисунок 3.12 – Вплив крупності зерен кварцового піску на тривалість затвердіння акрилового клею. Крупність зерен:
 1 – 0,16 мм; 2 – 0,315 мм; 3 – вольський пісок; 4 – 0,63 мм;
 5 – акриловий компаунд без наповнювача

Таблиця 3.1 – Кінетика полімеризації модифікованого акрилового клею в залежності від наповнювача при 20 °С (модифікатор – 6 мас. ч. ZnO)

Склад клею, мас. ч.	Крупність піску	Тривалість полімеризації, хв.					
		t_1	t_2	Екзотермічний пік		t_4	t_5
				t_3	$t, ^\circ\text{C}$		
100: 100	–	26	66	78	135	200	280
100: 100: 200	0,16 мм	37	67	72	108	190	280
100: 100: 200	0,315 мм	45	71	80	110	192	282
100: 100: 200	0,63 мм	51	77	91	114	196	285
100: 100: 200	вольський	48	74	84	112	194	284
100: 100: 300	вольський	50	69	78	102	190	280
100: 100: 300	вольський	53	67	75	93	186	278

Примітка. У таблиці t_1 – час з моменту змішування компонентів пластмаси до початку екзотермії; t_2 – до екзотермії, що дорівнює 30 °С; t_3 – до моменту появи екзотермічної піку; t_4 – до температури 30 °С у період полімеризації; t_5 – час зниження температури клею до температури навколишнього середовища

Вплив кількості мономеру на тривалість полімеризації встановлюється в результаті дослідження затвердіння клею за температури 25 °С складів № 2–5 (табл. 3.1). Збільшення кількості мономеру вдвічі уповільнює початок реакції на 12 хв, а час полімеризації до екстремальної температури – на 11 хв (рис. 3.14 і табл. 3.2).

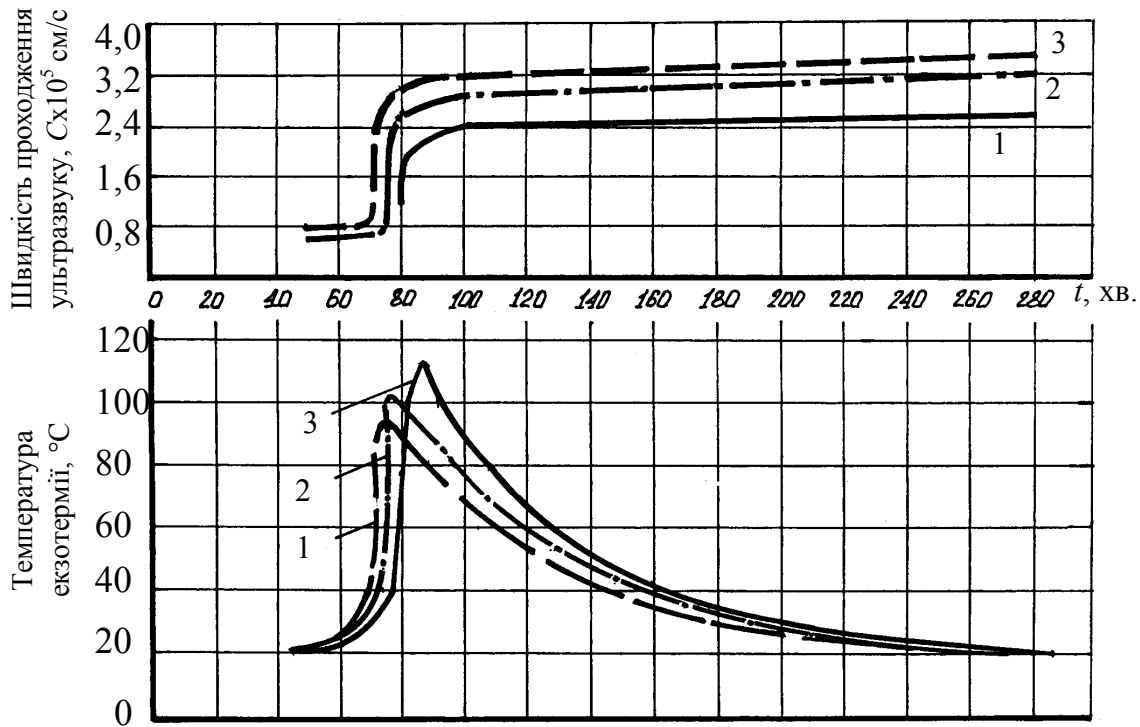


Рисунок 3.13 – Вплив кількості кварцового піску на тривалість затвердіння акрилового клею. Вольський пісок за масою: 1 – 200; 2 – 300; 3 – 400

Таблиця 3.2 – Кінетика полімеризації модифікованого акрилового клею в залежності від вмісту мономеру за 25 °С (Модифікатор – 6 мас. ч. ZnO)

Кількість мономера, мас. ч.	Тривалість полімеризації, хв					
	t_1	t_2	Екзотермічний пік		t_4	t_5
			t_3	$t, ^\circ\text{C}$		
80	20	32	46	108	150	200
100	24	35	49	111	156	215
120	27	37	52	108	157	217
140	29	40	54	106	158	218
160	32	44	56	104	159	220

Вигляд екзотермічних кривих процесу полімеризації модифікованого акрилового клею різних складів вказує на їхню ідентичність. На початковій стадії процес полімеризації розвивається повільно. Протягом 20 хв із

моменту появи екзотермічного тепла температура досліджуваного клею збільшується до 30–40 °С. Потім, за 1–2 х., вона піднімається ще на 10 °С і за наступні 3–4 хв. досягає максимуму (екзотермічного піку), що становить понад 100 °С. Надалі спостерігається рівномірне зниження температури реакційної системи до рівня навколишнього середовища (через 278–285 хв). У період охолодження характерною точкою на екзотермічних кривих (рис. 3.14 і 3.15) є 30 °С, до якої наближаються в часі всі криві, незалежно від складу акрилового клею, величини і часу досягнення екзотермічної піку. Після чого зміна температури у всіх складах проходить паралельно.

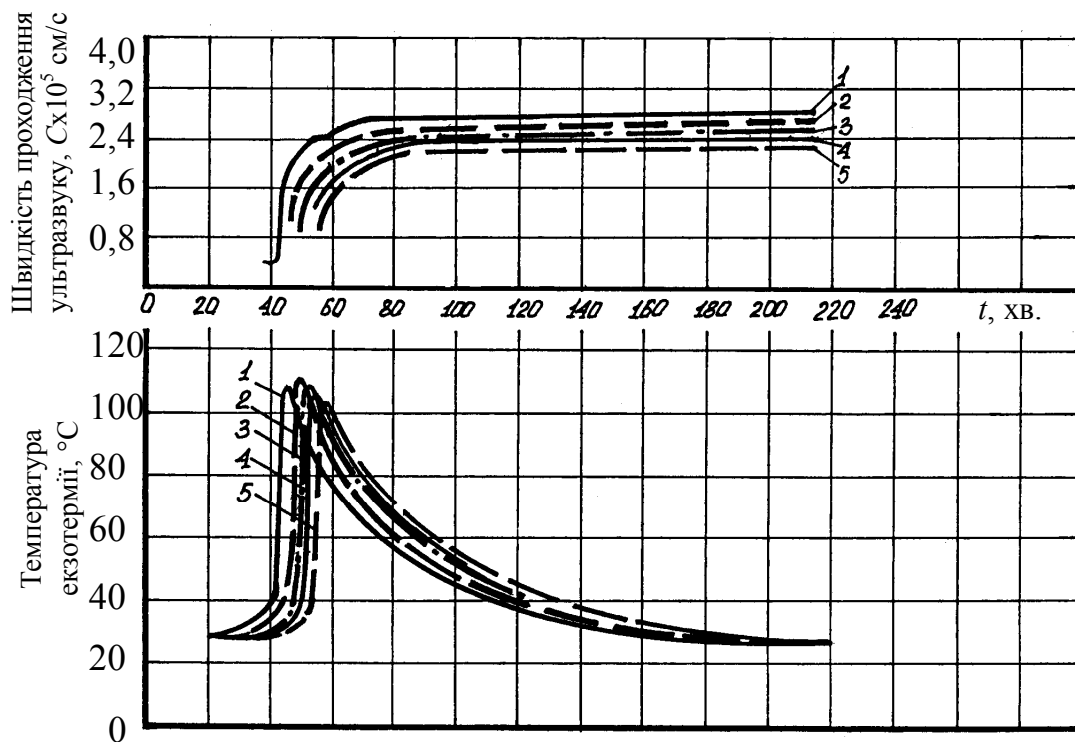


Рисунок 3.14 – Вплив кількості мономеру на тривалість затвердіння акрилового клею. Мономер за масою: 1 – 80; 2 – 100; 3 – 120; 4 – 140; 5 – 160

У наповнених клейових системах унаслідок вибіркової адсорбційної взаємодії частина активних функціональних груп може блокуватися і не брати участі в реакції полімеризації, що позначається на тепловому ефекті. У нашому випадку наявність наповнювача знижує температуру прояви екзотермічного ефекту – чим менше крупність частинок наповнювача і чим більше його кількість, тим нижче температура (див. рис. 3.14, 3.15 і табл. 3.3) – від 135 °С для ненаповненого компаунда до 93 °С – за 400 мас. ч. вольського піску.

Таблиця 3.3 – Швидкість проходження ультразвуку через модифікований акриловий клей, який полімеризується, залежно від його складу

Склад клею, мас. ч. (крупність піску), мм	$t_{a.c.},$ °C	Екзотермічний пік			Стабілізація швидкості ультразвуку		
		$t_1,$ хв.	$C_1 \cdot 10^5,$ см/с	$t,$ °C	$t_2,$ хв.	$C_1 \cdot 10^5,$ см/с	$t,$ °C
80: 100: 120 (0,16 мм)	25	46	1,96	108	145	2,74	30,7
100: 100: 150 (0,16 мм)	25	49	1,89	111	150	2,65	31
120: 100: 180 (0,16 мм)	25	52	1,80	108	155	2,46	30,8
140: 100: 210 (0,16 мм)	25	54	1,75	106	155	2,36	30,9
160: 100: 240 (0,16 мм)	25	57	1,71	104	160	2,26	29,8
100: 100: 200 (0,16 мм)	20	76	2,19	108	180	2,99	32
100: 100: 200 (0,315 мм)	20	80	1,97	110	190	2,59	30,8
100: 100: 200 (0,63 мм)	20	91	1,85	114	195	2,50	30,5
100: 100: 200 (Вольський)	20	84	1,94	112	190	2,53	31,5
100: 100: 300 (Вольський)	20	78	2,36	102	190	3,18	30
100: 100: 400 (Вольський)	20	75	2,71	93	190	3,41	29,5

Примітка. У таблиці $t_{a.c.}$ – температура навколишнього середовища; t – температура клею в момент екзотермічного піку і стабілізації швидкості ультразвуку; $t_{1,2}$ – час із моменту змішування компонентів пластмаси до появи екзотермічного піку і стабілізації швидкості ультразвуку; $C_{1,2}$ – швидкість проходження ультразвуку. Для розглянутих складів як модифікатор використано дрібнодисперсний окис цинку в кількості 6 мас. ч.

Дослідження акустичним методом показали: інтенсивне затвердіння акрилового клею здійснюється в момент різкого підвищення температури до максимальної, що на графіку швидкості проходження ультразвуку через полімеризувальний клей (див. рис. 3.12, 3.13) відображено вертикальною прямою. У разі досягнення максимальної температури (екзотермічного піку) клей переходить у тверду фазу. Надалі швидкість проходження ультразвуку знижується і до моменту охолодження клею до температури, яка дорівнює 30 °C, стабілізується. Водночас зі збільшенням кількості мономеру і кварцового піску швидкість проходження ультразвуку збільшується, а зі

збільшенням крупності зерен наповнювача – знижується, що можна пояснити зростанням центрів структуроутворення [116].

Отже, інтенсивність затвердіння розглянутих складів клею зростає зі збільшенням вмісту кварцового піску і зменшенням його крупності, що свідчить про роль наповнювача як структуроутворювальної домішки. Тривалість затвердіння за 30 °С змінюється від 75 хв до 91 хв залежно від складу. На підставі акустичного методу дослідження можна стверджувати, що максимальне структуроутворення за вказаної температури відбувається протягом перших двох годин, що підтверджується дослідженнями з вивчення когезійної міцності модифікованих акрилових клеїв [117].

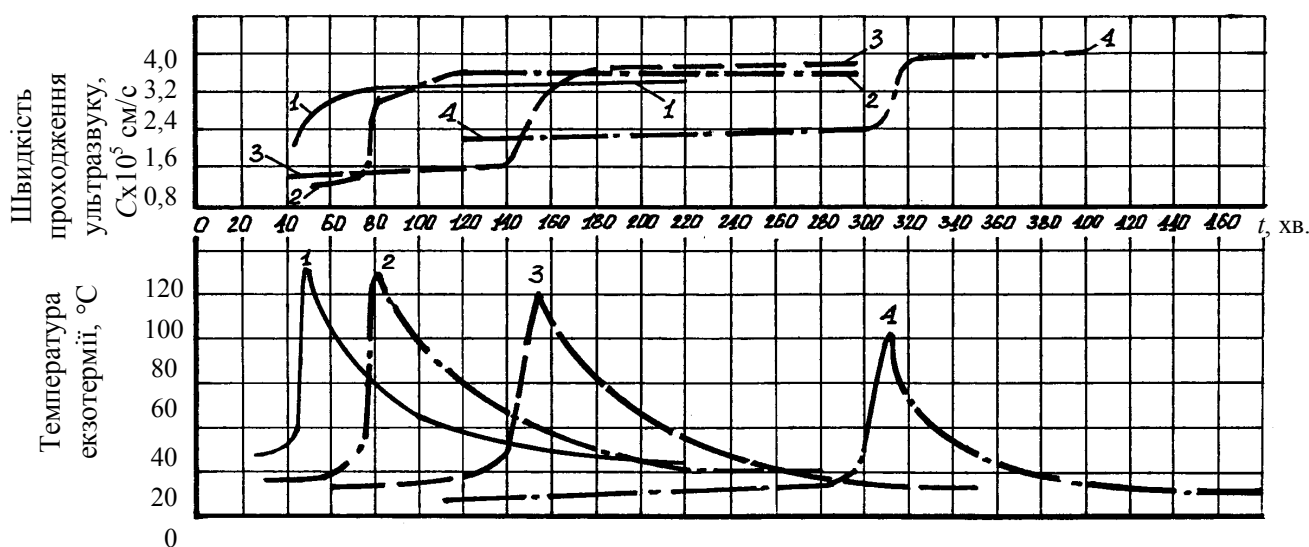


Рисунок 3.15 – Вплив температури навколишнього середовища на тривалість затвердіння акрилового клею. Температура: 1 – 25; 2 – 20; 3 – 15; 4 – 10 °С

За основний показник під час дослідження повноти полімеризації клею була прийнята його міцність при стиску. Результати досліджень виконаних [44–46, 48], підтверджують, що інтенсивна полімеризація у всіх складах модифікованого акрилового клею проходить протягом перших трьох годин. Наприклад, у модифікованому акриловому клеї складу 100 : 100 : 150 мас. ч. (пісок розміром до 0,16 мм) і 6 мас. ч. окису цинку (модифікатор) через годину й сорок хвилин міцність склала 71,85 % від міцності (98,61 МПа) зразків цієї ж партії, витриманих протягом 30 діб у нормальних умовах. Через 2 години з моменту змішування компонентів клею, вона досягла 83,21 %, а через 24 години – 90,21 % від проектної міцності. Надалі зростання міцності різко сповільнюється і до 36 годин досягає 94,18 % (82,87 МПа), а до 96 години – 96,31 % (94,97 МПа).

Установлено [10, 12, 72, 86], що зі збільшенням кількості наповнювача інтенсивність полімеризації зростає. У той же час, за даними проведених досліджень [47, 48, 118], збільшення кількості мономеру і крупності піску за однією й тією же кількістю та вигляду модифікатора знижує інтенсивність полімеризації клею. Однак для всіх складів клею через 2 години з моменту змішування компонентів міцність досягає доволі великих величин, а через 24 год – не менше 90 % проектної міцності.

Аналіз проведених експериментальних досліджень показав, що за постійної температури навколишнього середовища швидкість полімеризації акрилового клею змінюється незначно, незважаючи на деякі коливання її залежно від складу. Міцність клею досягає оптимальних величин протягом доби.

Істотна зміна швидкості полімеризації відбувається під час коливання температури (рис. 3.15 і табл. 3.4).

Як видно з даних, поданих у табл. 3.4, зі зниженням температури від 25 °С до 10 °С реакція полімеризації сповільнюється в 6 разів (за проявом екстремальної температури – t_3), що викликано більш повільною реакцією утворення активних центрів, а також зростання ланцюга.

Таблиця 3.4 – Кінетика полімеризації клею залежно від температури навколишнього середовища (пісок розміром до 0,16 мм; модифікатор – 6 мас. ч. ZnO)

Склад клею, мас. ч.	$t_{a.c.}, ^\circ C$	Тривалість полімеризації, хв.				
		t_1	t_2	t_3	t_4	t_5
100: 100: 150	25	24	35	49	165	215
100: 100: 150	20	30	70	80	185	280
100: 100: 150	15	65	142	153	245	350
100: 100: 150	10	110	301	310	346	460

За температури 25 °С через 49 хв від моменту змішування компонентів клею досягається екзотермічний пік, з температурою 131 °С (рис. 3.15, крива 1).

За температури 20 °С тепловиділення помічено через 30 хвилин. Протягом наступних 30 хв температура піднімається всього на 5 °С. Потім швидкість реакції полімеризації зростає до температурного піку (рис. 3.15, крива 2).

За температури 15 °С екзотермічний ефект (15,3 °С) помічений через 65 хвилин. Протягом наступних 58 хв. температура підвищується до 20 °С, а

через 24 хв – до 40 °С. Після цього за 6 хв вона піднімається за максимуму екзотермічного піку до 102 °С (рис. 3.15, крива 3).

За температури навколишнього середовища у 10 °С, у початковий період полімеризація протікає вкрай повільніше, складаючи через 110 хв з моменту приготування компаунда 10,2 °С. До 11,2 °С вона підвищується через 210 хв, 12 °С – 230 хв, 15 °С – 285 хвилин. Протягом наступних 15 хв температура підвищується до 29 °С, 10 хв – до екзотермічного піку, що дорівнює 82 °С. Зниження до температури навколишнього середовища відбувається протягом 150 хв. (рис. 3.15, крива 4).

Згідно даними із літературних джерел [61, 94, 97, 107, 119] з підвищенням температури збільшується швидкість процесу радикальної полімеризації шляхом прискорення реакції утворення активних центрів, а також зростання ланцюга, що підтверджується дослідженнями. Варто зауважити, що значне збільшення тривалості полімеризації спостерігається за температури навколишнього середовища нижче 20 °С (рис. 3.15). Зокрема за температури від 0 до 3 °С акриловий клей полімеризується до моменту появи екстремальної температури протягом 809 хвилин. У той же час встановлено можливість застосування цього клею за вказаною температури без додаткових заходів.

Дослідження акустичним методом показали (рис. 3.15), що в початковий період швидкість проходження ультразвуку за температури 20, 15 і 10 °С відповідно становить 0,695; 1,16 і $1,45 \cdot 10^5$ см/с, а в момент піку – 2,135; 2,273 і $2,824 \cdot 10^5$ см/с. Вочевидь, у початковий період полімеризації клею (до екзотермічного піку) структуроутворення протікає більш інтенсивно зі зниженням температури середовища. Стабілізація швидкості ультразвуку настає за температури 25, 20, 15 і 10 °С через 160, 220, 280 і 350 хв з моменту приготування компаунда і становить відповідно 2,648; 2,792; 2,946 і $3,077 \cdot 10^5$ см/с.

Загалом дослідження показують, що інтенсивне структуроутворення відбувається в період різкого зростання температури екзотермії – клей переходить в тверду фазу, набираючи високу міцність. Водночас незалежно від складу значне підвищення міцності за температури 20–23 °С відбувається протягом перших трьох годині з моменту приготування клею і становить у середньому близько 85 %, а через 9 год. – 90 % проектної міцності. Зі зниженням температури середовища реакція полімеризації сповільнюється.

Проте виявлена можливість полімеризації клею за температурі, близької 0 °С, без додатковими заходів.

Експерименти із визначення впливу модифікувальних домішок показали, що вони не впливають на час затвердіння акрилових клеїв.

Таким чином, радикальне затвердіння клеїв має низку переваг: можливість швидкого затвердіння за кімнатної температури, що в низці випадків може забезпечувати відсутність у клейовому шві термічних напружень, часто виникають в конструкціях при склеюванні за високих температур; менша витрата енергії, а також можливість більшої монолітності клейового шару.

4 КОГЕЗІЙНІ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АКРИЛОВОЇ КЛЕЙОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ

4.1 Когезійні властивості акрилової клейової композиції

Під когезією загальноприйнято розуміти взаємодію молекул усередині однієї конденсованої фази, тобто когезія клейової композиції є внутрифазним явищем, тоді як адгезія є результатом взаємодії між молекулами двох різних (рідких або твердих) фаз різної природи. Сили зчеплення між молекулами всередині конденсованої фази називають силами когезії.

4.1.1 Поверхневий натяг і поверхнева енергія

За своєю структурою полімерну акрилову композицію можна уявити як таку, що складається з декількох фаз, однієї безперервної фази (матриці) і декількох дисперсних фаз. Фазою називають сукупності частин, тотожних за складом, фізичними та хімічними властивостями й відокремлені від інших частин системи поверхнею розділу.

Оскільки формування полімерної суміші є типовим процесом утворення колоїдної гетерогенної системи, одна фаза якої обов'язково має бути роздроблена (наповнювач), а друга неперервна (сполучна), то міжфазні явища на межі поділу двох фаз мають велике значення в процесі склеювання. Віднесення такої системи до дисперсних колоїдних засноване на тому, що в них реалізується колоїдна ступінь дисперсності одного з компонентів, у нашому випадку наповнювача, який може розглядатися як дисперсна фаза в середовищі іншого зв'язувального компонента – дисперсні середовища [84]. У композиційних матеріалах прийнято називати дисперсійне середовище (безперервну фазу) матрицею або сполучною, а дисперсійну фазу – наповнювачем або диспергованою речовиною [71, 114].

Існують специфічні відмінності полімерних сумішей як гетерогенних колоїдних систем від розглянутих класичною колоїдною хімією. Такою особливістю є утворення перехідного (міжфазного) шару між компонентами, в результаті дії низки термодинамічних і кінетичних факторів. Цей міжфазовий шар багато в чому визначає фізико-хімічні та механічні властивості сумішей. У зв'язку з цим застосування термодинамічних розрахунків під час розгляду фізичної картини явищ, що відбуваються на межі поділу фаз, відкриває широкі можливості для оцінки когезії та адгезії акрилової клейової композиції [75, 76].

Наслідком прояву міжмолекулярних сил є поверхневий натяг. Величина поверхневого натягу обумовлена тяжінням матеріалу в об'ємі до поверхневого шару, що призводить до зниження кількості молекул в останньому і збільшенню відстані між ними (рис. 4.1).

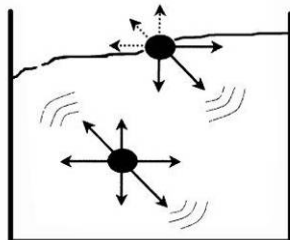


Рисунок 4.1 – Взаємодії молекули в об'ємі та на поверхні

Поверхневий натяг визначається у такий спосіб. За деформації шару об'ємом V , неоднорідного в напрямку осі Z і має товщину δ , внутрішній тиск у ньому з умов симетрії характеризується двома величинами: тангенціальною P_m і нормальною P_N складовими.

Тому робота за малої деформації згаданого шару виражається як

$$\delta W = P_N \delta V + \delta A \int_0 (P_N P_T) dZ, \quad (4.1)$$

де A – площа шару.

Інтеграл у рівнянні (3.1) називається натягом шару

$$\gamma \int_0 (P_N P_T) dZ. \quad (4.2)$$

Із виразу (4.2) випливає, що всередині існуючих однорідних фаз відповідно до закону Паскаля підінтегральний вираз дорівнює нулю. Звідси за використання виразу (4.2) до всієї неоднорідною (перехідної) області між фазами отримаємо

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} (P_N P_T) dZ. \quad (4.3)$$

Величина P_N у рівнянні (4.1) дорівнює внутрішньому тиску. Застосування знаків нескінченності за вказівки меж інтегрування свідчить лише про те, що знання точних меж інтегрування несуттєво. Отже, отримано загальне не залежне від причин, що викликають неоднорідність перехідною області, визначення поверхневого натягу.

Вільна поверхнева енергія (ПЕ) або поверхневий натяг (ПН) – одна з основних енергетичних характеристик адгезиву. Якщо бути точніше, питома

поверхнева енергія – це надлишок вільної енергії в поверхневому шарі клею, віднесений до одиниці її поверхні та обумовлений різницею міжмолекулярних взаємодій в обох фазах.

Так само існує й інше визначення вільної поверхневої енергії. У цьому випадку користуються поняттям про поверхневий натяг як про силу, спрямовану в бік зменшення поверхні розділу і діє в площині, дотичній до цієї поверхні.

Відповідно до цих визначень поверхневий натяг має два вирази – енергетичне (робота/площа) і силове (сила/довжина) і вимірюється в ерг/см² або дин/см, а в міжнародній системі одиниць СІ відповідно Дж/м² і Н/м [12].

Так само потрібно враховувати, що в процесі утворення адгезійного з'єднання відбувається полімеризація вихідної рідини, яка позначається на величині поверхневого натягу. Вочевидь, для оцінки взаємодій на межі розділу фаз у полімерній суміші, затвердженій на твердій поверхні, необхідно використовувати поняття вільної поверхневої енергії. Звідси, відповідно, зрозуміла неправомочність перенесення даних по когезії та адгезії вихідних рідин на адгезію і когезію сценарію полімерів.

4.1.2 Метод Гіббса в розгляді поверхневих явищ

Існує два підходи до розгляду поверхневих явищ: метод Гіббса або надлишків і метод шару кінцевої товщини [72, 84]. Згідно з Гіббсом, для двофазної системи замість реального поверхневого шару була введена гіпотетична роздільна поверхня, розташована перпендикулярно градієнту щільності. Разом із тим властивості об'ємних фаз, у нашому випадку між компонентами полімерної матриці, а так само в системі матриця – наповнювач аж до розділу поверхні залишаються незмінними, а на роздільній поверхні змінюються стрибкоподібно. На рисунку 4.2 схематично зображено щільність «реальної» двофазної системи, для зручності приймається, що щільність у перехідному шарі змінюється лінійно з товщиною.

Згідно з Гіббсом, щільність фаз 1 і 2 до роздільної поверхні залишається постійною, а на роздільній поверхні змінюється стрибком. На рисунку 4.2 зображена щільність для перетинів перпендикулярно градієнту щільності. Площа, укладена між кривою *ABED* і віссю абсцис, відповідає числу молекул кожної фази. До точки *B* міститься n_2 молекул фази 2, а до точки *D* – n_1 молекул фази 1.

Уся кількість молекул, відповідна площі трикутника AEC , знаходиться на роздільній поверхні 2, яка не має товщини, тобто вся кількість n^γ як би «утиснута» у площину 2.

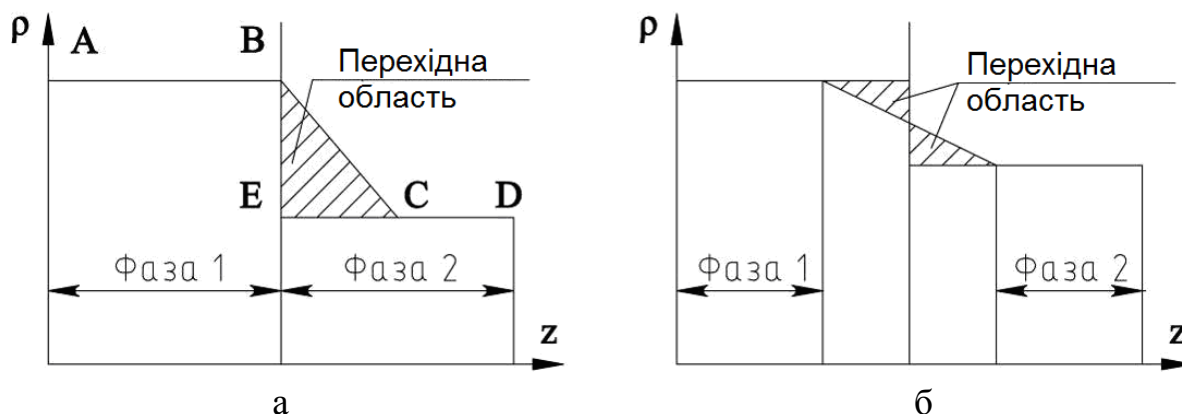


Рисунок 4.2 – Модель двофазної системи за Гіббсом (а) і для еквімолекулярної роздільної поверхні (б)

У такому випадку будь-яку величину [84], що характеризує двофазну систему, наприклад, число молекул n_i i -го компонента, можна подати у вигляді

$$n_i = n_i^1 + n_i^2 + n_i^\gamma, \quad (4.4)$$

де величина з індексом γ називається поверхневим надлишком (в алгебраїчному сенсі). Відзначимо, що положення роздільної поверхні не визначено, хоча її зазвичай для зручності розташовують усередині перехідної області. Зокрема, її можна вибрати так, щоб поверхневий надлишок дорівнював нулю (рис. 4.2, а). Ця особлива роздільна поверхня називається еквімолекулярною.

Однак строго теоретично вплив цієї фази має поширюватися на всю товщину сусідньої фази, а введення Гіббсом роздільної поверхні знімає питання про товщину перехідного шару. Поверхневі властивості можна описувати, ґрунтуючись на введенні двох розподільних поверхонь (рис. 4.2,б), що знаходяться в об'ємі існуючих фаз. Така схема ближче до реальної фізичної картини, хоча і не усуває невизначеності у виборі товщини перехідного шару. Тому користуються поняттям про ефективну товщину, за межами якої відхилення властивостей від об'ємних значень несуттєво. Це необхідно завжди мати на увазі під час розгляду поверхневих і міжфазних явищ.

Роздільна поверхня не існує як фізична реальність, якій відповідає наявність між фазами перехідного шару певних розмірів. Однак

експериментальна оцінка протяжності перехідного шару дуже ускладнена саме через дальнодіючий вплив сусідньої фази. Тому поверхневий шар завжди є перехідним від сусідньої фази до іншої, та отже, неоднорідною.

На підставі термодинамічної моделі Гіббса і уявлень про роздільну поверхню у двофазній системі [120, 121] у наступних підрозділах здійснено розрахунок поверхневої енергії сполучного і поверхневої енергії наповненої акрилової композиції для визначення термодинамічної роботи когезії.

4.1.3 Визначення поверхневої енергії сполучного різного складу

Відповідно до прийнятої для дослідження моделі Гіббса значення поверхневої енергії (ПЕ) полімерного сполучного змінюється прямопропорційно залежно від співвідношення його складових: метилметакрилату, поліметилметакрилату, де поверхневий натяг метилметакрилату ($ПН_{mma}$) дорівнює $\gamma_{mma} = 24,2$ мДж/м², а поверхнева енергія поліметилметакрилату ($ПЕ_{пмма}$) відповідає $\gamma_{пмма} = 41,8$ мДж/м² [122–130].

Ставлення $ПЕ_{пмма}$ і $ПН_{mma}$ у сполучному можна подати у вигляді коефіцієнта ($\kappa ПЕ_c$), який дорівнює 1,76 і визначається виразом (4.5):

$$\kappa ПЕ_c = \frac{(ПН_{mma} - ПЕ_{пмма})}{100}. \quad (4.5)$$

Оскільки в процесі затвердіння в результаті полімеризації сполучного відбувається зміна в'язкості аж до повної зміни фізичного стану клейового матеріалу з рідини в тверде тіло, було прийнято, що теоретично максимально можливе значення ПЕ буде відповідати ПЕ поліметилметакрилату, а мінімальне ПН метилметакрилату. На цій підставі було запропоновано вираз (4.6) для визначення поверхневої енергії сполучного ($ПЕ_c$).

$$ПЕ_c = \frac{(ПЭ_{пмма} \pm ПН_{mma})}{\kappa ПЭ_c}. \quad (4.6)$$

Знак у формулі визначає кількість полімеру в складі сполучного, якщо його кількість перевищує кількість ММА, то ставиться позитивний знак, тим самим показуючи, що ПЕ сполучного прагне до $ПЕ_{пмма}$, якщо мінус, то відповідно наближається до $ПН_{mma}$.

З огляду на прийняті допущення, був здійснений розрахунок поверхневої енергії сполучного. Варто зазначити, що цей розрахунок є грубим і не враховує молекулярної взаємодії між компонентами сполучної (табл. 4.1). Результати подані на рисунку 4.3.

Збільшення поверхневої енергії сприятливо впливає на когезійні властивості, збільшуючи міцність на стиск. Так само варто враховувати реологічні та технологічні властивості запропонованих складів.

Таблиця 4.1 – Склад акрилового зв'язуючого

Номер складу	Кількість полімера, мас.-ч.	Кількість затверджувача, мас.-ч.
1	30	70
2	40	60
3	50	50
4	60	40
5	70	30

Мінімальний вміст ПММА веде до збільшення часу очікування реакції полімеризації, а його максимальна (склад № 5) збільшує його в'язкість і зменшує час очікування, що технологічно недоцільно, враховуючи весь процес використання зв'язуючого в клейовому матеріалі.

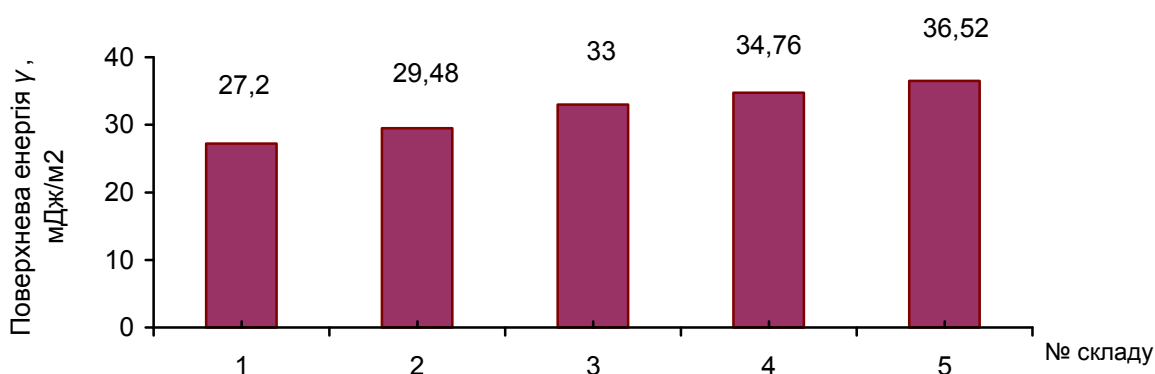


Рисунок 4.3 – Зміна поверхневої енергії в складах компаунда

Варто зазначити, що даний розрахунок є грубим і не враховує молекулярної взаємодії між компонентами сполучної. Тому він показує лише якісну динаміку зміни параметрів поверхневої енергії. На підставі проведених розрахунків для подальших досліджень прийняті склади полімерного сполучного № 2, 3, 4. (см. табл. 4.1)

4.1.4 Поверхневі властивості дисперсного наповнювача

Акрилова полімерна композиція становить активну композицію, а не просто механічну суміш. Маючи велику вільну поверхню, наповнювач вступає в контакт з функціональними групами полімеру. Водночас цьому

виявляються сили адгезії, що забезпечують міцне з'єднання зерен наповнювача з полімером.

Найефективніше наповнені композиції показують себе для склеювання пористих, шорсткуватих матеріалів, таких як бетон, для заповнення нерівностей поверхні та ін., оскільки мають хороші показники розтікання клею по поверхні, тобто його тиксотропності. Тиксотропністю прийнято називати властивість клею змінювати в'язкість під час перемішування та переходити в желатиноподібний стан після нанесення на поверхню.

Під час складання композицій необхідно враховувати деякий оптимум змісту наповнювача, що встановлюється зазвичай дослідним шляхом. Критеріями необхідної кількості наповнювача, зазвичай в'язкість наповненого клею і міцність отриманого з'єднання [90].

Кварцовий пісок як наповнювач акрилової композиції добре себе зарекомендував, його доступність є важливим параметром для вибору. Пісок складається з зерен осадових гірських порід, і часто в його складі міститься не менше 97 % кремнезему, природного двоокису кремнію. Двоокис або діоксид кремнію є найстійкішим і характерним з'єднанням кремнію з киснем. Вільний двоокис кремнію (кремнезем) у природних умовах зустрічається у вигляді мінералу кварцу. Мінералогічний склад піску передбачає утримання до 2 % глинистих частинок, 0,5–2 % оксидів лужноземельних і лужних металів, 0,75–1 % оксидів заліза.

Основа кристалічної структури кремнезему становить тривимірний каркас кварцу, побудований що з'єднуються тетраєдрів через загальні кисні (рис. 4.4, а), та розташовані гвинтоподібно стосовно до головної осі кристала.

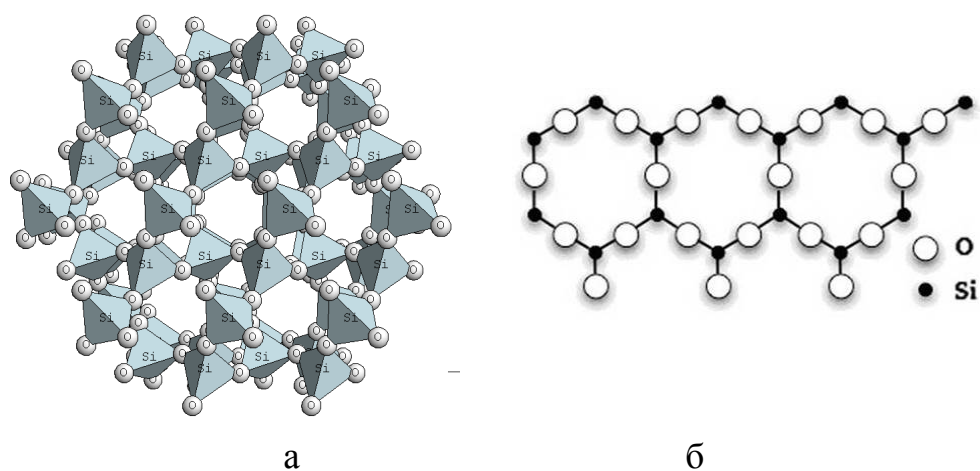


Рисунок 4.4 – Кристалічна структура кремнезему:
а – в обсязі; б – у площі

Поверхневі властивості неорганічних і органічних дисперсних матеріалів є наслідком дії активних центрів на їх поверхні. Молекули полімеру адсорбуються на поверхні частинок кварцового наповнювача, утворюючи оболонки з упорядкованою структурою макромолекул. Міцність цих оболонок і зв'язок їх з наповнювачем вище міцності самого полімеру (у блоці).

Орієнтувальний вплив активних центрів поширюється до 200 нм від поверхні твердих тіл, обумовлюючи достатньо великий радіус дії, убуваючи в міру збільшення відстані від поверхні за різними законами. Дальність дії активних центрів істотно впливає в процесах полімеризації та формування структури акрилової полімерної композиції.

У інгредієнтах клейової композиції такі активні центри подані гідроксильними групами ОН, що містяться в поверхні кварцового наповнювача. Відповідно до зазначеного вище, під час утворення в природі кварцового піску на його поверхні спочатку виникають розірвані $Si-O$ зв'язки з вільними валентностями. Ці зв'язки подані у вигляді негативних іонів певної валентності. Проте як іони вони не можуть бути задіяні, оскільки відразу після утворення зерен піску під час дроблення гірських порід у природі виникають активні центри на свіжорозколотій поверхні та адсорбують із повітря пари і газу. Утворюється шар із гідроксильних груп ОН, що мають хімічний зв'язок з атомами поверхні.

Ці групи істотно впливають на процеси полімеризації та формування структури в полімерному композиційному матеріалі. Цей вплив забезпечується завдяки диполь-дипольній взаємодії гідроксильної групи з полярними функціональними групами мономерів і полімерів. Крім цього, так само варто виділити хімічну взаємодію, за якої гідроксильна група стає центром полімеризації, від якого починається поліконденсація гідроксилвмісних полімерів.

На рисунку 4.5 подана схема взаємодії активних центрів із функціональними групами полімерів із SiO_2 . Ця схема (рис. 4.5) дає підставу теоретично підтвердити властивості міцності наповненою композиції з використанням поліакрилатного складу компаунда і кварцового піску, який має активні електроповерхневі властивості, зумовленими поверхневими зарядами (активними центрами) і дипольними функціональними групами. Це дозволяє здійснити теоретичну оцінку адгезійно-когезійних взаємодій, що визначають міцнісні характеристики наповненого клейового складу. Розірвані хімічні зв'язки SiO_2 , насичені гідроксильними групами, а також дія

поверхневих функціональних груп має важливий вплив на процеси полімеризації та утворення структури полімерних композиційних матеріалів.

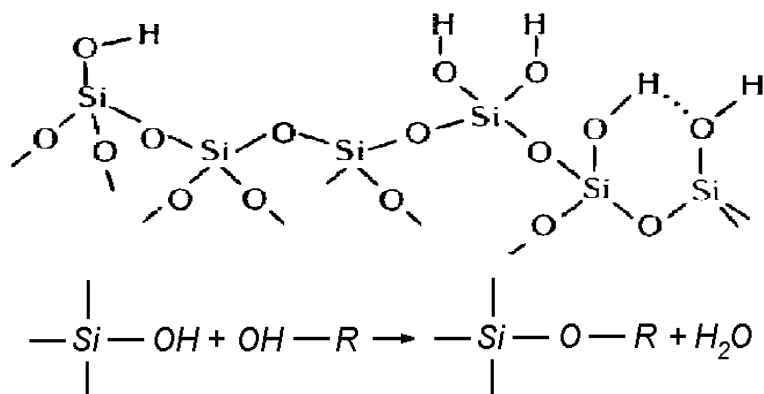


Рисунок 4.5 – Взаємодія активних центрів поверхні SiO_2 з функціональними групами полімерів

Міжмолекулярна взаємодія полімерних ланцюгів обумовлена силами Ван-дер-Ваальса, які характеризують енергію когезії та становлять сили вторинних або побічних валентностей (енергія 2,1–41,9 кДж/моль, відстань 3–10Å).

Полімерний компаунд, перебуваючи в прошарках між зернами наповнювача, стає сполучною. Наповнювач і сполучна по поверхні розділу вступають у взаємодію між собою, у результаті чого властивості поверхні частинок наповнювача і властивості сполучної в його поверхні можуть змінюватися. Залежно від властивостей пов'язуючого і наповнювача та активності поверхні наповнювача характер взаємодії наповнювача і зв'язуючого може бути вельми різноманітним. Крім того, відповідно до дії активних центрів на твердій поверхні мінерального наповнювача формується композиційний матеріал, який поєднує властивості наповнювача і полімерного сполучного. До того ж, у міру збільшення вмісту наповнювача або зменшення розміру його частинок безперервно посилюється роль поверхневих явищ на межі розділу фаз, тому що усе більша частина речовини переходить в стан міжфазного поверхневого шару з особливими властивостями [131].

4.1.5 Визначення поверхневої енергії акрилових клеїв різного складу

Практичний досвід показує, що самостійне застосування полімерного сполучного акрилової композиції ускладнено в зв'язку з тим, що компаунд

відрізняється низкою недоліків, до яких можна зарахувати його відносно невисокі характеристики. Уведення наповнювача дозволяє значно збільшити міцність клею і знизити вартість матеріалу [40–53]. Крім того, це полегшує використання композиції під час склеювання бетонних поверхонь [58], які мають достатню пористість, шорсткість, а також для заповнення нерівностей поверхні. Наявність дисперсного наповнювача підвищує також його тиксотропність.

Основні термодинамічні відмінності молекули, розташованої в обсязі фази, від молекули, що знаходиться на поверхні, обумовлені несиметричністю силового поля останньої. Ця різниця кількісно виражається в енергетичних термінах, тому найважливішою термодинамічною характеристикою поверхні є її енергія.

Визначення поверхневої енергії клейової композиції має ключове значення в розгляді системи адгезив-субстрат, крім того, термодинамічні співвідношення справедливі для будь-якого агрегатного стану, отже можна розрахувати поверхневу енергію акрилової композиції. Для визначення ПЕ (γ) наповненою акрилової композиції були прийняті такі клейові склади:

1. ПММА – 40 мас. ч., ММА – 60 мас. ч., наповнювач – 100 мас. ч.;
2. ПММА – 50 мас. ч., ММА – 50 мас. ч., наповнювач – 100 мас. ч.;
3. ПММА – 60 мас. ч., ММА – 40 мас. ч., наповнювач – 100 мас. ч.

Відповідно до зазначеного вище методу Гіббса можна ввести теоретичне припущення, що значення ПЕ наповненої композиції змінюється відповідно до коливань його складових: наповнювача – кварцу і полімерного сполучного, а оскільки властивості змінюються лінійно, то видається можливим здійснити грубий розрахунок ПЕ для кожного зі складів без урахування молекулярної взаємодії між складовими акрилової клейової композиції. За результатами обчислень отримані дані, які подані у вигляді гістограми на рисунку 4.6.

Так само прийнято допущення, що ПЕ кварцу дорівнює PE_n наповнювача, то PN_k всій клейової композиції буде визначатися за виразом (4.7).

$$PE_k = PE_n \pm PE_c, \quad (4.7)$$

де PE_k – поверхнева енергія клею;

PE_n – поверхнева енергія наповнювача;

PE_c – поверхнева енергія зв'язуючого.

Якщо підставити у цю залежність вираз (5.6), то він буде характеризувати зміни ПЕ акрилового клею від співвідношень ММА і ПММА у складі зв'язуючого.

$$PE_{\kappa} = PE_H + \frac{PE_{пмма} \pm PH_{мма}}{кПЕ_c} \quad (4.8)$$

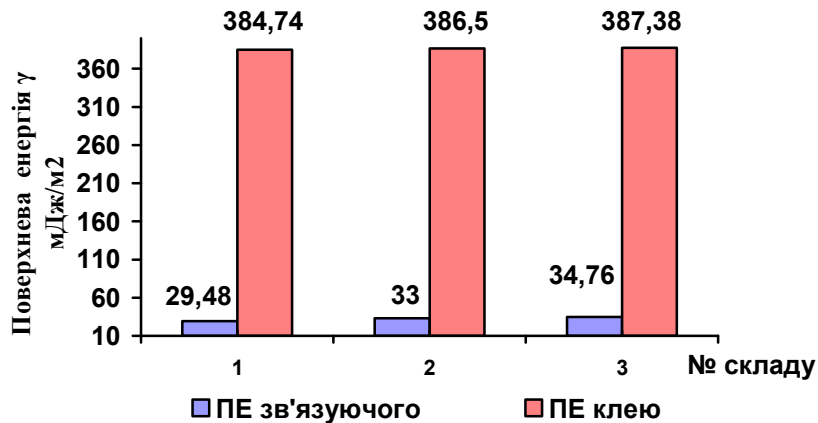


Рисунок 4.6 – Значення поверхневої енергії полімерного зв'язуючого та акрилового клею

На рисунку 4.6 показано порівняння ПЕ зв'язуючого до введення наповнювача і ПЕ клею. Видно, що після введення наповнювача спостерігається зростання поверхневої енергії в акриловому клеї, що теоретично підтверджує можливе збільшення міцності властивостей акрилового клею після введення в нього наповнювача в 13 разів порівняно з міцністю зв'язуючого.

4.1.6 Визначення роботи когезії зв'язуючого і клею

Кількісною характеристикою когезійних сил є робота когезії. Питому оборотну роботи когезії W_{κ} для розділу фаз рідина-рідина, утворену двома шарами однієї й тієї ж рідини (тобто для клею), можна знайти за формулою:

$$W_{\kappa} = 2\sigma_{жс} \quad (4.9)$$

де W_{κ} – робота когезії;

$\sigma_{жс}$ – поверхневий натяг рідини на межі з повітрям.

Схема до визначення роботи когезії (рис. 4.7): у вигляді принципової схеми (а) показує взаємозв'язок поверхневого натягу і роботи когезії; і схеми розрахунку (б).

За відомої поверхневій енергії композиції стало можливим здійснити розрахунок W_k наповненого клею за наведеною вище формулою.

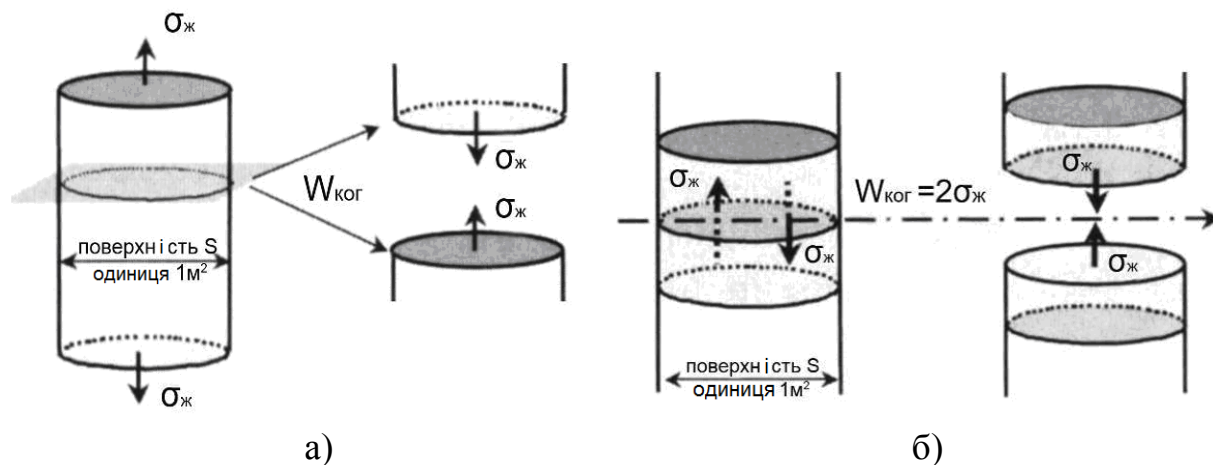


Рисунок 4.7 – Схема до визначення роботи когезії:
а – принципова; б – розрахунку

Як видно з виконаних розрахунків (рис. 4.8), робота когезії в наповненому акриловому клеї становить: 769,48 мДж/м² для першого складу, 773 і 774,76 мДж/м² для другого і третього, що в 20 разів перевищує роботи когезії сполучного.

Під час проведення розрахунку не враховується крупність наповнювача, тому за отриманими показниками можна робити висновки лише про динаміку когезії під час уведення наповнювача. Отже, ця динаміка показує, що у разі збільшення введеного обсягу наповнювача когезія акрилового клею буде зростати, тим самим вказуючи на зростання когезійної міцності всього клейового матеріалу. У цьому випадку властивості наповненої композиції будуть визначатися, вочевидь, співвідношенням змістів компонентів у граничних шарах і в обсязі полімерного сполучного.

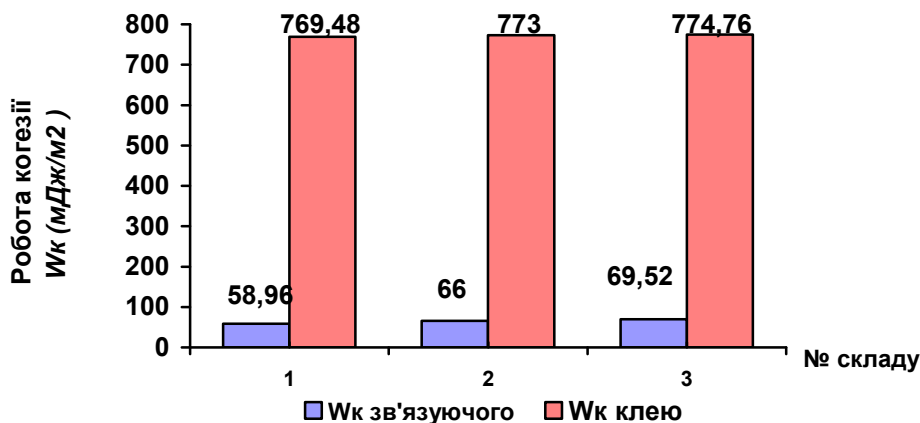


Рисунок 4.8 – Робота когезії зв'язуючого та акрилового клею

4.2 Структура клейового матеріалу

Властивості полімер–мінеральної композиції, зміну їх у часі в результаті впливу зовнішнього середовища або введення в композицію інших компонентів прийнято розглядати з позиції зміни властивостей гомополімеру, на основі якого створена клейова композиція [22].

4.2.1 Модель наповненої клейової композиції

Якщо наповнену полімер–мінеральну композицію спрощено уявити складеною з двох компонентів – наповнювача та зв'язуючого, то зміна їхніх властивостей буде наслідком не тільки зміни властивостей кожного компонента, але і зміною властивостей адгезійних (граничних) шарів у поверхні наповнювача.

Представляючи першу модель наповненої композиції, Е. І. Барг [22] виходив також із того, що властивості наповненої композиції є наслідком зміни властивостей у системі тільки полімерного компонента. Такий підхід до оцінки властивостей композиції недостатньо суворий, оскільки цей матеріал, зазвичай, гетерогенний за своїм складом зі зміною властивостей одного, навіть основного, компонента можна пояснити зміну властивостей багатокомпонентного матеріалу.

Не розглядаючи детально явищ, що відбуваються, можна вважати, що в наповненій композиції як у двофазній системі по поверхні розділу фаз створюється міжфазовий шар, властивості якого відмінні від об'ємних властивостей наповнювача й сполучного. Таким чином, у самому простому випадку наповнена композиція буде складатися з трьох елементів: наповнювача з відомими об'ємними властивостями; міжфазного шару, властивості якого, зазвичай, не відомі; і сполучного, об'ємні властивості якого можна прийняти такими, які має сполучний полімер у моноблочі. Допущення про незмінність властивості сполучного в обсязі несправедливо, оскільки показники властивостей композиції змінюються у разі зміни розмірів моноліту зразка і умов його виготовлення. До того ж варто вважати, що в порівняльній малій товщині між поверхнями частинок наповнювача, показники властивостей всієї композиції будуть відрізнятися від показників у зразку. Однак це припущення абсолютно необхідно для виявлення властивостей міжфазного шару, а також впливу властивостей окремих елементів на властивості наповненої пластмаси. Інакше система стає невизначеною.

Реальна наповнена акрилова композиція значно складніша за складом, ніж розглянута схема, але вона з достатнім ступенем наближення завжди може бути зведена до моделі, поданої на рисунку 4.9. На відміну від реальної наповненою композиції будемо називати її моделлю наповненою системи.

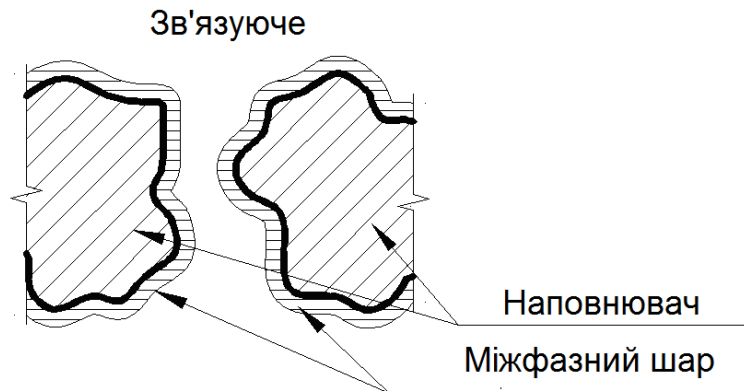


Рисунок 4.9 – Модель наповненої системи клейової композиції [114]

Полімерний сполучний в наповненій композиції може бути само по собі багатокомпонентним, але оскільки його властивості можуть бути визначені за відсутності застосованого наповнювача, воно може бути представлено в моделі наповненої системи як окремий гомогенний елемент.

Реальна полімерна композиція має різнорідний (за природою речовини, розміром і формою) наповнювач. Кожна окрема частка такого наповнювача, яка приймається в моделі, також може вважатися однорідною за своїм складом.

4.2.2 Об'ємні характеристики гранулометричного складу наповнювача

Наукове обґрунтування технологічних параметрів клейового матеріалу залежить від агрегатного стану, розмірів, параметрів структури дисперсних наповнювачів, фазової структури матеріалу та технологічних властивостей полімерного сполучного.

Форма зерен наповнювача особливо помітно впливає на такі властивості, як рухливість, реологічні властивості, розшаровуваність, повітрезалучення, когезійна міцність, усадочні деформації, міцність зчеплення з підставами, водонепроникність, стійкість до агресивних дій та ін. Але форма частинок наповнювача може сильно відрізнятися і тому не може бути охарактеризована. Тому тільки розмір часток і площа їхньої поверхні можуть бути основою для оцінки їхнього впливу на властивості системи наповнювач – полімерне сполучне.

Зерна наповнювача обволікаються полімерною сполучною, що відповідно тягне за собою зміни у витраті останнього, оскільки він безпосередньо пов'язаний з питомою площею поверхні наповнювача.

Питомою поверхнею (точніше питомою площею поверхні) називають площу поверхні заповнювача, віднесену до його маси (см²/г):

$$S = \sum S_i / \sum m_i, \quad (4.10)$$

де $\sum S_i$ – сума площ поверхності зерен проби заповнювача, см²;

$\sum m_i$ – сумарна маса зерен, тобто маса проби заповнювача, г.

Фактично це міра площі поверхні 1 г наповнювача, і вона визначає протяжність межі розділу фаз наповнювач-полімер у матеріалі за умови повної змочуваності частинок наповнювача полімером.

Зазвичай питома поверхня виражається в см²/г або м²/г. У нашому випадку зручніше висловлювати її в см²/см³ або м²/м³, тобто як відношення поверхні зерен до об'єму, що займає заповнювач у засипці. Питома поверхня залежить від форми зерен та їх крупності. Для дослідження впливу крупності зерна кварцового піску на когезійні властивості акрилової клейової композиції прийняті фракції розміром 0,14; 0,315; 0,63 мм.

Залежність від форми зерен наповнювача можна простежити на прикладі зіставлення зерен у формі кулі та куба. Як зазначено вище, кварцовий пісок має наближену до кубічної форму зерен, тому для принципового розгляду клейової системи прийнята спрощена схема заповнення з кулястою формою наповнювача, а для розрахунку питомої поверхні буде використовуватися кубічна, яка найбільш порівнянна з реальною.

Розглянемо кулю і куб однакового обсягу, так, щоб куля знаходилася всередині куба [132], з рівності обсягів (де d – діаметр кулі; a – ребро куба) випливає, що ребро куба буде дорівнювати, $a = 0,806d$. Відповідно площа поверхні куба $A_i = 6a^2 = 6(0,806d)^2 = 3,9d^2$, а поверхня кулі дорівнює $3,14d^2$, тобто площа поверхні зерен у формі куба більше на 24 % (рис. 5.10), тому можна стверджувати, що чим більше неуклюжі зерна наповнювача, тим більше їх питома поверхня.

Для непористих частинок кварцового наповнювача питому поверхню наповнювача можна обчислити за виразом:

$$S = \frac{K}{\rho_{icm}} \cdot \sum \frac{dw}{d}, \quad (4.11)$$

де $\rho_{icm} = 2,5 \text{ г/см}^3$ – для кварцового піску;

d – діаметр фракції піску дорівнює 0,14 мм; 0,315 мм; 0,63 мм;

K – коефіцієнт, що враховує форму частинок, для частинок призматичної форми дорівнює 12;

dw – масова доля цієї фракції піску наповнювача.

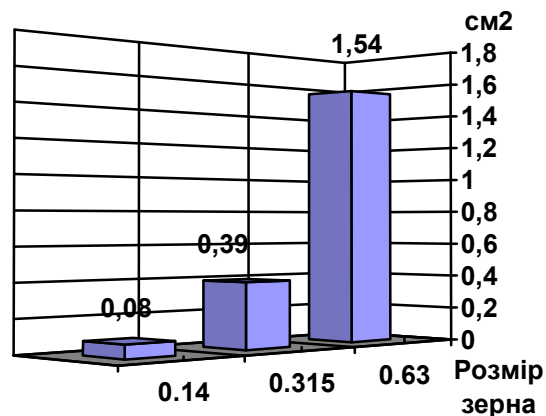


Рисунок 4.10 – Площа поверхні кварцового піску з кубічною формою зерна

За результатами проведених розрахунків питомої поверхні кварцового наповнювача з розміром зерна 0,14 мм; 0,315 мм; 0,63 мм (рис. 4.11) можна стверджувати, чим менше розмір зерна, тим питома поверхня більше, і спостерігається лінійна залежність.

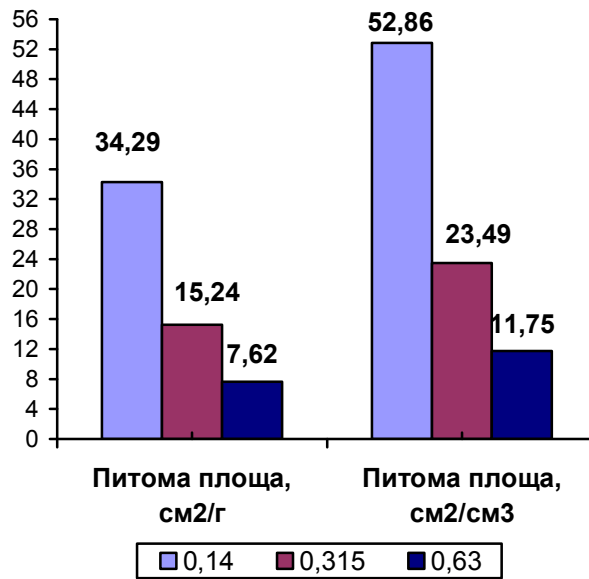


Рисунок 4.11 – Питома площа поверхні кварцового піску

На практиці компоненти акрилової клейової композиції вимірюються в масових частинах, (грамах) – тому оптимальні співвідношення зв’язуючого і наповнювача були встановлені в масових частинах, що робить безвихідними спроби розрахунку об’ємних характеристик компонентів наповненої композиції в зв’язку з невідповідністю розрахункових вимірювань об’єму компонентів (см³). Отже, з огляду на коефіцієнт $k_{mo} = 0,65$, все ж можливо перерахувати перевірені практичним шляхом масові пропорції зв’язуючого і наповнювача за об’ємних вимірів для різної крупності наповнювача. Дані, отримані в результаті перерахунку, вказані в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Співвідношення масових та об’ємних частин зв’язуючого та наповнювача

Розмір зерна наповнювача, мм	0,14	0,315	0,63
Масова частина зв’язуючого, г	200	200	200
Масова частина наповнювача, г	150	300	400
Об’ємна частина зв’язуючого, см ³	130	130	130
Об’ємна частина наповнювача, см ³	97,5	195	260
Масова (ω_{cv}), та об’ємна (φ_{cv}) частка зв’язуючого	0,57	0,36	0,27
Масова (ω_n), та об’ємна (φ_n) частка наповнювача	0,43	0,64	0,73

Отримані результати вказують на те, що в однакових обсязі та масі міститься різна кількість матеріалу. Оскільки під час встановлення технологічного устаткування на анкерних болтах і проведенні робіт із

з'єднання старого бетону з новим вимір складових акрилового клею більшою мірою проходить шляхом об'ємного виміру – об'ємних частинах, а експериментальні дані проводяться на масових частинах. Тому важливо було встановити співвідношення масової частини з об'ємною.

У 130 см³ сполучного його міститься 200 г, 150 г наповнювача розміром 0,14 займає 97,5 см³, 300 г наповнювача розміром 0,315 займає 195 см³ і 400 г наповнювача розміром 0,63 займає 260 см³.

Отримані дані дозволяють уточнити вираз (4.8) з урахуванням впливу крупності наповнювача на роботу когезії акрилового клею.

$$PE_{\kappa} = (PE_{\text{н}} + \frac{PE_{\text{пмма}} \pm PH_{\text{мма}}}{\kappa PE_{\text{с}}}) \cdot \frac{\varphi_{\text{н}}}{\varphi_{\text{с}}}, \quad (4.11)$$

де $PE_{\text{н}}$ – поверхнева енергія наповнювача (кварца);

$PE_{\text{пмма}}$ – поверхнева енергія поліметилметакрилату;

$PE_{\text{мма}}$ – поверхневий натяг метилметакрилату;

κPE – відношення $PE_{\text{пмма}}$ і $PH_{\text{мма}}$ у зв'язуючому;

$\varphi_{\text{н}}$ – об'ємна частка наповнювача;

$\varphi_{\text{с}}$ – об'ємна частка зв'язуючому.

Результати розрахунків поверхневої енергії та роботи когезії наведені в таблиці 4.3. Оскільки частка наповнювача зі збільшенням крупності зменшується з 52,01 % для піску 0,14 мм до 45,47 %, то відповідно PE_{κ} так само знижується. Це призводить до тієї ж тенденції для роботи когезії та відповідно теоретично зниження міцності акрилового клею на розрив у 1,3 рази.

Таблиця 4.3 – Поверхнева енергія та робота когезії акрилового клею залежно від крупності наповнювача та зв'язуючого

Склад зв'язуючого	Поверхнева енергія (PE_{κ})			Робота когезії (W_{κ})		
	Крупність наповнювача			Крупність наповнювача		
	0,14	0,315	0,63	0,14	0,315	0,63
№2	415,52	396,28	319,33	831,04	792,56	638,66
№3	417,42	398,95	320,8	834,84	796,84	641,6
№4	418,37	399	331,17	836,74	798	662

Теоретично максимально досяжною роботою когезії є когезія кварцу. Когезія акрилового клею характеризується сукупністю показників його складових. Оскільки для зв'язуючого вона менше, ніж у наповнювача, то щоб

збільшити когезію акрилового клею, необхідно мінімізувати кількість сполучного.

4.2.3 Відстань між частинками наповнювача

Як параметри дисперсної структури наповненої акрилової композиції, як вказано вище, можна використовувати форму, розмір часток, питому поверхню, розподіл часток за розмірами, пористість, співвідношення масових часток компонентів (φ_c – об’ємна частка зв’язуючого і φ_n – об’ємна частка наповнювача) і максимальну об’ємну частку наповнювача (φ_m) дисперсних частинок [115, 133, 134].

Значення максимальної частки наповнювача – φ_m можна розрахувати для частинок правильної форми або визначити експериментально для будь-яких частинок розміром понад 40 мкм [23]:

$$\varphi_m = \rho_{нас} / \rho_{ісм}. \quad (4.13)$$

За насипної щільності наповнювача $\rho_{нас} = 1\,470$ кг/м³ та істинної щільності $\rho_{ісм} = 2,5$ г/см³ для використовуваного в клейовій композиції кварцового піску крупністю 0,14 мм (φ_{m1}) становитиме 0,57 об’ємних часток, що відповідно до оптимуму $\varphi_{св} - \varphi_n$ (0,57–0,43) дає можливість визначити відношення частки φ_{m1} до об’ємної частки наповнювача фракції 0,16 мм, тобто:

$$\varphi_{m1} / \varphi_{n1} = 0,57 / 0,43 = 1,367.$$

Цей коефіцієнт дозволяє теоретично простежити зміну максимальної об’ємної частки наповнювача у разі зміни крупності зерна:

$$\text{для } 0,14 \text{ мм} - \varphi_{m1} = 1,367 \cdot \varphi_{n1} = 1,367 \cdot 0,43 = 0,58;$$

$$\text{для } 0,315 \text{ мм} - \varphi_{m2} = 1,367 \cdot \varphi_{n2} = 1,367 \cdot 0,64 = 0,82;$$

$$\text{для } 0,63 \text{ мм} - \varphi_{m3} = 1,367 \cdot \varphi_{n3} = 1,367 \cdot 0,73 = 0,95.$$

З аналізу будови повторюваного елемента дисперсної структури з кубічною упаковкою частинок (рис. 4.12) впливає, що за $\varphi_n = \varphi_m$ частки контактують одна з одною, а склад полімеру, необхідного для отримання наповненого матеріалу, так само

$$\varphi_c = (1 - \varphi_m). \quad (4.14)$$

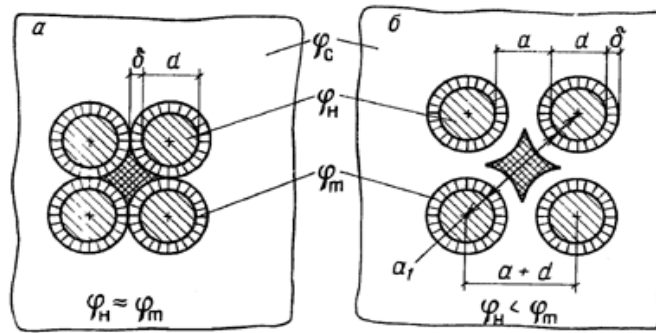


Рисунок 4.12 – Повторюваний елемент дисперсної структури клейового композиційного матеріалу з кубічною упаковкою частинок [115]

За $\varphi_m > \varphi_n$ дисперсні частинки знаходяться на деякій середньостатистичній відстані одна від одної (a), яка залежить від діаметра, щільності упаковки і складу дисперсної фази. У цьому випадку враховуються вихідні параметри як наповнювача (розмір, форма і щільність упаковки), так і самої клейової композиції (співвідношення компонентів). Кількість полімеру визначається за виразом (4.15)

$$\varphi_c = (1 - \varphi_m) + (\varphi_m - \varphi_n), \quad (4.15)$$

тобто «розсушення» частинок наповнювача на відстань a досягається за завдяки об'ємній частці полімеру, що дорівнює $\varphi_n = \varphi_m$. Середньостатистична відстань між дисперсними частинками є узагальненим параметром структури, яка враховує практично всі змінні, які можна розрахувати за виразом [100]

$$a = d (\sqrt[3]{\varphi_m / \varphi_n} - 1); \quad (4.16)$$

де d – діаметр частинки наповнювача;

φ_n – об'ємна частка наповнювача в композиційному матеріалі.

Підставляючи у вираз (4.16) дані об'ємних часток наповнювача різної крупності, які вказані в таблиці 4.2, були визначені значення відстані між частинками наповнювача, що і складає розсушення частинок дисперсної фази в наповненій клейовій системі (рис. 4.13). Динаміка даних демонструє зростання відстані між частинками наповнювача у разі зменшення його об'ємної частки в акриловій композиції.

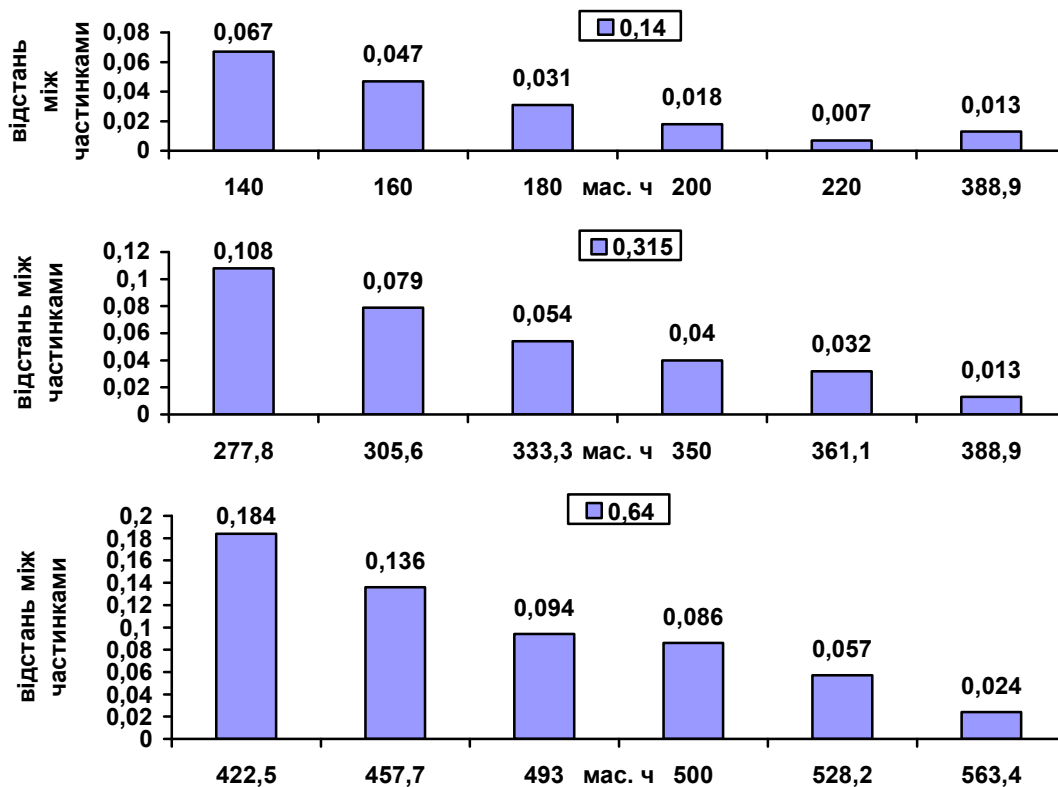


Рисунок 4.13 – Відстань між частинками (мкм) залежно від розміру зерна і обсягу наповнювача в системі

При перерахунку в мас. ч., тобто зі збільшенням об'ємної частки наповнювача та зменшенням розміру його частинок значення параметра a зменшується (рис. 4.14) і, отже, знижується деформованість і плинність клейового матеріалу, зростає модуль пружності. Під час порівняння характеристик наповненої полімерної композиції з $\varphi_n = \text{const}$ видно, що узагальнений параметр a суттєво різний для систем із різним розміром частинок. Аналогічно змінюється, а під час використання наповнювачів із однаковим d , але з різною щільністю упаковки, яка характеризується величиною φ_n . Характеристики наповненої акрилової композиції з різним вмістом наповнювача за $\varphi_n = \text{const}$ непорівнянні, найбільш коректно проводити порівняння властивостей за $a = \text{const}$, оскільки в цьому випадку величина a враховує зміну змінних параметрів d , φ_m і φ_n . Отже, параметр a є характеристикою геометричного опису дисперсної структури акрилової композиції.

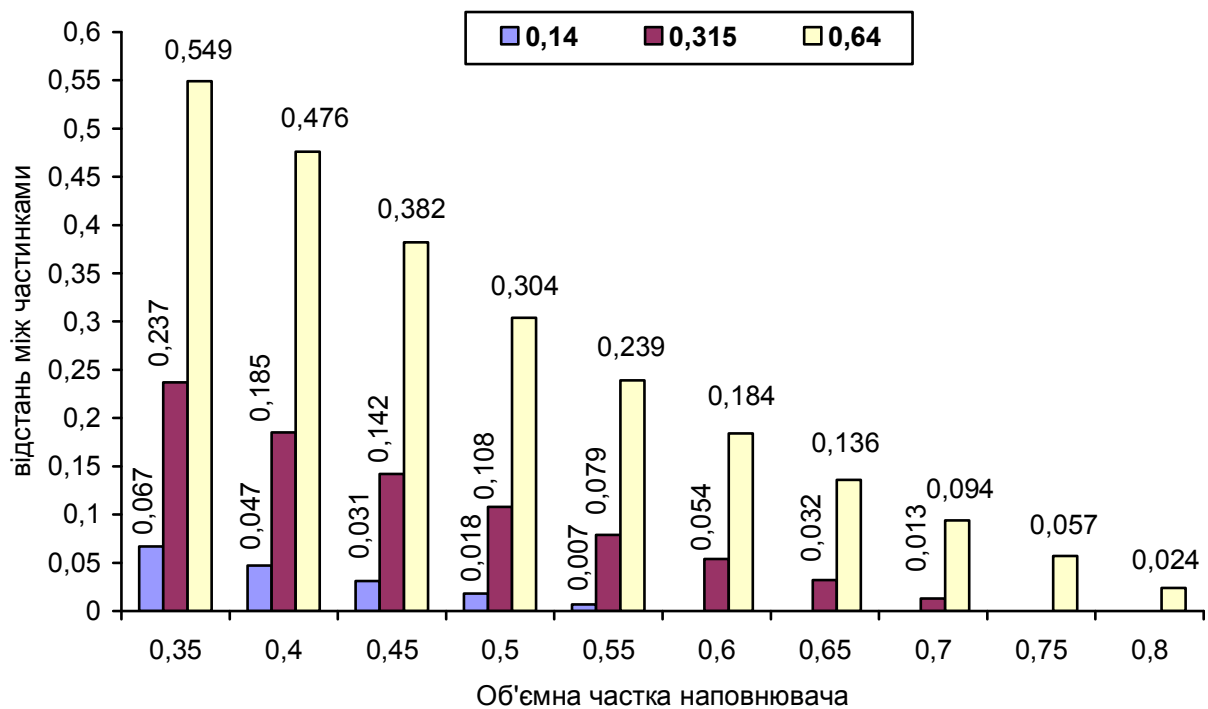


Рисунок 4.14 – Відстань між частинками наповнювача (мкм) залежно від розміру зерна і частки наповнювача в системі

Як видно з діаграм на рисунках 4.13 і 4.14, відстань між частинками наповнювача зберігається в межах від 0,018 до 0,094 мкм при збереженні знайдених емпіричних співвідношень наповнювача і зв'язуючого для різного розміру наповнювача, забезпечуючи, з одного боку, оптимальні реологічні параметри наповненою клейової системи. З іншого боку, оскільки наповнювач суттєво впливає на структуроутворення, то проходження релаксаційних процесів у наповненому полімері важко. У такий спосіб у процесі отримання клейового з'єднання (шва) з монономер-полімерної системи відбувається перехід із в'язкотекучого в склоподібний стан. У результаті утворення клейової системи супроводжується зміною конформації ланцюгів шляхом виникнення адсорбційних зв'язків макромолекул із поверхнею наповнювача. Внаслідок ускладнення протікання релаксаційних процесів у міру підвищення концентрації або зниження температури виникають залишкові напруження, що вкрай небажано під час отримання клейових стиків будівельних конструкцій [135].

4.2.4 Адгезійні взаємодії на межі розділу фаз полімерна матриця-наповнювач

Взаємодії на межі розділу фаз полімерна матриця – наповнювач є основоположними в дослідженні когезійної міцності композиційних матеріалів, до яких входить і акриловий клей.

У разі з'єднання дисперсних наповнювачів будь-якої природи зі зв'язуючим відбувається процес адгезії шляхом первинного змочування поверхні та подальшої адсорбції. Тому процеси, що відбуваються на поверхні розділу фаз полімер – частка наповнювача, впливають на пористість кінцевого матеріалу, а так само на весь комплекс його фізико-механічних характеристик. Однак виміряти (тобто оцінити кількісно) крайові кути змочування, термодинамічну роботу адгезії та адгезійну міцність у системах полімерна матриця – частка наповнювача на сьогодні не видається можливим через відсутність відповідних методів вимірювання. У таких системах про процеси, що відбуваються на межі розподілу, роблять висновки побічно – за зміною фізико-механічних характеристик одержуваних матеріалів.

Найбільш об'єктивні висновки можна зробити після оброблення частинок наповнювача, оскільки в цьому випадку все визначається зміною взаємодій на межі розподілу (властивості матриці в обсязі практично не змінюються). В інших випадках (наприклад, у разі зміни температурно-часових умов отримання і випробування) змінюються не тільки поверхневі, але і об'ємні властивості матриці, і, відповідно, переконливих висновків про роль адгезії, зазвичай, зробити не можна. Оскільки адгезійні процеси є частиною когезійної міцності клейового матеріалу, то саме адгезійна міцність (її також називають міжфазною міцністю, міцністю межі розподілу, міцністю зчеплення) вже протягом кількох десятиків років є предметом постійного вивчення [32, 93, 112, 113, 133].

Адгезійна міцність є кількісною мірою адгезії, тобто кількісною мірою сил зчеплення адгезиву, яким є полімерна матриця, і дисперсного наповнювача як субстрату. Якщо крайовий кут змочування характеризує процес утворення адгезійного з'єднання, то адгезійна міцність – процес його руйнування.

У композитах міцність зчеплення компонентів визначає ефективність передачі напружень через межі розділу. Саме тому межі розділу часто розглядають як третій компонент композиту на додаток до наповнювача і зв'язуючого. Якщо відсутня адгезія, то не існує і полімерного композиту, а

міцність матеріалу дорівнює міцності незв'язаних частинок наповнювача.

За достатньо високої адгезії «слабкою ланкою» у матеріалі, місцем, звідки починається руйнування, виявиться або матриця, або наповнювач. Властивості такого композиту від міцності на межі розподілу можуть і не залежати.

Знаючи межі області «ідеальної» адгезії, можна дати відповідь на питання про те, до яких меж варто прагнути покращувати адгезію, але для цього необхідно практичне вимірювання міжфазної міцності між акриловим компаундом і наповнювачем, а це важко. Отже, міцність композиту може бути монотонно зростальною функцією адгезійної міцності, але тільки в обмеженому інтервалі значень. Зростання адгезії може призводити до зниження міцності клейового матеріалу залежно від розміру часток наповнювача й об'ємної частки наповнювача.

4.3 Когезійна міцність і фізико-механічні властивості акрилового клею

Когезійну міцність акрилового клею встановлювали випробуванням зразків короткочасним статичним навантаженням при розтягуванні, вигині, стискуванні та зсуві. Схеми для випробувань подані на рисунку 4.15, виготовлені зразки – на рисунку 4.16.

Для випробування на стиск використовували зразки-кубики з розміром ребра 40 мм. Зразки випробовували на пресі ПГ-100 зі шкалою силівимірювача 250 кН і ціною поділки 100 Н. Схема випробувань показана на рисунку 4.15, а.

Визначення короткочасної міцності клею при вигині здійснювали на зразках-балочках довжиною 120 мм і поперечним перерізом 10 мм × 15 мм. Випробування виконували на пресі FP 100/1 зі шкалою силівимірювача 100 кН і ціною поділки шкали 0,05 кН із застосуванням спеціальних пристосувань для захоплення за схемою, поданого на рисунку 4.15, в. Зразок навантажували безперервно аж до його руйнування з реєстрацією максимуму навантаження і оцінкою характеру руйнування.

Межу міцності при вигині підраховували за формулою:

$$\sigma = \frac{M}{W}, \quad (4.17)$$

де M – максимальний згинальний момент, що передує руйнуванню;

W – момент опору площі поперечного перерізу балки.

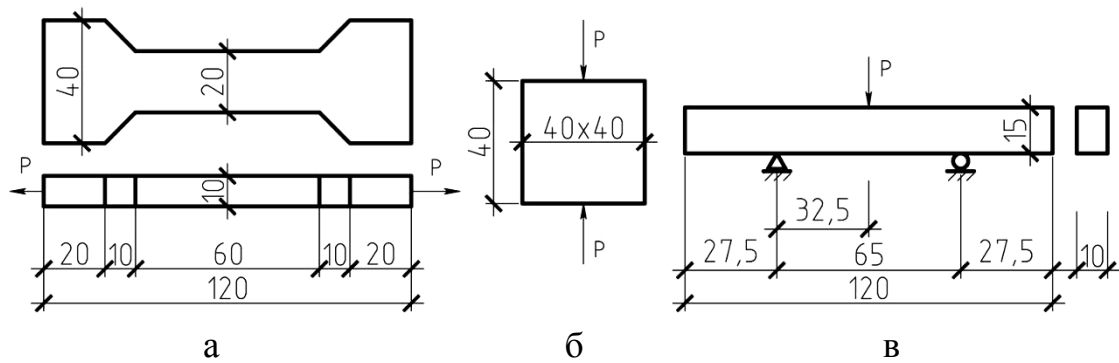


Рисунок 4.1 – Схема випробувань зразків акрилового клею на розтяг (а); стиск (б); вигин (в)

Випробування акрилового клею на розтягнення (рис. 4.16, а) здійснювали на зразках – вісімка з довжиною робочої частини 60 мм і поперечним перерізом 10 мм × 20 мм у спеціальному пристосуванні типу Schorper зі шкалою силувимірювача 10 кН. Схеми випробувань проведені на рисунку 4.15, а, вид зразків підготовлених до випробування показів, на рисунку 4.17.

За вимірної площі поперечного перерізу і максимального руйнівного навантаження встановлювали межу міцності на розтягування та стиснення:

$$\sigma = \frac{P_{\max}}{F_0}, \quad (4.18)$$

де P_{\max} – максимальне зусилля, що передуює руйнуванню;

F_0 – площа поперечного перерізу.

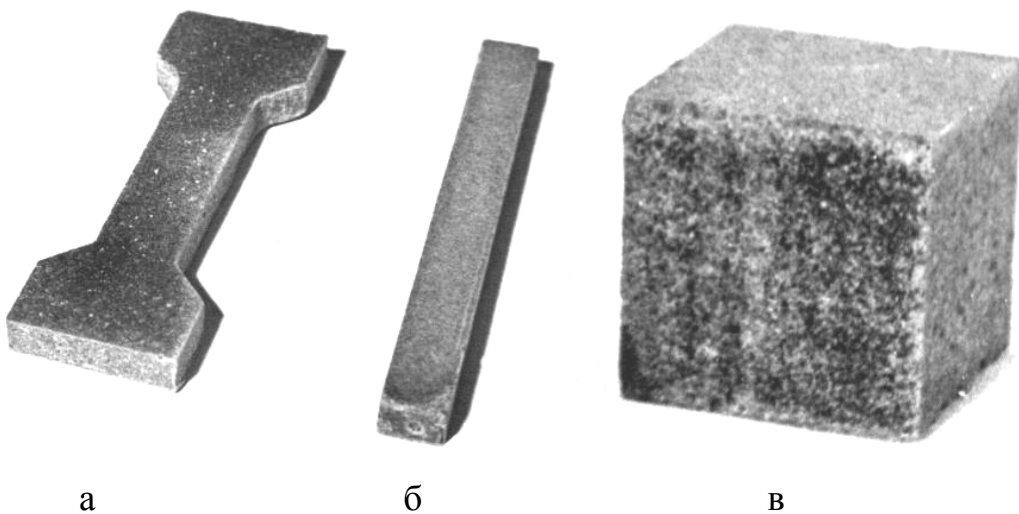


Рисунок 4.16 – Зразки акрилового клею, підготовлені до випробування на розтяг (а); вигин (б) і стиснення (в)

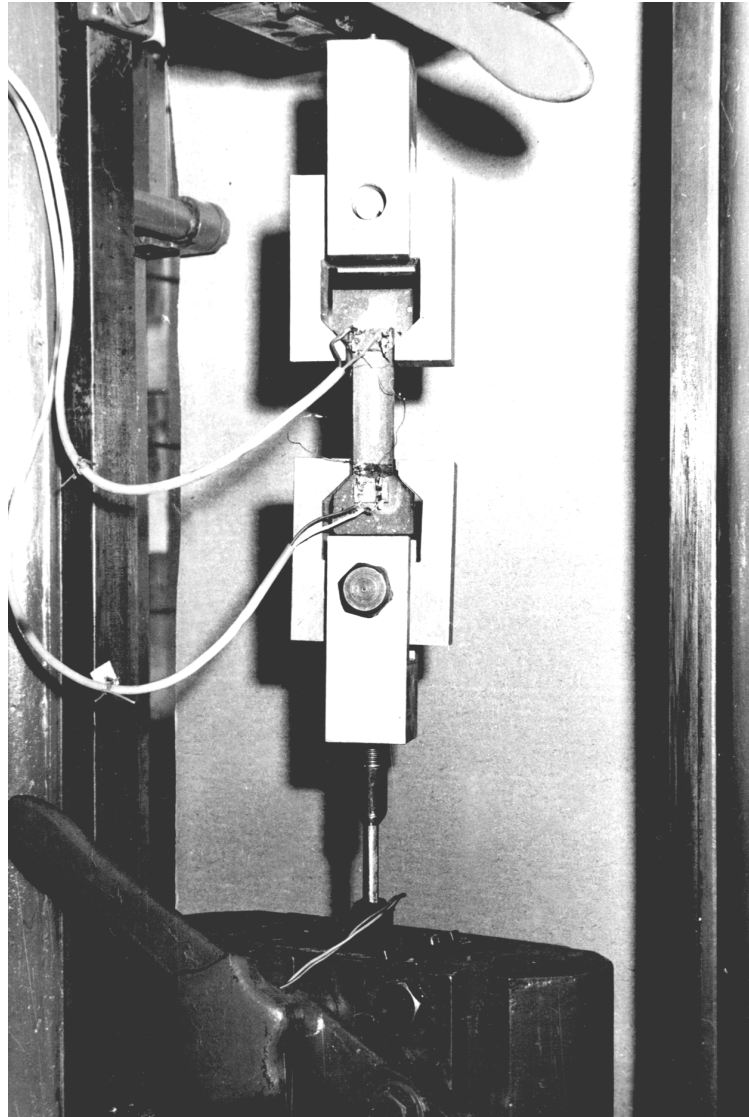


Рисунок 4.17 – Вигляд зразка підготовленого до випробування на розтяг

Одна з основних властивостей, за яким здійснюється підбір складу клею, зокрема для клейового анкерування арматури, є когезійна міцність на зріз. Це пояснюється тим, що в процесі завантаження арматури, заанкереної в бетоні клеєм, останній буде зрізати між виступами арматури після порушення адгезії. Це, зрештою, буде визначати несучу здатність анкерування.

Під час випробування зразків акрилового клею на зріз використовували спеціальне оснащення, для випробувань виливків клею розміром 5 см × 5 см × 2,5 см. Схема проведення випробувань на зріз показана на рисунку 4.18, вид оснащення – на рисунку 4.19. Зразки виготовляли в касетній формі по 6 штук у партії. Заповнення форм клеєм здійснювали самопливом без ущільнення. Перед випробуванням верхню межу зразка підганяли до форми шліфуванням.

Деформації визначали на призмах $40 \text{ мм} \times 40 \text{ мм} \times 160 \text{ мм}$. Вимірювання виконували методом електротензометрії на пресі ПГ-100 зі шкалою силувимірювача 250 кН. На кожену грань зразка вздовж і перпендикулярно лінії дії навантаження наклеювали по чотири тензорезистора типу ПКБ-20-300. Тензорезистори з'єднували між собою послідовно, що дало змогу отримати усереднені дані за величиною поздовжніх і поперечних деформацій. Останні вимірювали за допомогою тензометричної станції SA-2 у комплекті з багатоточечним комутатором.

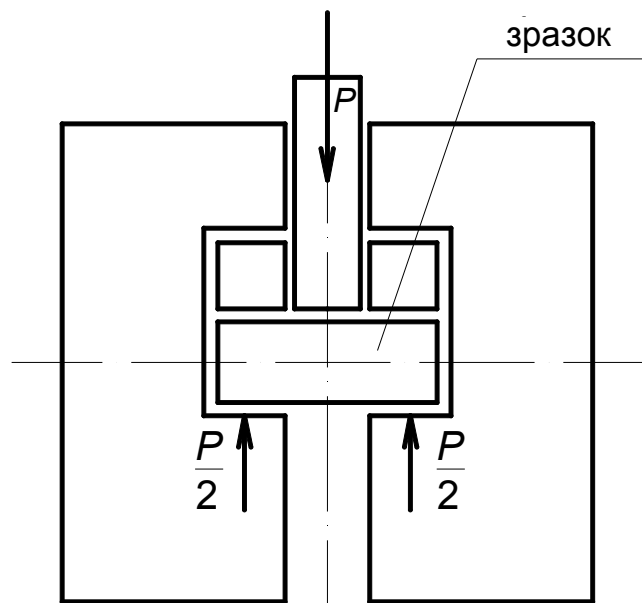


Рисунок 4.18 – Схема випробування зразків акрилового клею на зріз

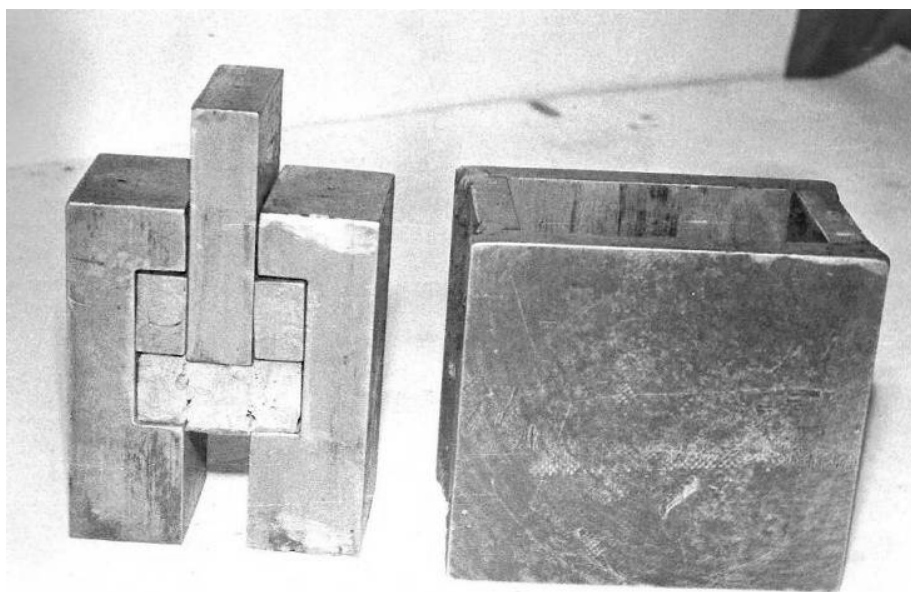


Рисунок 4.19 – Зовнішній вигляд випробувального оснащення на зріз

Навантаження на зразки після їхнього центрування по фізичній осі прикладали ступенями по $0,1 R_e$ аж до руйнування. На кожному ступені навантажування фіксували величину поздовжніх і поперечних деформацій.

4.3.1 Визначення когезійної міцності акрилового клею

Важливою характеристикою, що визначає властивості акрилового клею, є когезійна міцність. Когезійна міцність акрилових клеїв досліджувалася випробуванням зразків короткочасного статичного навантаження при стисненні, розтягненні, вигині та зсуві.

Міцність дисперсно-наповненої акрилової композиції змінюється в залежності від модифікувальних домішок природи, складу та розміру частинок наповнювача, міцності зчеплення наповнювача з матрицею і характеру руйнування матриці.

Результати експериментів із визначення когезійної міцності зразків акрилового клею різних складів подані в таблицях 4.3–4.6.

4.3.1.1 Міцність зразків при стиску

Аналіз результатів випробувань при стисканні зразків акрилових клеїв досліджуваних складів подано в таблиці 4.3 і показав такі результати.

Міцність основного складу № 1 із вмістом наповнювача – кварцового піску крупністю фракцій 0,14 мм у кількості 52,85 % досягає 82,61 МПа за коефіцієнту однорідності $k_{одн.} = 0,967$. У складі № 2 зі збільшенням розміру часток піску до 0,315 мм кількість наповнювача зменшується до 50,85 %, а так само межа міцності знижується на 2 МПа, у складі № 3 за подальшого збільшення крупності наповнювача до 0,63 мм відбувається зниження, як його кількості до 45,47 %, так і межі міцності на 20,18 МПа, що в 1,32 рази менше порівняно зі складом № 1.

Для складу № 4 з домішкою окису цинку в кількості 2,5 % межа міцності склала 98,27 МПа за коефіцієнту однорідності $k_{одн.} = 0,968$, що істотно (у 1,57 разів) більше, ніж для складу № 3. Так само суттєво збільшення міцності до 98,1 МПа в складі № 6 зі вмістом за масою метакрилового ангідриду в кількості 10 %, параксилольної фракції – 23,5 % наповнювача замість кварцового піску, а так само сополімеру КОРС – 15 %, коефіцієнт однорідності складу клею змінюється не суттєво, $k_{одн.} = 0,954$.

Таблиця 4.3 – Коєзійна міцність акрилового клею різних складів при стиску

Межа міцності при стиску, МПа				
№ складу	Межа міцності	Стандартне відхилення	Коєфіцієнт однорідності	Коєфіцієнт варіації
1	82,61	0,996	0,967	1,10
2	79,59	1,046	0,961	1,31
3	62,43	0,713	0,960	1,09
4	98,27	1,087	0,968	1,11
5	96,33	1,484	0,954	1,54
6	98,1	0,995	0,983	1,35
7	97,4	0,852	0,975	1,40
8	95,36	0,839	0,966	1,23
9	97,32	0,783	0,987	1,13
10	97,3	1,318	0,960	1,07
11	90,76	1,247	0,984	1,30
12	97,5	1,010	0,980	1,30
13	96,63	1,211	0,963	1,25
14	96,82	1,350	0,970	1,45
15	92,37	0,956	0,986	1,40

Підвищення міцності акрилового клею до 97,4 МПа у складі № 7 відбувається шляхом введення до складу домішки відходів азбестового текстильного виробництва в кількості 4 % і диетиленглікольдіметакрилату – 7 % від маси всієї клейової композиції, коєфіцієнт однорідності підвищується не суттєво $k_{одн.} = 0,975$.

У складах № 9, 10, 12 міцність на стиск коливається від 97,3 до 97,5 МПа, що перевищує міцність основного клейового складу в 1,59 рази. Межа міцності складу № 9 з домішками полівінілхлоридної хлорованої смоли 2 % за масою і 2,7 % оксиду цинку становить 97,32 МПа, коєфіцієнт однорідності незначно підвищується, $k_{одн.} = 0,987$. Зразки з акрилового клею складу № 10 з додаванням меленої слюди 17 % та акрилової сополімерної смоли АКС-02 9 % у результаті випробувань на стиск показали міцність 97,3 МПа, за коєфіцієнту однорідності $k_{одн.} = 0,960$. Межею міцності на стиск у 97,5 МПа при коєфіцієнті однорідності $k_{одн.} = 0,980$ характеризується склад № 12 з домішками меленої слюди 6 % за масою і метилового ефіру 2-ціанакрилової кислоти 9 %.

Експерименти показали, що в складах № 5, 13, 14 в 1,55 рази підвищується міцність порівняно зі складом № 3, відповідно межа міцності на стиск коливається від 96,33 до 96,82 МПа. Зразки з акрилового клею складу № 5 з кварцовим піском крупністю 0,14 мм в якості наповнювача і домішками: меленої слюди в кількості 8 % від маси і гліциділметакрилата – 8 %. У результаті випробувань на стиск цей склад показав міцність 96,33 МПа, за коефіцієнта однорідності $k_{одн.} = 0,954$. Підвищення межі міцності до 96,63 МПа відбувається в складі № 13 шляхом додавання меленої слюди 6 % від маси, α -метилстиролу 6 % і 2 % акрилонітрилу, а коефіцієнт однорідності $k_{одн.} = 0,963$.

Для складу № 14 межа міцності дорівнює 96,82 МПа, що збільшує міцність акрилового клею в тому ж співвідношенні, що і склади № 5, 13. У 1,45 рази (90,76 МПа) підвищують міцність при стисненні домішки відходів азбестового текстильного виробництва 5 % від маси клею і 6 % полівінілбутирала в складі № 11, коефіцієнт однорідності $k_{одн.} = 0,984$.

Для складу № 15 межа міцності становить 92,37 МПа, коефіцієнт однорідності дорівнює $k_{одн.} = 0,986$, домішками є стирольно-інденова смола 5 %, полівінілбутираль 6 % і 78 % пісок з електропічного силікомарганцю як наповнювача.

4.3.1.2 Міцність зразків при розтягуванні

Результати випробувань на міцність акрилових клеїв при розтягуванні показані в таблиці 4.4. Зі збільшенням крупності наповнювача кварцового піску міцність на розтягнення знижується. Зокрема, для складу № 1 вона склала 16,65 МПа за $k_{одн.} = 0,947$, а для складу № 2 із розміром зерен 0,14 мм – 14,65 МПа, $k_{одн.} = 0,956$, і для складу № 3 з наповнювачем 0,63 мм – 11,21 МПа, $k_{одн.} = 0,965$.

Введення модифікувальних домішок до складу клею підвищує міцність при розтягуванні в 3,4 рази до 38,9 МПа.

Найвищим показником міцності при розтягуванні 38,9 МПа, коефіцієнт однорідності $k_{одн.} = 0,950$ характеризується склад № 15 з домішками стирольно-інденової смоли 5 %, полівінілбутирала 6 % і наповнювача піску з електропічною силікомарганцю 78 %.

Таблиця 4.4 – Коєзійна міцність акрилового клею різних складів при розтягу

Межа міцності при розтягу, МПа				
№ складу	Межа міцності	Стандартне відхилення	Коефіцієнт однорідності	Коефіцієнт варіації
1	16,65	0,296	0,947	1,78
2	14,65	0,213	0,956	1,45
3	11,21	0,131	0,965	1,17
4	34,8	0,22	0,964	1,2
5	35,79	0,189	0,968	1,07
6	35,2	0,235	0,926	1,02
7	34,9	0,233	0,918	1,12
8	36,1	0,241	0,950	1,23
9	35,1	0,234	0,924	1,34
10	29,2	0,195	0,968	1,30
11	28,4	0,189	0,947	1,52
12	33,1	0,221	0,971	1,10
13	33,3	0,222	0,976	1,70
14	32,8	0,219	0,963	1,61
15	38,9	0,259	0,950	1,06

Установлену межу міцності для складу № 8 дорівнює 36,1 МПа, що в 3,22 перевищує міцність основного складу акрилового клею за коефіцієнту однорідності $k_{одн.} = 0,950$. Так само суттєво в 3,19 рази підвищують міцність при розтягуванні домішки, введені в складах № 5, 6, 9. Для складу № 5 з домішками меленої слюди і гліцидилметакрилата межа міцності на розтяг дорівнює 35,79 МПа, $k_{одн.} = 0,968$. Для складу № 6 з домішками метакрилового ангідриду, сополімеру КОРС з ангітридами кислот і наповнювачем пара-ксилольною фракцією 23,5 % межа міцності на розтягнення становить 35,2 МПа, $k_{одн.} = 0,968$. Межа міцності в складі № 9 за результатами експериментальних досліджень дорівнює 35,1 МПа за коефіцієнту однорідності $k_{одн.} = 0,924$.

У складах № 4, 7, 12, 13 під час введення модифікувальних домішок межа міцності на розтяг коливається від 33,1 до 34,9 МПа. Зокрема, для складу № 12 за додавання 2,5 % оксиду цинку межа міцності дорівнює 33,1 МПа при коефіцієнті однорідності $k_{одн.} = 0,971$. Незначне підвищення межі міцності до 33,3 МПа відбувається в складі № 13 за

додавання меленої слюди 6 % від маси, α -метилстирола 6 % і 2 % акрилонітрилу, коефіцієнт однорідності $k_{одн.} = 0,976$.

Для складу № 4 з домішкою окису цинку в кількості 2,5 % міцність на розтягнення збільшилася до 34,9 МПа в 3,11 рази порівняно зі складом № 3 за коефіцієнту однорідності $k_{одн.} = 0,918$. Підвищення міцності акрилового клею до 34,9 МПа у складі № 7 відбувається завдяки введенню до складу домішки відходів азбестового текстильного виробництва в кількості 4 % і диетіленглікольдиметакрилату – 7 % від маси всієї клейової композиції, коефіцієнт однорідності знижується не суттєво $k_{одн.} = 0,918$.

Експериментальні дані показують, що найменш ефективними, а порівняно з отриманими результатами, виявилися домішки, введені в склади № 10, 11, 15 тут межа міцності коливається від 19,2 до 32,8 МПа, коефіцієнт однорідності коливається не суттєво від 0,947 до 0,968.

4.3.1.3 Міцність зразків при вигині

У таблиці 4.5 подані результати випробувань зразків акрилових клеїв досліджуваних складів під час випробування на вигин. Аналіз цих результатів показав такі результати. Міцність при згині акрилового клею наповненого тільки кварцовим піском (склад № 1-3), із різним модулем крупності склала для складу № 1 – 1,71 МПа за $k_{одн.} = 0,975$, для № 2 – 28,31 МПа за $k_{одн.} = 0,967$ МПа, а для № 3 з крупністю піску 0,63 знизилася до 23,68 МПа. Отже, спостерігалось зниження міцності клею зі збільшенням крупності піску.

Для складу № 9 із домішками полівінілхлоридної хлорованої смоли 2 % за масою та 2,7 % оксиду цинку межа міцності підвищилася не суттєво і дорівнює 36,25 МПа за коефіцієнту однорідності $k_{одн.} = 0,986$.

Таблиця 4.5 – Коhezійна міцність акрилового клею різних складів при вигині

Межа міцності при вигині, МПа				
№ складу	Межа міцності	Стандартне відхилення	Коефіцієнт однорідності	Коефіцієнт варіації
1	2	3	4	5
1	31,71	0,322	0,957	0,83
2	28,31	0,389	0,967	1,10
3	23,68	0,335	0,967	1,09

Продовження таблиці 4.5

1	2	3	4	5
4	36,94	0,538	0,964	1,20
5	34,9	0,620	0,956	1,46
6	34,6	0,310	0,950	1,10
7	35,92	0,440	0,973	1,09
8	35,43	0,336	0,970	1,08
9	36,25	0,383	0,986	1,19
10	30,16	0,498	0,981	1,09
11	28,19	0,394	0,983	0,96
12	30,08	0,541	0,955	1,00
13	29,5	0,423	0,966	0,88
14	29,26	0,597	0,972	0,81
15	32,63	0,463	0,980	0,76

Найбільш ефективно для підвищення міцності на вигин вплинула домішка 2,5 % окису цинку, введена до складу № 4. Для нього межа міцності на вигин дорівнює 36,94 МПа за $k_{одн.} = 0,964$, що на 16 % більше показника міцності для основного складу № 1. Так само міцність до 35,92–35,43 МПа підвищили домішки в складах № 7 і 8. Дещо нижче виявилася міцність зразків для складів № 5 і 6, для них межа міцності дорівнює 34,9 і 34,6 МПа відповідно, за коефіцієнту однорідності 0,956 і 0,950.

Експерименти показали, для інших складів межа міцності (28,19 до 32,63 МПа) і коефіцієнт однорідності (0,955–0,986) коливався незначно. Ці значення вище міцності основного складу акрилового клею, поданого в таблиці під № 1.

4.3.1.4 Міцність зразків на зріз

Результати випробувань зразків акрилових клеїв досліджуваних складів на зріз подані в таблиці 4.6. Аналіз цих результатів показав такі результати. Міцність на зріз акрилового клею складів № 1-3, наповнених кварцовим піском, зменшувалася зі збільшенням його крупності. Для складу № 1 вона склала 29,49 МПа ($k_{одн.} = 0,968$), для № 2 – 27,76 МПа ($k_{одн.} = 0,963$) і для № 3 знизилася до 25,69 ($k_{одн.} = 0,969$).

Введення окису цинку в складі № 4 і меленої слюди з гліциділметакрилатом у складі № 5 істотно підвищило його міцність на зріз до 32,93 МПа ($k_{одн.} = 0,944$) і 37,1 МПа ($k_{одн.} = 0,967$) відповідно. Так само в 1,23 рази до 35,2 МПа підвищилася межа міцності на зріз, за $k_{одн.} = 0,968$.

Для складу № 6 із домішками метакрилового ангідриду, сополімеру КОРС з ангідридами кислот і наповнювачем параксилольною фракцією 23,5 %. Домішки, введені в інші склади, незначно вплинули на міцність зразків під час випробувань на зріз, межа міцності коливалася від 34,26 МПа до 35,8 МПа.

Експерименти показують, що введення модифікувальних домішок підвищує міцність на стиск акрилового клею від 90,76 до 98,1 МПа, що на 36 % більше порівняно з основним складом № 1, у якому міститься перекис бензоїлу, диметиланілін і кварцовий пісок фракції 0,14 мм. При розтягуванні міцність збільшилася до 28,4–38,9 МПа, найбільш ефективні домішки стирольно-інденової смоли, полівінілбутираля і піску з електропічного силікомарганцю як наповнювача.

Міцність зразків акрилового клею на вигин у разі введення домішок коливалася від 31,3 МПа до 44,95 МПа, тут значно вплинула домішка окису цинку. У 1,23 рази збільшують міцність на зріз домішки меленої слюди з гліцидилметакрилатом до складу акрилового клею, тим самим підвищуючи межу міцності до 35,1–37,1 МПа.

Таблиця 4.6 – Когеzійна міцність акрилового клею різних складів при зрізі

Межа міцності при зрізі, МПа				
№ складу	Межа міцності	Стандартне відхилення	Коефіцієнт однорідності	Коефіцієнт варіації
1	29,49	0,295	0,968	1,07
2	27,76	0,279	0,963	1,24
3	24,69	0,181	0,969	1,04
4	32,93	0,42	0,944	1,88
5	37,1	0,365	0,967	1,09
6	36,52	0,304	0,963	1,05
7	34,7	0,289	0,954	1,26
8	35,8	0,298	0,906	1,03
9	34,62	0,216	0,974	1,03
10	35,1	0,439	0,962	1,51
11	34,9	0,218	0,972	1,15
12	35,8	0,179	0,906	1,12
13	34,26	0,214	0,912	1,19
14	36,3	0,182	0,908	1,07
15	35,72	0,223	0,974	1,12

Аналіз результатів досліджень когезійної міцності різних складів акрилового клею показав, що найбільш високі характеристики міцності мають клеї складів: № 4, що містить наповнювач кварцовий пісок з модулем крупності 0,14 і домішку окису цинку, № 5 із домішкою меленої слюди і гліцидилметакрилату, № 6 із наповнювачем із параксилольної фракції, метакриловим ангідридом і сополімером КОРС, а також склад № 15 із вмістом стирольно-інденової смоли, домішкою диетіленгліколь-диметакрилата і наповнювачем з піску електропічного з ілікомарганця.

4.3.2 Деформаційні властивості

Випробування на стиск і розтяг зразків акрилового клею досліджуваних складів за швидкості навантаження 0,6 МПа/с (рис. 4.20) показали, що деформації мають лінійний характер до напружень, що дорівнюють 80–86 % від руйнівних. Під час навантаження зразків акрилового клею до величин, що дорівнюють 0,8 від межі міцності, відбувалася їхня редуформація за вказаними графіками і незалежно від швидкості навантаження. Вочевидь, ці деформації є пружними.

Проведені експерименти із визначення деформативності акрилових клеїв різного складу та їхнє оброблення методом математичної статистики [111] дозволили отримати емпіричні вирази залежності деформацій ε від напруг σ . Зокрема, для складу № 1 вони мають вигляд:

– при стиску

$$\varepsilon = -2,46 + 7,41\sigma - 1,12\sigma^2. \quad (4.19)$$

Коефіцієнт кореляції $R = 0,997$.

– при розтягу для поздовжніх деформацій

$$\varepsilon = -1,13 + 1,95\sigma + 1,1\sigma^2. \quad (4.20)$$

Коефіцієнт кореляції $R = 0,985$.

– при розтягу для поздовжніх деформацій

$$\varepsilon = -1,42 + 7,91\sigma - 2,86\sigma^2. \quad (4.21)$$

Коефіцієнт кореляції $R = 0,854$.

Для складу № 2:

– при стиску

$$\varepsilon = -1,49 + 5,84\sigma + 65,35\sigma^2. \quad (4.22)$$

Коефіцієнт кореляції $R = 0,989$.

– при розтягу для поздовжніх деформацій

$$\varepsilon = 1,24 + 1,69\sigma + 1,03\sigma^2. \quad (4.23)$$

Коефіцієнт кореляції $R = 0,978$.

Для складу № 3:

– при стиску

$$\varepsilon = -1,64 + 4,91\sigma + 6,35\sigma^2. \quad (4.24)$$

Коефіцієнт кореляції $R = 0,921$.

– при розтягу для поздовжніх деформацій

$$\varepsilon = 2,81 + 1,36\sigma + 1,03\sigma^2. \quad (4.25)$$

Коефіцієнт кореляції $R = 0,952$.

Склад № 4:

– при стиску

$$\varepsilon = -1,12 + 7,34\sigma - 5,74\sigma^2. \quad (4.26)$$

Коефіцієнт кореляції $R = 0,992$.

– при розтягу для поздовжніх деформацій

$$\varepsilon = -7 + 2,49\sigma + 2,17\sigma^2. \quad (4.27)$$

Коефіцієнт кореляції $R = 0,987$.

Склад № 5:

– при стиску

$$\varepsilon = -1,74 + 7,42\sigma - 8,82\sigma^2. \quad (4.28)$$

Коефіцієнт кореляції $R = 0,998$;

– при розтягу для поздовжніх деформацій

$$\varepsilon = -3,19 + 2,33\sigma - 7\sigma^2. \quad (4.29)$$

Коефіцієнт кореляції $R = 0,985$.

Після отримання залежностей 4.19–4.29 побудовані графіки повздовжніх деформацій (рис. 4.20) під час досліджень зразків клеїв на стиск і розтяг.

Для зразка клею складу № 1, для прикладу, під час випробування на розтяг, графіки (рис. 4.21) розвитку деформації поздовжніх та поперечних визначаються за виразом

$$\varepsilon = -1,42 + 7,91\sigma - 2,86\sigma^2. \quad (4.30)$$

Коефіцієнт кореляції $R = 0,854$.

Для оцінки точності та надійності результатів статистичної обробки результативної показані довірчі інтервали. Порівняння величин, обчислених за виразами (4.20) і (4.30) з отриманими в результаті випробувань даними,

показує, що вони не виходять за межі довірчої смуги.

Аналіз результатів випробувань показав такі результати. Під час випробування зразків клею на стиск напруги $\sigma > 0,75R_{np}$, аналогічно з епоксидними композиціям також характерно розвиток поздовжніх деформацій, які показані на рисунку 4.20, а. Це є наслідком порушення цілісності матеріалу, про що свідчить величина коефіцієнта збільшення поперечної деформації, підрахованого по приросту $\nu > 0,5$.

Залежності (4.20) і (4.30) дійсні до рівня напружень $\sigma > 0,95R_{np}$. Помітне відхилення дослідних даних деформацій пов'язано з седиментацією в композиції у разі введення мінерального наповнювача. Якщо таке явище мало позначається на кубиковій міцності, то на величини поздовжніх і поперечних деформацій воно впливає суттєво, оскільки деформації акрилової пластмаси без наповнювача в 2–3 рази більше наповненої.

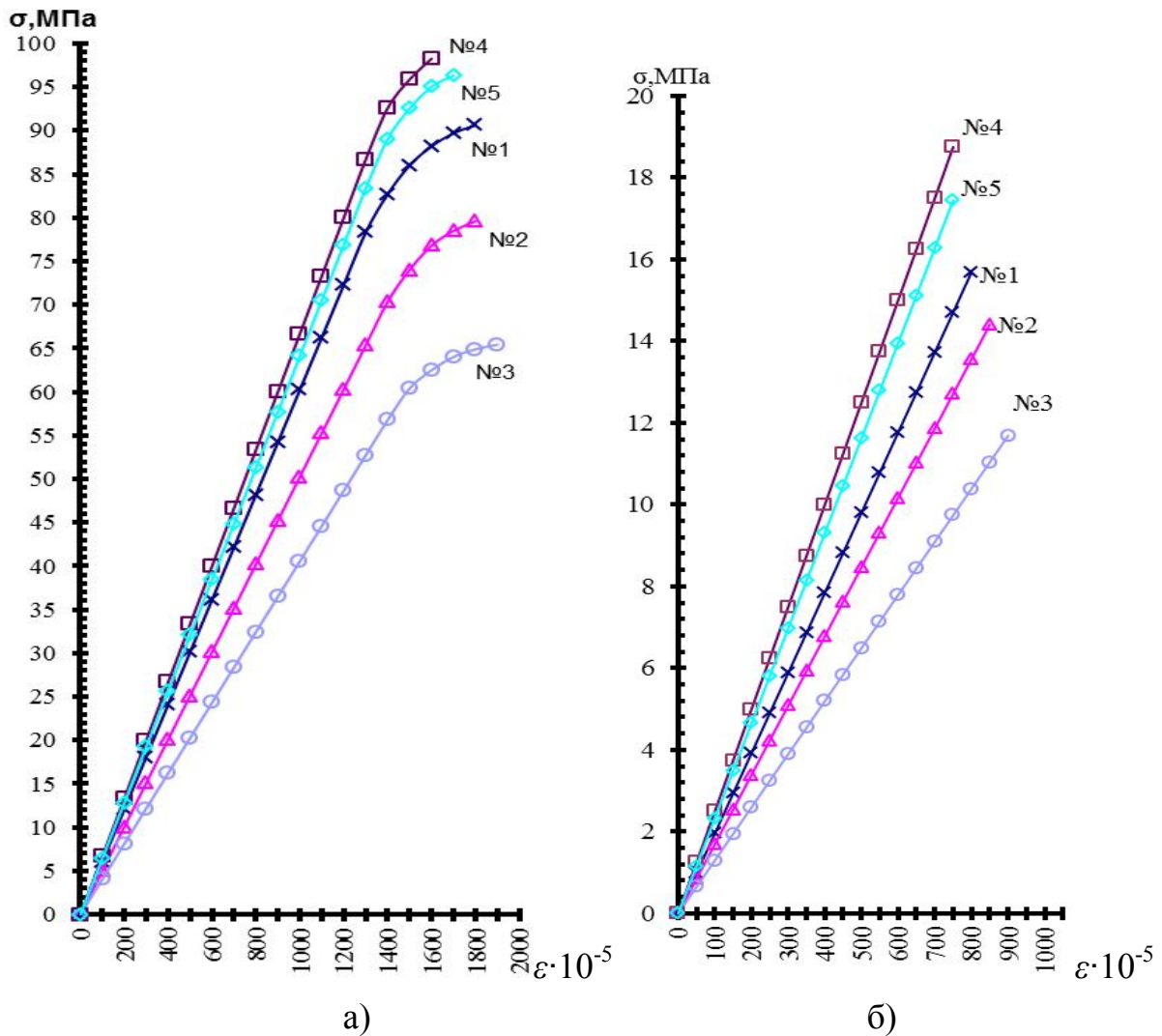


Рисунок 4.20 – Графіки розвитку поздовжніх деформацій у зразках акрилового клею за: а – стиску; б – розтягу

Аналіз кривих розвитку поздовжніх деформацій (рис. 4.20) показав, що деформації знижуються зі зменшенням кількості мінерального наповнювача і полімеру, оскільки збільшення кількості контактів полімерної матриці з наповнювачем закономірно спричиняє зміцнення структури наповненого полімеру і зниження його внутрішньої деформативності.

Одночасно з випробуваннями на міцність зразків акрилового клею були визначені їх модулі пружності, значення яких подані в таблиці 4.7.

Аналіз таблиці 4.7 свідчить про те, що модуль пружності змінювався в залежності від складу клею. Зокрема, зі збільшенням крупності піску модуль пружності підвищується: для основного складу № 1 модуль пружності E_k дорівнює $5,16 \times 10^{-3}$ МПа, для складу № 2 – $E_k = 7,6 \times 10^{-3}$, № 3 – $E_k = 9,8 \times 10^{-3}$. Відомо, що збільшення розміру частинок наповнювача спричиняє зазвичай збільшення товщини полімерних прошарків між ними і, отже, до зменшення частки полімеру в граничних шарах [68], що повинно призводити до відносного зниження модуля пружності. Однак, у цьому випадку, потрібно враховувати поняття про «критичний розмір» активного наповнювача, що в разі використання його дрібнозернистих фракцій викликає певну дефектність і щільність упаковки полімеру в граничних шарах. Участь останніх у процесі деформації може давати відгук як у підвищенні, так і в зниженні пружних характеристик матеріалу.

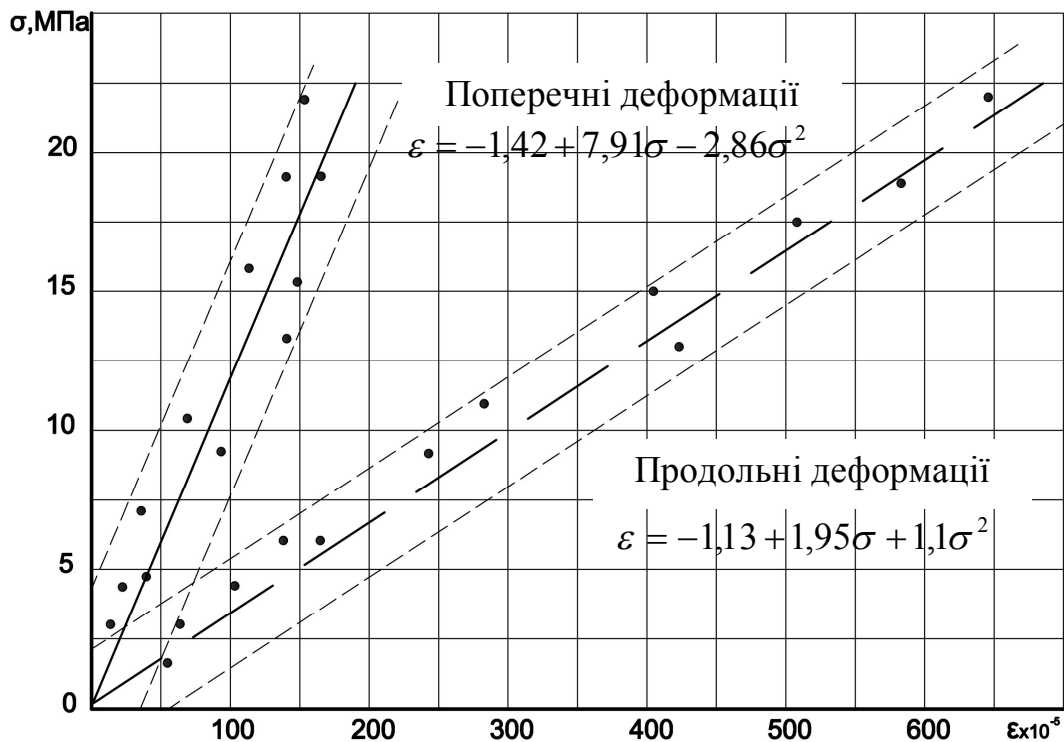


Рисунок 4.21 – Графік поздовжніх і поперечних деформацій при розтягуванні для складу № 1

Таблиця 4.7 – Значення модуля пружності для складів, які досліджуються

№ складу	Модуль пружності, МПа	7	$5,27 \times 10^{-3}$
		8	$5,46 \times 10^{-3}$
		9	$5,26 \times 10^{-3}$
1	$5,16 \times 10^{-3}$	10	$5,42 \times 10^{-3}$
2	$7,6 \times 10^{-3}$	11	$6,05 \times 10^{-3}$
3	$9,8 \times 10^{-3}$	12	$5,26 \times 10^{-3}$
4	$5,24 \times 10^{-3}$	13	$5,34 \times 10^{-3}$
5	$5,26 \times 10^{-3}$	14	$5,3 \times 10^{-3}$
6	$5,23 \times 10^{-3}$	15	$5,87 \times 10^{-3}$

Використання домішок в акриловому клеї призводить до зниження E_k , для інших складів модуль пружності коливається незначно в межах від $5,24 \times 10^{-3}$ до $6,05 \times 10^{-3}$ МПа.

4.3.3 Характер руйнування зразків акрилового клею

Аналіз фізико-механічних властивостей акрилових клеїв з урахуванням виду впливу зусиль на них у з'єднаннях будівельних конструкцій та елементів дозволяє отримати уявлення про працездатність клейового з'єднання. До таких зусиль належить: стиснення, розтягнення і зріз.

Руйнування акрилового клею як твердого тіла містить три стадії – ініціювання тріщини, її повільне стабільне зростання до критичних розмірів і, нарешті, її швидке нестабільне поширення. Мікродфекти структури в обсязі самого матеріалу вже присутні, тому, ймовірно, їхня міцність визначається напругою, необхідною для поширення вже існуючих дефектів (рис. 4.22), що спостерігається на зразках акрилового клею, підданих фізико-механічним випробуванням (рис. 4.24).

У початковому стані 1 в зразку є початкові дефекти тієї ж природи, що і мікропошкодження. Після прикладання навантаження відбувається або крихке руйнування зразка (стан 2), або йде процес накопичення мікропошкодження (стан 3). В останньому випадку можливі три варіанти. По-перше, процес накопичення може завершитися внаслідок того, що щільність мікропошкодження досягає деякого критичного значення, за якого відбувається руйнування зразка шляхом втрати цілісності (стан 4).

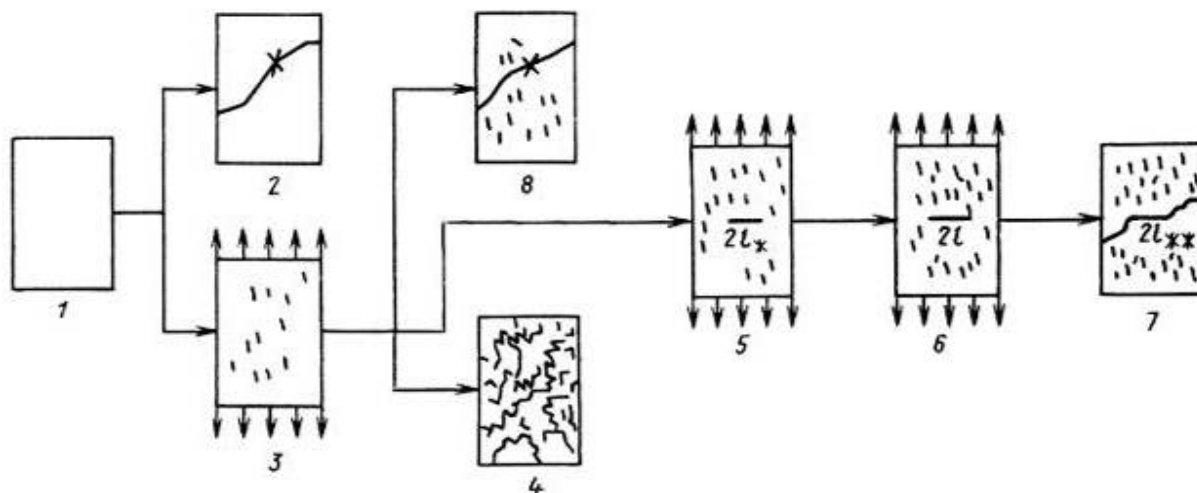


Рисунок 4.22 – Схеми етапів руйнування клейового композиційного матеріалу:

1 – початковий стан; 2 – крихке руйнування; 3 – накопичення мікропошкоджень; 4 – руйнування в наслідок втрати цілісності; 5 – утворення макроскопічної тріщини; 6 – зростання макроскопічної тріщини; 7 – фінальне руйнування в результаті зростання макроскопічної тріщини; 8 – крихке руйнування як результат накопичення мікропошкодження

По-друге, в оточенні одного або декількох зруйнованих елементів структури можуть утворитися поєднання дефектів, які стануть зародками мікроскопічних тріщин. Цьому відповідає стан 5, де характерний розмір зародкової тріщини позначений l^* . Далі відбувається поступове зростання тріщини (стан 6), поки її розмір не досягне критичного значення l^{**} (стан 7). По-третє, можливо крихке руйнування 8 як завершення процесу накопичення мікропошкодження [119].

У загальному вигляді існує три можливих типи дефектів – дефекти, властиві структурі матриці, частинки наповнювача і відстань між частинками. Якщо частинки наповнювача за розмірами перевершують структурні дефекти матриці, і, особливо, якщо частинки мають нерегулярну форму, то вони можуть стати найбільш небезпечними дефектами наповнених композицій.

З одного боку, частка наповнювача сприймає на себе зовнішні напруги, з іншого – вона є концентратором напружень у матеріалі. Розрахувати залежність міцності дисперсно-наповнених полімерів від змісту і природи наповнювача практично не вдається [11].

Таким чином, різні включення в матриці, що відрізняються від неї (частки наповнювача, пори, тріщини), є концентраторами напруги [136]. У разі прикладення навантаження на бездефектний клейовий матеріал

поширення зусиль проходить по умовно безперервних силових лініях (рис. 4.23). Тому в матеріалі, що має включення, наприклад порожнечі, силові лінії не можуть бути безперервними, внаслідок чого накопичуються на краю дефекту і їх інтенсивність зростає [106].

Як показують експериментальні дані, дисперсний наповнювач в акриловій матриці знижує руйнівну напругу при розтягу, вигині, збільшує межу плинності при стисненні та зсуві й підвищує модуль пружності. Крім того, дисперсний наповнювач, що вводиться в термопластичне акрилове сполучне, знижує вартість клею, підвищує жорсткість, міцність при стисненні і покращує технологічність при переробці.

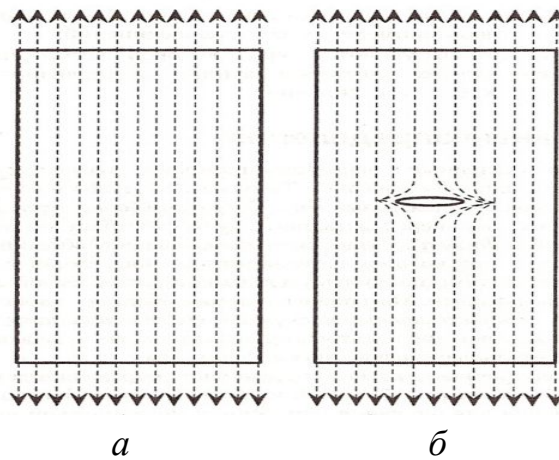


Рисунок 4.23 – Схематичне зображення силових ліній:

а – у монолітному зразку; б – зразку з еліптичною порожниною

Руйнування зразків при стисканні, розтягненні, вигині й зсуві мали характер крихкого руйнування (рис. 4.24). Отже, міцність всієї системи визначає адгезія між наповнювачем і полімерною матрицею, а так само когезійна міцність найбільш слабкого компонента клейової композиції [137]. При розтягу полімерна матриця деформується з руйнуванням адгезійних зв'язків із наповнювачем. Про руйнування зв'язку свідчить побіління клейового матеріалу. Це пов'язано з тим, що за певної напруги матриця відділяється від поверхні наповнювача з утворенням дрібних пор і пустот, які розсіюють світло внаслідок відмінності в коефіцієнтах заломлення.

За зсувних деформацій, якщо міцність зчеплення фаз перевершує когезійну міцність полімерної матриці, спостерігається деякий стиск останньої, що і призводить до зниження пластичності та підвищення руйнівного напруження. Низька адгезійна міцність, навпаки, спричиняє легкий відрив матриці від частинок, і утворення порожнин починається за малих навантажень. Під дією нормально стискаючого навантаження руйнування клейового матеріалу відбувається під впливом розтягувальних

напружень, що виникають у зразку при стисненні, так само як і в бетонних зразках. Це підтверджується (рис. 4.24, а) характером руйнування зразка акрилового клею при стисканні в звичайних умовах, коли тертя між плитами преса і поверхнею зразка досягає значної величини.

Площини зразка, прилеглі до плит преса, зберігають свою форму не руйнуючись, тоді як у міру віддалення від плит преса площина руйнування все більш поглиблюється в зразок. Це відповідає характеру розподілу напруг в стислому зразку. Сили тертя в цьому випадку виконують роль обойми, перешкоджаючи розтягуванню зразка, і чим ближче його перетин плит, тим більшою мірою проявляється дію цієї обойми.

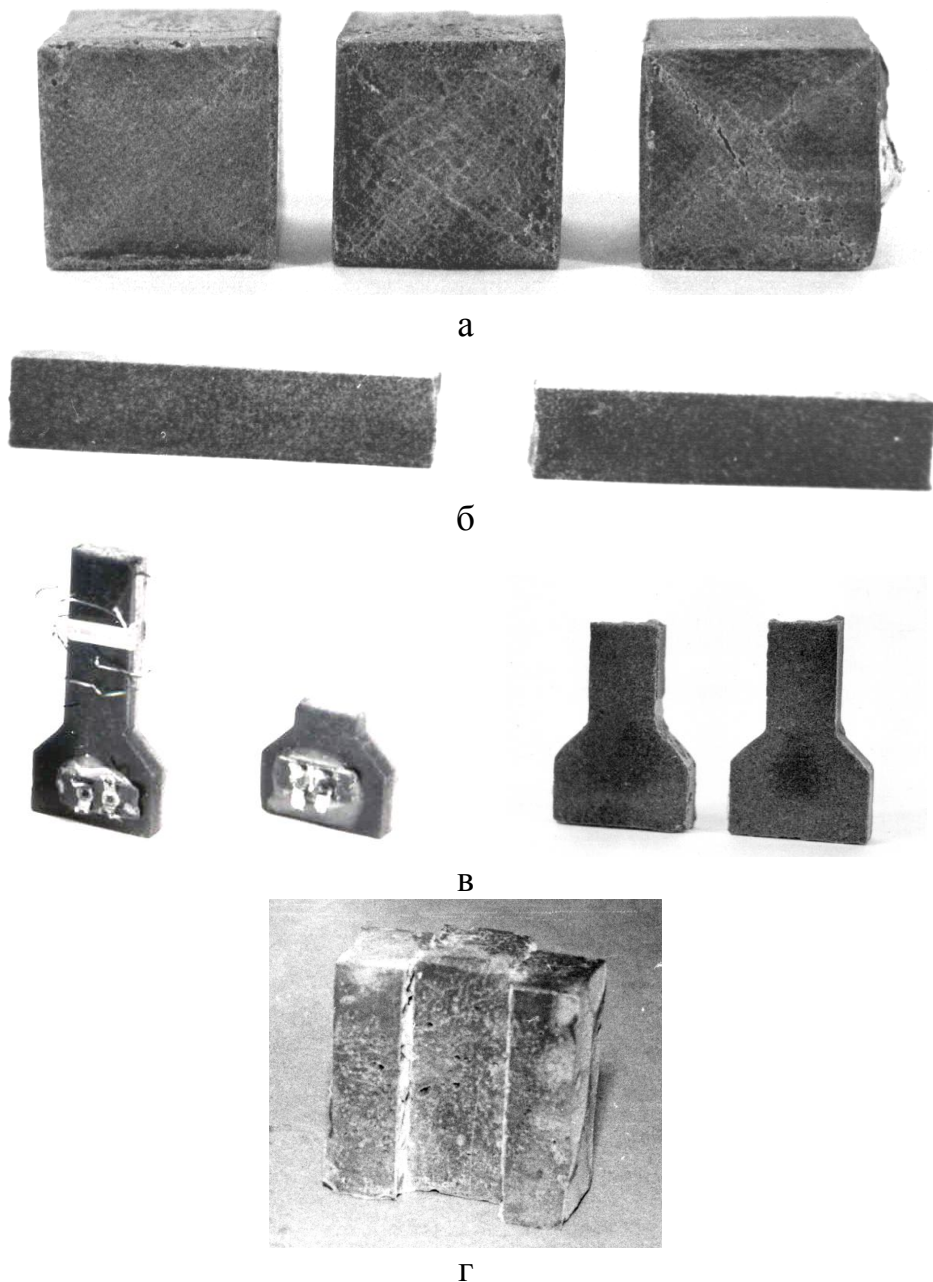


Рисунок 4.24 – Характер руйнування зразків акрилових клеїв за:
а – стиску; б – вигині; в – розтягу; г – зсуві

У наповненій композиції або шлях тріщини викривлений (рис. 4.25, а), або тріщина проходить через частку з більшою енергією поверхні руйнування (рис. 4.25, б), в обох випадках зростає, а отже, і міцність. Поширення тріщини може призупинитися або припинитися при зустрічі з лінійною шаром полімеру на поверхні частинки. Цьому можуть бути дві причини. По-перше, активний наповнювач має високу адсорбційну здатність, що спричиняє фіксацію на поверхні частинки частини сегментів молекулярного клубка, деформацію його й орієнтацію нефіксованих сегментів у напрямку від частки в об'єм полімеру. Виникає упорядкований частково орієнтований граничний шар, де релаксує перенапруга в вершині тріщини, і її зростання припиняється. Друга причина полягає в тому, що якщо взаємодія полімеру з поверхнею наповнювача мала, міжфазний шар ослаблений, і при зустрічі тріщини з таким шаром перенапруги в вершині тріщини швидко релаксує завдяки полегшеній деформації полімеру в міжфазному шарі або навіть шляхом відшарування полімеру (рис. 4.26) від поверхні частинки.

Руйнування клейового матеріалу відбувається по полімерній матриці або через контактну поверхню матриці та наповнювача. У зонах концентрації напружень утворюються мікротріщини і порожнини. Тому когезія акрилових клеїв залежить від адгезії на межі поділу фаз між наповнювачем і сполучною і когезійній міцності найбільш слабкого компонента системи.

Крім того, наявність ослабленого міжфазного шару забезпечує не тільки релаксацію перенапруг у вершині тріщини, але і релаксацію внутрішніх (залишкових) напружень, зокрема термозбіжних.

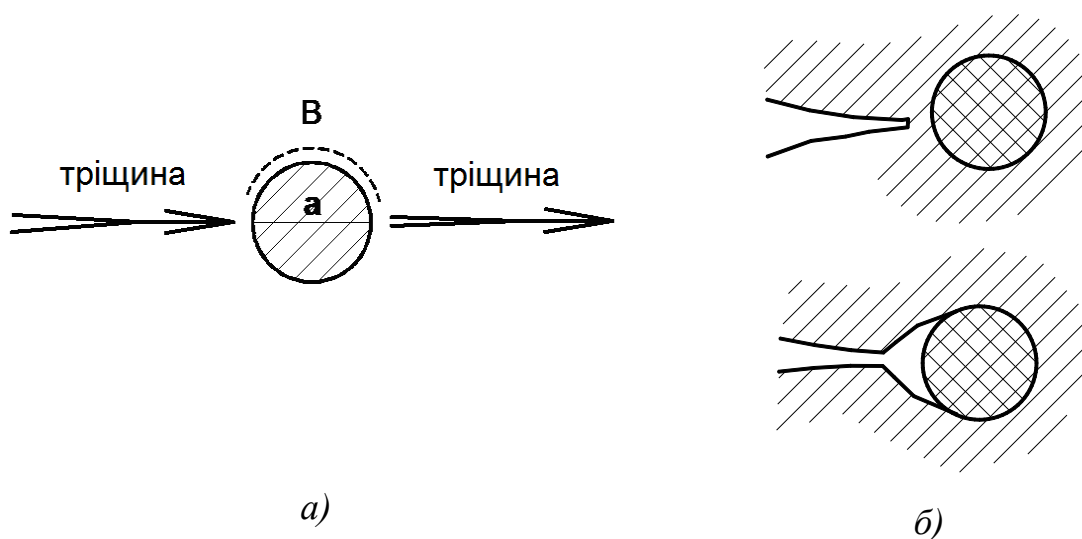


Рисунок 4.25 – Схема розподілу тріщини в середовищі з наповнювачем: а – велика міцність у міжфазному шарі (тріщина або огинає частку, або руйнує її); б – мала міцність зв'язку в МФС (тріщина припиняє зростання через відшарування матриці від частки)

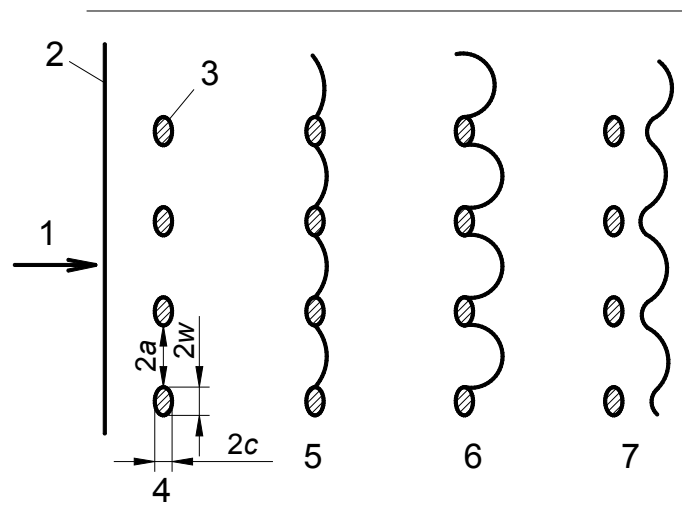


Рисунок 4.26 – Схема послідовних стадій взаємодії тріщини з рядом дисперсних частинок: 1 – напрямок руху тріщини; 2 – фронт тріщини; 3 – дисперсні частинки; 4 – наближення фронту тріщини до частинок; 5 – затримка фронту тріщини на частинках; 6 – прогин; 7 – з'єднання вигнутих ділянок і відрив фронту тріщини

Отже, за встановленим комплексом фізико-механічних властивостей наповнені системи значно перевершують гомополімери. Однак з огляду на гетерогенності структури та наявності різноманітних за структурою компонентів наповнені матеріали можуть мати і велику дефектність, яка впливає на розкид і нестабільність фізичних, механічних та інших експлуатаційних властивостей. Тому при розгляді й описі основних експлуатаційних характеристик отриманих матеріалів варто звертати увагу на його дефектність з позицій: дефектність полімерної матриці, дефектності наповнювача і, що особливо важливо, дефектності в граничних областях сполучна – частинки наповнювача, яка тісно пов'язана з технологічними факторами [138].

4.4 Тривала міцність та деформативність акрилових клеїв

4.4.1 Характер розвитку деформацій у зразках за довгодієвих навантаженнях

Під час експлуатації анкерних з'єднань акрилові клеї здебільшого відчувають дію постійних довгодієвих навантажень. Водночас у процесі навантаження збільшується від нуля до кінцевого постійного значення.

За постійного довгодієвого навантаження в процесі його застосування виникає миттєва в'язка деформація [139].

Розглянемо загальні теоретичні уявлення про поведження полімерного матеріалу до тривалої дії статичного навантаження.

За тривалої дії постійних навантажень напруги можуть бути нижче, дорівнює або вищі межі тривалого опору.

Якщо однакова за величиною напруга σ нижче межі тривалого опору $\sigma_{ПДС}$, крива деформацій у часі розбивається на дві ділянки: 1) ділянка утворення миттєвих деформацій і 2) ділянка утворення в'язких деформацій, які розвиваються у часі (рис. 4.27).

В'язка деформація, яка розвивається в процесі прикладання навантаження на першій ділянці, мала порівняно з миттєвою і нею практично можна знехтувати.

Після закінчення процесу навантаження, коли досягнуто значення постійного довгодієвого навантаження і утворилася миттєва деформація, триває розвиток у часі тільки вузької деформації. В'язка деформація спочатку розвивається в часі з великою швидкістю, що мало відрізняється досить від швидкості утворення і розвитку миттєвої деформації. Надалі швидкість її зростання поступово зменшується до мінімального значення, яке відповідає інтервалу часу розвитку повних пружних деформацій.

За необмежено великого часу дії навантаження в'язка деформація прагне до постійного значення, відповідного заданій нарузі (асимптота кривої розвитку деформації), а швидкість її розвитку в часі, зменшуючись, прагне до нуля.

У цьому випадку розвиток у часі повної пружної деформації, що становить суму миттєвої і в'язкої, не приводить матеріал до руйнування.

В'язка деформація, а отже, і повна деформація, як показує досвід, розвивається в часі за нелінійним законом [140].

Згідно з дослідними даними, миттєва деформація збільшується за лінійним законом зі зростанням навантаження. В'язкі деформації, які розвиваються за нелінійним законом у часі, для кожного інтервалу часу пропорційні величині прикладеного навантаження [141].

Як показали експерименти, у разі, якщо постійна за величиною напруга σ вище межі тривалого опору $\sigma_{ПДС}$, то виникають деформації, які розвиваються протягом обмеженого інтервалу часу і призводять наприкінці

цього інтервалу до руйнування матеріалу. Крива деформації в зазначеному випадку розбивається на чотири ділянки в часі (рис. 4.27).

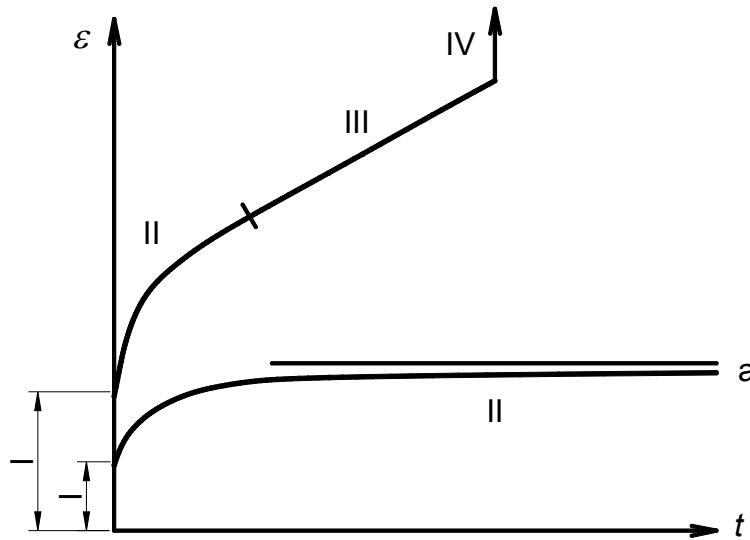


Рисунок 4.27 – Криві розвитку деформацій полімерного матеріалу в часі:
a – при напрузі $\sigma < \sigma_{\text{ПДС}}$; *б* – при напрузі $\sigma > \sigma_{\text{ПДС}}$

На I ділянці виникає миттєва деформація, на II – в'язка деформація, розвиток якої в часі починається зі швидкістю, яка дорівнює швидкості зростання миттєвої деформації на I ділянці, і триває з поступово зменшувальною швидкістю.

Зростання в'язкої деформації відбувається протягом обмеженого інтервалу часу, після закінчення якого припиняється розвиток цієї деформації за збереження величини досягнутого значення і розпочинається утворення й розвиток пластичної деформації в часі.

Зазначений інтервал часу розвитку повних пружних деформацій, як суми миттєвої і в'язкої, є інтервалом часу розвитку повних пружних деформацій. Наприкінці цього інтервалу часу в'язка, а отже, і повна пружна деформація досягають граничного значення. Швидкість зростання повної пружної деформації наприкінці цього інтервалу часу досягає також граничного мінімального значення, яке не дорівнює нулю і відповідає величині діючої напруги.

За будь-якої заданій напрузі вище межі тривалого опору після закінчення інтервалу часу розвитку пружних деформацій припиняється їх подальше зростання і розпочинається утворення пластичних деформацій. Чим більша діюча напруга, тим більша гранична пружна деформація, тим

більша гранична швидкість зростання пружних деформацій і тим менше інтервал часу розвитку пружних деформацій, і навпаки.

Наприкінці інтервалу часу розвитку пружних деформацій подальше зростання повних пружних деформацій припиняється, і в матеріалі розпочинається утворення місцевих пластичних деформацій за збереження постійної величини досягнутого значення повної пружної деформації.

У цьому випадку постійно діюча напруга є не чим іншим, як межею пружності за цього інтервалу часу розвитку повних пружних деформацій.

Пластична деформація зростає пропорційно часу зі швидкістю, яка дорівнює швидкості розвитку граничної пружної деформації (III ділянку кривої розвитку деформацій у часі).

Наприкінці III ділянки опірність матеріалу вичерпується, і на IV ділянці спостерігається лавиноподібний процес руйнування матеріалу, який закінчується повним відділенням частин матеріалу один від одного.

Оскільки на IV ділянці переважно наявна зміна довжини зразка за шляхом роз'єднання його частин, а не деформація зразка узагалі, то в теорії опірності і деформативності пружно-в'язко-пластичних матеріалів їм зазвичай нехтують.

Таким чином, межа пружності та межа міцності матеріалу змінюються в часі від границі меж міцності (максимальне значення) до межі тривалого опору (мінімальне значення). Деформативні та властивості міцності наповнених матеріалів за тривалого статичного навантаження визначаються реологічними властивостями полімерного сполучного, а в разі присутності дрібнодисперсного наповнювача, його змістом і розподілом та повинні залежати від виду напруженого стану і температури [142].

4.4.2 Аналіз результатів експериментів на тривалу міцність акрилових клеювих систем

Показано, що межа пружності та межа міцності матеріалу змінюються в часі від кордону меж міцності (максимальне значення) до межі тривалого опору (мінімальне значення).

У зв'язку з зазначеним були проведені експерименти із визначення розвитку деформацій у зразках акрилового клею, коли постійно діюче тривале навантаження не змінювалася в часі й ставало постійним. Величини цих навантажень становили 0,2; 0,3; 0,42; 0,68 і 0,85 від руйнівних. Діаграми розвитку таких деформацій подані на рисунку 4.28.

Аналіз цих діаграм показав, що якщо однакова за величиною напруга нижче межі тривалого опору, крива деформацій у часі розбивається на дві ділянки: 1) ділянка утворення миттєвих деформацій і 2) ділянка утворення в'язких деформацій, які розвиваються у часі.

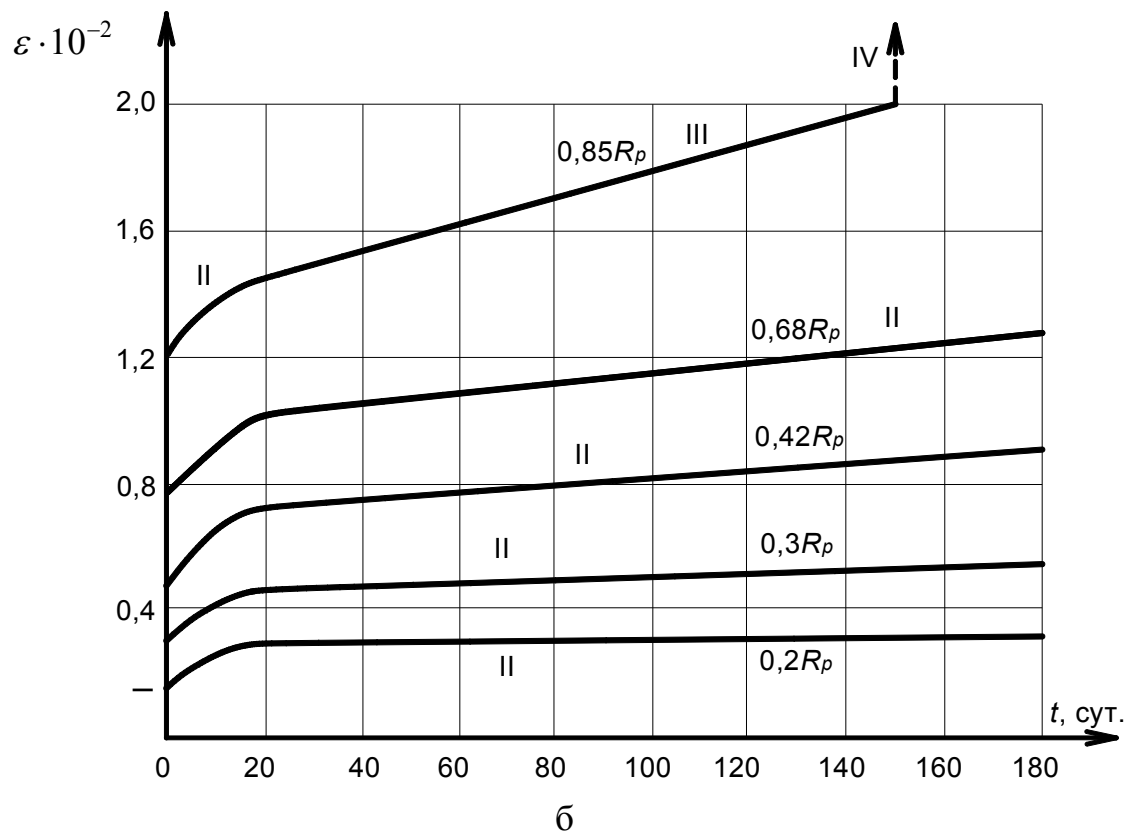
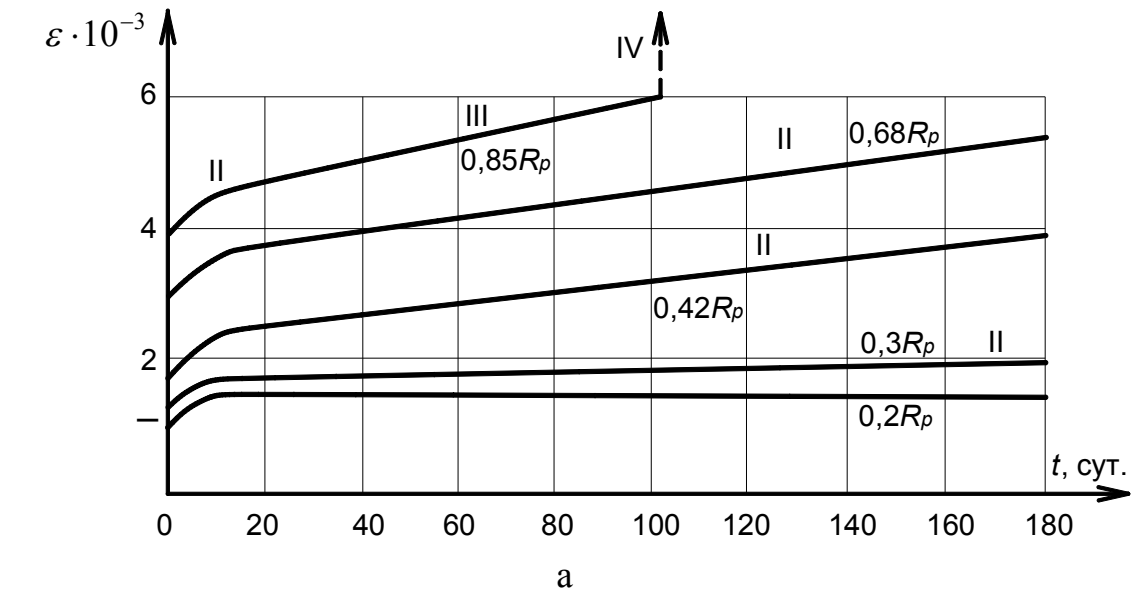


Рисунок 4.28 – Діаграми повзучості акрилового при розтягу (а) і стиску (б)

В'язка деформація, що розвивається в процесі прикладання навантаження на першій ділянці, мала порівняно з миттєвою і нею практично можна знехтувати.

Після закінчення процесу навантаження, коли досягнуто значення постійного тривало діючого навантаження і утворилася миттєва деформація, триває розвиток у часі тільки вузької деформації. В'язка деформація спочатку розвивається в часі з великою швидкістю, що мало відрізняється досить від швидкості утворення і розвитку миттєвої деформації. Надалі швидкість її зростання поступово зменшується до мінімального значення, яке відповідає інтервалу часу розвитку повних пружних деформацій.

За необмежено великого часу дії навантаження в'язка деформація прагне до постійного значення, відповідного заданій напрузі (асимптота кривої розвитку деформацій), а швидкість її розвитку в часі, зменшуючись, прагне до нуля.

У цьому випадку розвиток у часі повної пружної деформації, що становить суму миттєвої і в'язкої, не спричиняє руйнування матеріалу.

Якщо ж постійна за величиною напруга вища межі тривалого опору, то виникають деформації, що розвиваються протягом обмеженого інтервалу часу і призводять наприкінці цього інтервалу до руйнування акрилового клею. Крива деформації в зазначеному випадку розбивається на чотири ділянки в часі (рис. 4.28).

На I ділянці виникає миттєва деформація, на II – в'язка деформація, розвиток якої в часі починається зі швидкістю, що дорівнює швидкості зростання миттєвої деформації на I ділянці, і триває з поступово зменшувальною швидкістю.

Зростання в'язкої деформації відбувається протягом обмеженого інтервалу часу, після закінчення якого припиняється розвиток цієї деформації за збереження величини досягнутого значення і розпочинається утворення і розвиток пластичної деформації в часі.

Інтервал часу розвитку повних пружних деформацій, як суми миттєвої та в'язкої, є інтервалом часу розвитку повних пружних деформацій. Наприкінці цього інтервалу часу в'язка, а отже, і повна пружна деформація досягають граничного значення. Швидкість зростання повної пружної деформації наприкінці цього інтервалу часу досягає також граничного мінімального значення, яке не дорівнює нулю і відповідає величині діючої напруги.

За прийнятої напруги, яка виявилася вище межі тривалого опору, після закінчення інтервалу часу розвитку пружних деформацій припиняється їх подальше зростання і починається утворення пластичних деформацій.

Наприкінці інтервалу часу розвитку пружних деформацій подальше зростання повних пружних деформацій припиняється, і в клеї розпочинається утворення місцевих пластичних деформацій за збереження постійної величини досягнутого значення повної пружної деформації.

У цьому випадку постійно діюча напруга є не чим іншим, як межею пружності за цього інтервалу часу розвитку повних пружних деформацій.

Пластична деформація зростає пропорційно часу зі швидкістю, що дорівнює швидкості розвитку граничної пружної деформації (III ділянку кривої розвитку деформацій у часі).

Наприкінці III ділянки опірність матеріалу вичерпується, і на IV ділянці спостерігається лавиноподібний процес руйнування матеріалу, який закінчується руйнуванням зразків.

Оскільки на IV ділянці переважно наявна зміна граничної довжини зразків, а не деформація зразків загалом, це не враховується під час визначення опірності та деформативності клейових анкерів.

Аналіз отриманих результатів говорить також про те, що межа тривалого опору, як і тривала міцність складають близько 85 % від руйнівного зусилля. Як видно з діаграм (рис. 4.28), незалежно від величини довготривалих навантажень деформації повзучості мали лінійний характер. Тому, з допустимою для інженерних задач точністю відповідно до лінійної теорією повзучості напружено-деформований стан з'єднань будівельних елементів (бетон з бетоном, анкерні та ін.) може бути описано залежностями теорії пружності не тільки за короткочасному, але і тривало діючому навантаженні.

У загальному вигляді тривала міцність при розтягу (або довговічність – час до руйнування при заданій нарузі) акрилових систем досить добре описується відомим рівнянням Журкова для залежності довговічності від прикладеної напруги і температури [143]. Руйнування клейових з'єднань під навантаженням відбувається в результаті виникнення тріщин та інших дефектів – накопичення пошкоджень. Загальна тенденція зводиться до головної засади – чим більша напруга, тим менше довговічність клейового з'єднання. Поводження клейових з'єднань під навантаженням залежить від їх конфігурації: найбільш чутливою до руйнування є конструкція зі складною

конфігурацією клейового шва, що визначається не тільки його геометрією, але і товщиною клейового шару.

Разом із тим у разі визначення напруженого деформованого стану за тривалого навантаження з'єднань будівельних елементів на акрилових клеях зміна їхньої деформативності має бути враховано, що змінюються в часі модулем його пружності.

4.5 Втомна міцність акрилових клеїв

У зв'язку з тим, що значна кількість клейових з'єднань будівельних конструкцій сприймають динамічні навантаження, авторами були проведені експерименти із визначення втомної міцності акрилових клеїв [144].

Експерименти проводилися за впливу стискальних зусиль на зразки акрилових клеїв, які виготовлялися розміром 40 мм × 40 мм × 160 мм. Міцність акрилових клеїв при стисненні склала 98,6 МПа.

Як показали численні дослідження міцності та напружено-деформованого стану з'єднання елементів будівельних конструкцій на акрилових клеях у момент руйнування цих сполук напруги в клеї досягають близько 80 % їх міцності [144–146]. Тому під час випробувань на міцність від втоми верхня межа коливань для кожного зразка випробуваної серії приймалася 80 % від межі міцності на стиск, визначений при короткочасному його навантаженні.

Випробування зразків клею проводилися за повторно-змінного осьового стискального навантаження з частотою 600 циклів у хвилину на базі випробувань $n = 6 \cdot 10^6$ циклів за різних значень коефіцієнта асиметрії циклу напружень на гідропульсаторній втомній машині зі спеціальним пристроєм, що дозволяє відчувати одночасно три зразки.

Колівальний процес зміни напруг за повторно-змінних навантажень характеризується переважно коефіцієнтом асиметрії циклів напружень, що визначає співвідношення між вібраційною частиною напруг і постійним довготривалим напруженням за повторно-змінних навантажень. Зі зміною коефіцієнта асиметрії циклу напружень можна отримати все різноманіття міцності матеріалу під час випробувань повторно-змінними навантаженнями (за її осьової дії). Тому під час проведення випробувань з урахуванням можливих випадків навантаження клейових з'єднань динамічним навантаженням коефіцієнт асиметрії циклу приймається таким, що дорівнює $\rho = 0; 0,15; 0,6$ і $1,1$.

Крива втоми будувалася в координатах напруги – кількість циклів до руйнування зразка. Крім того, вона дає залежність між довговічністю клею (кількість циклів до руйнування) і його міцністю за повторно-змінних навантаженнях.

З метою отримання кривої втомною міцності за заданих коефіцієнтів асиметрії циклу напружень для кожного зразка була прийнята верхня межа коливань повторно-змінної напруги і вона становила для досліджуваних зразків клеїв 80 МПа, а нижня межа коливань визначалася заданим ρ і відповідно дорівнювала 0; 12; 48 і 88 МПа.

Під час випробування кожного зразка визначалася (за заданої повторно-змінної напруги) кількість циклів до руйнування.

За результатами випробувань на графіку (рис. 4.29) в координатах: по осі ординат – максимальна за абсолютною величиною напруга і по осі абсцис – кількість циклів до руйнування зразків наносилися експериментальні точки. База випробувань за кількістю циклів прийнята $n = 6 \cdot 10^6$ циклів.

Незруйновані в межах цієї бази зразки з напругою нижче мінімальної руйнівної під час побудови кривої втоми не враховувалися. Незруйновані зразки в межах цієї ж бази, але з напругою, що дорівнювала або була вище мінімальної руйнівної, враховувалися під час побудови кривої втоми. Вважалося, що руйнування їх станеться за нескінченного числа циклів повторно-змінного навантаження.

Експериментальні точки, які відповідають цим зразкам, наносилися на графік у вигляді точок зі стрілками. Крім того, на графік наносилася експериментальна точка, що відповідала межі міцності.

Переймаючись формою кривої втоми у вигляді експоненційної функції $\sigma = a + be^{-cN}$, статистичним методом визначали коефіцієнти a , b і c з умови, що крива втоми найменш відхиляється від експериментальних точок. Найменше відхиляється та крива, для якої середнє квадратичне відхилення досягає мінімального значення.

Як межа витривалості σ_y за будь-якого коефіцієнта асиметрії циклу напружень приймалася така найбільша за абсолютним значенням межа коливань повторно-змінної напруги, за якої зразок клею руйнувався за необмеженої кількості циклів.

Межа витривалості визначалася за кривої втоми як рівень напружень, відповідний асимптоти до кривої втоми. Криві втомної міцності подано на графіках рисунку 4.29.

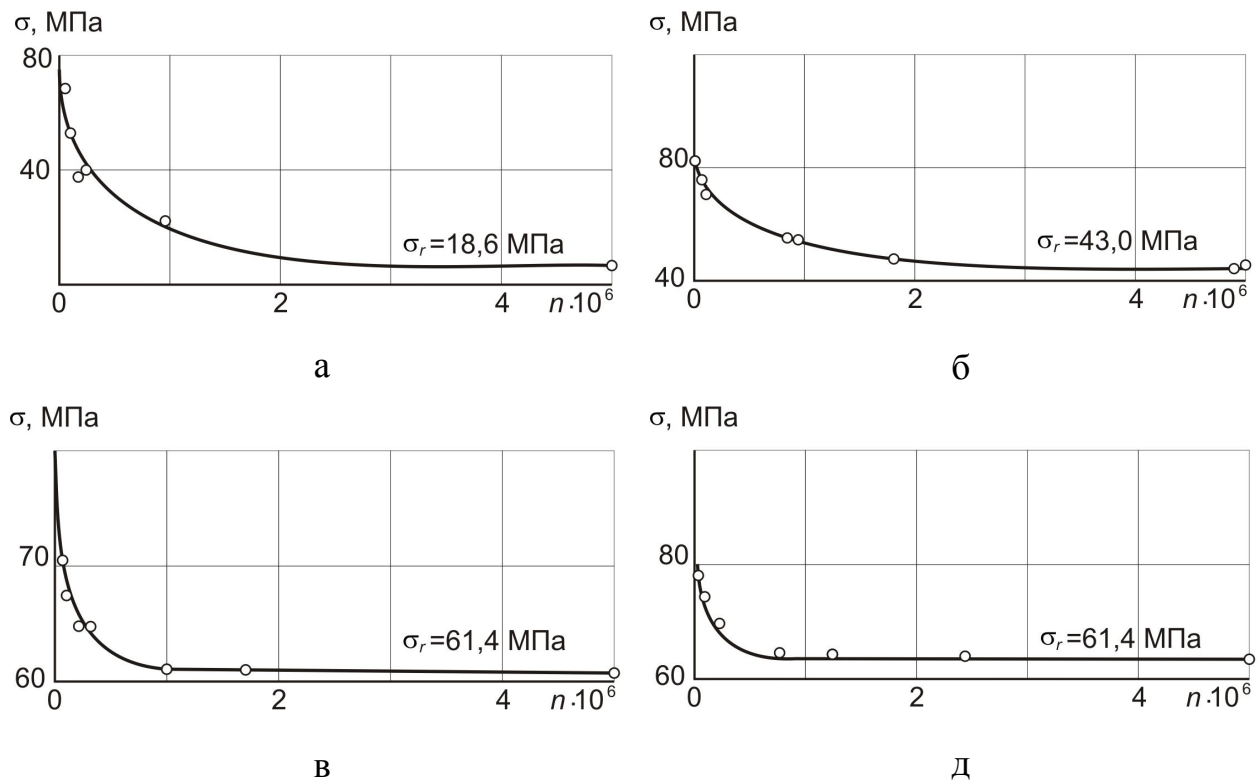


Рисунок 4.29 – Графіки втомленої міцності акрилових клеїв залежно від значення ρ (а – $\rho = 0$; б – $\rho = 0,15$; в – $\rho = 0,6$; д – $\rho = 1,1$)

Аналіз графіків рисунку 4.29 говорить про те, що зі збільшенням коефіцієнта ρ межа витривалості зростає. Зокрема, за $\rho = 0$ межа витривалості дорівнювала $\sigma_y = 18,6$ МПа, за $\rho = 0,15$ – $\sigma_y = 43,0$ МПа і за $\rho = 1,1$ – $\sigma_y = 68,2$ МПа.

З урахуванням амплітуди вібраційної частини напруг побудована діаграма втомної міцності σ_y (рис. 4.30). Крім того, ординати точок, що лежать на цій вітці M_i , є межами коливань вібраційної частини повторно-змінних напружень. Абсциси цих точок відповідають статичній складовій повторно-змінних напружень.

Сума ординати та абсциси будь-якої точки дає величину межі витривалості $\sigma_y = \sigma_y + \sigma_y$ (де σ_a – амплітуда вібраційної частини напружень; $\sigma_m = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2}$) за цього значення коефіцієнта асиметрії циклу.

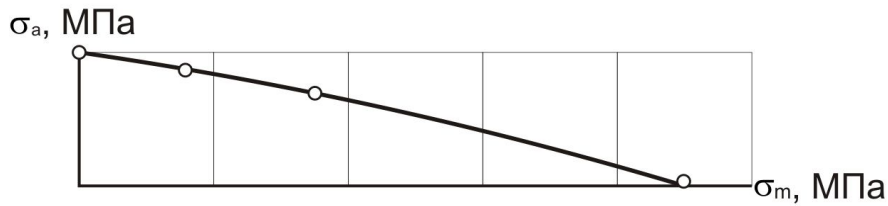


Рисунок 4.30 – Діаграма втомної міцності акрилових клеїв при осьовому стиску

Аналіз результатів експериментів показав, що за значеннями максимального σ_{\max} і σ_{\min} мінімального напружень, що діють на конструкції з'єднані акриловим клеєм при динамічних навантаженнях, і величинах меж витривалості клеїв, можна отримати коефіцієнт запасу міцності, враховуючи значення коефіцієнта ρ , меж витривалості та тривалої міцності, а також факторів, що впливають на міцність від втоми. До них можна зарахувати не тільки модуль пружності клею, але і відмінності в коефіцієнтах термічного розширення клею і склеюються. Наприклад, при склеюванні матеріалів, що значно різняться за коефіцієнтом термічного розширення, доцільно вибрати клей з відносно низьким модулем пружності (див. табл. 4.7). Разом із тим варто враховувати, що дефекти поверхні, що сприяють утворенню бульбашок повітря в з'єднаннях на кордоні розділу клей-метал або клей-цемент, призводять до появи високих локальних напружень, подальшого зародженню «нових» дефектів і прискоренню їх розвитку, що загалом знижує стійкість клейових з'єднань до динамічних впливів [147].

5 ТЕХНОЛОГІЯ З'ЄДНАННЯ ЕЛЕМЕНТІВ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ І ПЕРЕВІРКА НАПРУЖЕНОГО СТАНУ КЛЕЙОВОЇ СИСТЕМИ

5.1 Вибір клею й основні принципи склеювання металів і залізобетонних конструкцій

Вибір клею для конкретного призначення – достатньо складне завдання, оскільки асортимент клеїв великий, а універсальних клеїв немає. Під час вибору клею потрібно враховувати матеріал, що склеює, умови експлуатації клейових з'єднань (робоча температура, діючі навантаження, тривалість експлуатації, навколишнє середовище та інші фактори), умови, які мають бути забезпечені в процесі склеювання, вартість клею, а також його токсичність, горючість та ін. Тип клею, конструкція виробу і технологія склеювання – три тісно пов'язаних між собою фактора [148].

Необхідною умовою досягнення максимальних міцності та довговічності клейових з'єднань металів є правильний вибір субстрату і клею. Обрані для склеювання металеві субстрати мають бути гомогенні (щодо макро- і мікроструктури), мати відповідні фізико-механічні властивості та оптимальні геометричні розміри. Різномірні субстрати повинні якомога менше відрізнятися за такими властивостями, як модуль пружності та термічний коефіцієнт розширення. Якщо цей принцип не може бути дотриманий, необхідно вибрати такий клей, який знижує ці відмінності [149].

Вирішальне значення має поверхнева обробка металів перед склеюванням. Однак у цій сфері залишається ще багато нез'ясованих питань. Наприклад, вплив шорсткування, результатом якого має бути механічне заклинювання клею, у повному обсязі пояснено.

Під час вибору клею необхідно враховувати сумісність субстрату і клею. У разі металів це означає, що клей не повинен викликати корозію металів, а наповнювач не повинен утворювати з металевим субстратом гальванічну пару.

Деякі метали поведуться як інгібітори реакцій затвердіння. У цьому випадку потрібно вибрати клей, на затвердіння якого метал не впливає.

Метали, зазвичай, хороші провідники тепла. Тому клеї, які під дією тепла істотно змінюють свої властивості, можна використовувати тільки в умовах, що виключають підвищення температури [150].

Відомо, що клейові з'єднання добре опираються зсуву, гірше нерівномірному відриву і ще менше відшаровуванню. Крім того, клейові з'єднання відносно погано протистоять різким ударам. Це необхідно брати до уваги при конструюванні з'єднання, а напруга, що викликає відрив, або удари, повинні доводитися на металеві частини з'єднання. Найбільше підходять для цього конструкції з використанням різних підсилювальних пристроїв.

Клейові з'єднання в будівельних конструкціях часто експлуатуються в умовах впливу води. Від цих впливів необхідно захистити насамперед чисту поверхню металу після її підготовки перед склеюванням [151]. Тому склеюють зазвичай відразу ж після проведення хімічної підготовки. Бажано, щоб поверхня субстрату мала нейтральну реакцію і була сухою.

Деякі клейові з'єднання мають низьку довговічність, оскільки затверджений клей в умовах експлуатації може гідроізолювати або деструктувати, швидко втрачаючи клеючу здатність. Інші клеї, через які можуть мігрувати агресивні речовини, викликають корозію субстрату. У такому випадку відбувається деструкція клею під впливом продуктів корозії. Цього можна уникнути, правильно вибравши клей, субстрат, змінивши умови роботи з'єднання і послідовно виконавши роботи із підготовки до склеювання будівельних конструкцій.

Авторами розроблені технології з'єднання будівельних конструкцій шляхом закладення анкерних болтів [152], арматурних стрижнів та випусків у бетон [153].

Однією з операцій технології закладання анкерів клеями є утворення свердловин різного діаметру в бетоні. Ця операція легко піддається механізації ручної праці завдяки застосуванню бурового або свердлильного устаткування, утворення свердловин у бетоні таким обладнанням дозволяє знизити витрати ручної праці до 65 % під час анкеростановлювальних робіт.

Нині найбільше використовується механічний метод руйнування матеріалу, за якого відбувається безпосередній вплив бурового інструменту на бетон [154].

За характером впливу на бетон механічні методи поділяються на обертальний, ударно-обертальний і обертально-ударний. Обертальний метод реалізований у пневмо- і електросвердлильному обладнанні. Електро- і пневмосвердлильними машинами можна утворювати свердловини в будь-якому просторовому положенні спеціальними свердлами і бурами діаметром до 80 мм у бетонах різної міцності.

Для буріння свердловин у бетоні та залізобетоні використовують різні бури і свердла з твердосплавними напайками і штучними алмазами. Промисловість різних країн випускає електро- і пневматичні дрилі, молотки і перфоратори, робочі органи яких оснащені твердосплавними пластинами, які дозволяють якісно бурити необхідні свердловини для закладення арматурних стрижнів. Інструмент підбирають залежно від діаметра свердловин, міцності (класу) бетону і насиченості конструкцій арматурою. Ударно-поворотне буріння завдяки великій енергії удару та малої площі контакту робочого органу з матеріалом можна застосовувати для буріння свердловин у конструкціях із бетону будь-якої міцності.

Види бурильних інструментів і свердел для вказаних вище перфораторів і сверлілок наведені на рисунку 5.1 [155, 156].

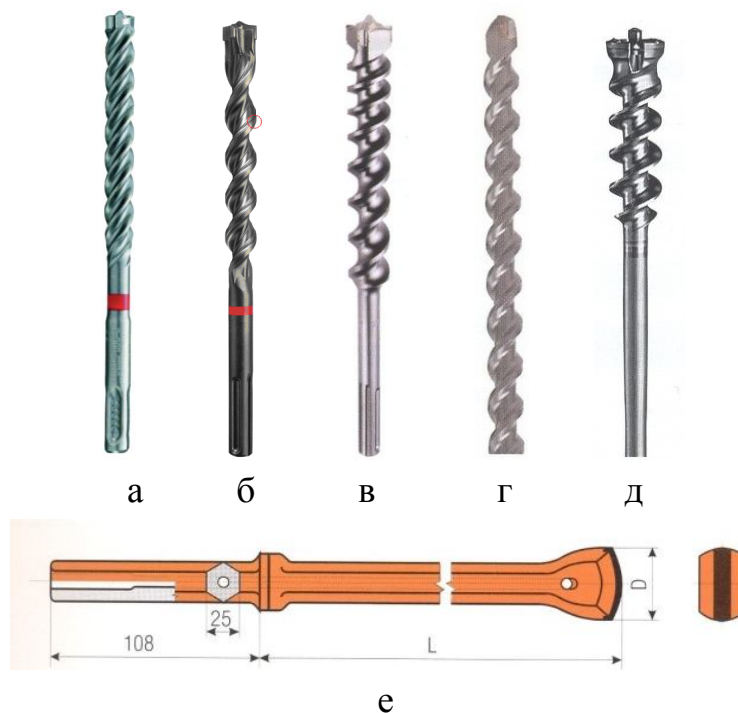


Рисунок 5.1 – Бурильний інструмент і свердла для електричних і пневматичних перфораторів та електричних сверлілок:
 а, б, в – твердосплавні бури для електричних перфораторів;
 г, д – свердла для електричних сверлілок;
 е – бур із твердосплавної платівкою для пневматичних перфораторів

Пневматичні та електричні перфоратори утворюють групи, відповідно, ударно-обертального і обертально-ударного способів [157, 158]. Повітряні перфоратори утворюють свердловини в бетоні будь-якої міцності діаметром до 80 мм.

Для утворення свердловин у бетоні найдоцільніше застосовувати машини ударно-обертальної та обертально-ударної дії, оскільки бетон належить до матеріалів, добре напівзруйнованих під час ударної дії.

Стосовно до анкерних з'єднань продовжують використовувати ручні електричні перфоратори типу И-4207, И-4709, И-4712, оскільки велика кількість анкерних болтів виготовляється з діаметром 8–12 мм, тобто з урахуванням товщини клейового прошарку 3 мм. Під них необхідно бурити свердловини 12–18 мм, що знаходиться в межах технічних можливостей зазначених електроперфораторів. Маса їх становить 4–7,5 кг, що в 3–6 разів менше, ніж пневматичних перфораторів, тобто під час буріння в горизонтальному положенні вони не вимагають спеціальних підтримувальних пристроїв. Наразі в будівництві використовується багато нових сучасних високопродуктивних електричних одно- і двошвидкісних перфораторів та дрилів ударно-свердлильної дії. Відомі фірми BOSCH, HAMMERS, BREAKER, HILTI, Sonag та інші випускають легкі й важкі електричні перфоратори і дрилі [154–156].

Авторами проведені експерименти із буріння свердловин у бетоні [159]. Дослідження виконували для визначення швидкості буріння залежно від діаметра свердловини, типів перфоратора і бурів, а також класу (міцності) бетону. Для експериментів використовували перфоратори фірми BOSCH із електричним приводом типу GBH 10DC, потужністю 1 500 Вт і вагою 10,8 кг, та типу GBH 5DCE, потужністю 950 Вт і вагою 5,9 кг, з постійною кількістю обертів й різними діаметрами бурів. Перфоратор GBH 10DC має велику продуктивність при утворенні свердловин великих діаметрів (38–80 мм) у бетонних і залізобетонних елементах завдяки високій техніці ударного механізму в поєднанні з системою SDS-max фірми BOSCH, має інтегрований захист від пилу.

Для експериментів використовували блоки, виготовлені з бетону класу C12/15, у яких бурили свердловини. Діаметри свердловин брали виходячи з наявності в комплекті перфораторів діаметрів бурів. Під час буріння свердловин перфоратором GBH 10DC використовували бури діаметрами 38, 45, 52, 55, 65 і 80 мм. Проводили також експериментальні дослідження з перфоратором типу GBH 5DCE з системою SDS-max, з постійною кількістю обертів за одного і того ж класу бетону. Використано діаметри бурів: 24, 28, 32, 38 і 40 мм. Усього обома перфораторами було виконано по 11 серій випробувань, кожна з яких складалася з 12 свердловин однакового діаметра.

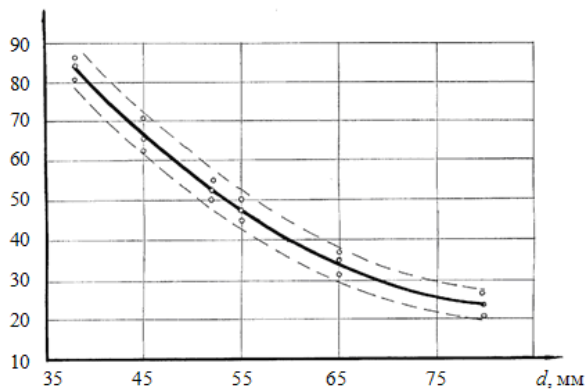
Результати експериментальних досліджень швидкості буріння свердловин електроперфоратором типу GBH 10DC у бетоні класу C12/15 залежно від діаметра бура за постійної кількості обертів наведені на рисунку 5.2, а. Експериментальні величини швидкості буріння показані на рисунку 5.2, а у вигляді точок. Шляхом статистичного оброблення вимірювань отримана емпірична залежність швидкості буріння від діаметра бура d , мм:

$$V = 223,536 - 4,77d + 0,028d^2, \quad (5.1)$$

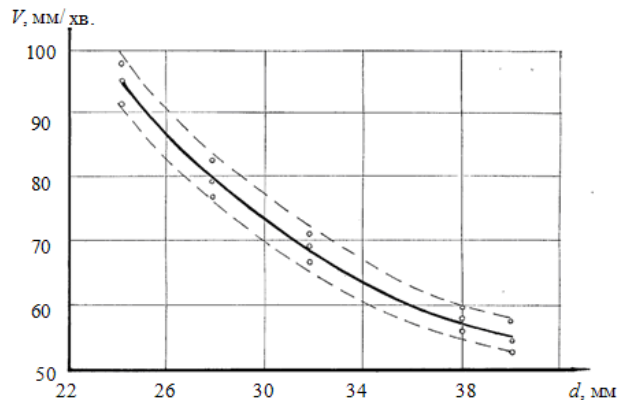
яка на рисунку показана у вигляді суцільної кривої. У цьому випадку коефіцієнт кореляції склав $R = 0,9981$.

Аналіз результатів експерименту показав, що швидкість буріння свердловин багато в чому залежить від типу перфоратора і діаметра бура. Зокрема, для утворення свердловини перфоратором GBH 10DC за діаметру бура 38 мм, швидкість буріння в бетоні класу C12/15 у середньому склала 84 мм/хв, а за діаметром бура 80 мм – відповідно 23 мм/хв для утворення свердловин перфоратором типу GBH 5DCE за діаметру бура 24 мм і постійної кількості обертів швидкість буріння в бетоні класу C12/15 у середньому дорівнювала 95 мм/хв, а за діаметру бура 40 мм – відповідно 56 мм/хв.

V , мм/хв.



а



б

Рисунок 5.2 – Залежність швидкості буріння свердловин від діаметра бура для перформаторів типу GBH 10DC (а) GBH 5DCE (б)

Результати експериментальних досліджень швидкості буріння свердловин електроперфоратору типу GBH 5DCE у бетоні класу C12/15 залежно від діаметра бура за постійної кількості обертів наведені на рисунку 5.2, б. Експериментальні величини швидкості буріння на

рисунку 5.2, б показані точками, які задовільно описуються кривою, побудованою за емпіричною залежності (2) швидкості буріння від діаметра бура, отриманої в результаті статистичного оброблення даних випробувань:

$$V = 257,959 - 9,472d + 0,111d^2. \quad (5.2)$$

У цьому випадку коефіцієнт кореляції $R = 0,8271$.

На рисунку 5.2 пунктирними лініями показані довірчі інтервали. Порівняння величин швидкостей буріння, обчислених аналітично, з експериментальними величинами свідчить, що останні не виходять за межу довірчого інтервалу, а середні значення величини швидкості буріння розташовуються на суцільній кривій.

Експериментами встановлено, що зі збільшенням діаметра бура зменшується коефіцієнт однорідності за швидкістю буріння. Наприклад, коефіцієнт однорідності для діаметра бура $d_1 = 38$ мм (за використання перфоратора типу GBH 10DC) склав $k_{1одн} = 0,9$; для $d_2 = 45$ мм – $k_{2одн} = 0,88$; для $d_3 = 52$ мм – $k_{3одн} = 0,86$; для $d_4 = 55$ мм $k_{4одн} = 0,84$; для $d_5 = 65$ мм – $k_{5одн} = 0,82$; для $d_6 = 80$ мм – $k_{6одн} = 0,8$. У разі використання перфоратора типу GBH 5DCE також підтверджується висновок, що зі збільшенням діаметра бура коефіцієнт однорідності за швидкістю буріння за одного і того ж саме класу бетону зменшується, а саме: для бура діаметра $d_1 = 24$ мм він склав $k_{1одн} = 0,9$; для $d_2 = 28$ мм – $k_{2одн} = 0,88$; для $d_3 = 32$ мм – $k_{3одн} = 0,86$; для $d_4 = 38$ мм – $k_{4одн} = 0,85$; для $d_5 = 40$ мм – $k_{5одн} = 0,82$. Ці дані говорять про те, що збільшення діаметра бура (відповідно до діаметра свердловини) призводить до значного зростання часу, який витрачається на буріння свердловини в бетоні.

У той же час порівняння експериментальних даних показало, що на тривалість і швидкість буріння впливає тип перфоратора. Наприклад, для перфоратора типу GBH 10DC сила удару в 3,33–2,83 рази вища, ніж у перфоратора типу GBH 5DCE, а крутний момент відповідно в 1,82 рази більше.

Вплив міцності бетону на швидкість буріння визначали на масивах з бетону класу C8/10; C12/15; C16/20, C20/25 і C30/35. Усього було проведено чотири серії (залежно від класу бетону), у кожній з яких бурилося по 12 свердловин. Під час проведення експериментів використовували перфоратор типу GBH 10DC з постійною кількістю обертів і буром діаметром 38 мм.

Дослідні величини швидкості буріння показані на рисунку 5.3 у вигляді точок. У результаті статистичного оброблення вимірювань отримана емпірична залежність (5.3) швидкості буріння від класу бетону:

$$V = 146,6\sigma_b + 0,32\sigma_b^2 - 0,004\sigma_b^3. \quad (5.3)$$

Коефіцієнт кореляції в цьому випадку дорівнює $R = 0,832$.

Порівняння величин швидкостей буріння, обчислених аналітично, з дослідними показало, що останні не виходять за межі довірчого інтервалу, а середні значення величин швидкостей буріння розташовуються на одній кривій (рис. 5.3).

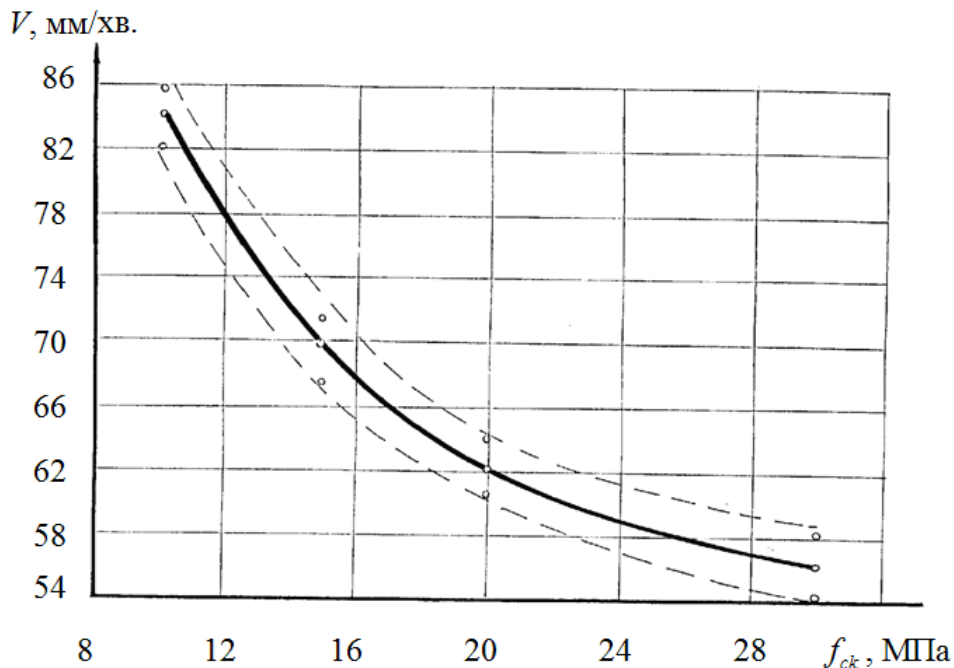


Рисунок 5.3 – Залежність швидкості буріння свердловин від міцності бетону

За результатами експерименту можна зробити висновок, що швидкість буріння свердловин у бетоні багато в чому залежить від його класу (міцності). Зокрема, за утворення свердловини в бетоні класу С8/10 буром $d38$ мм середня швидкість буріння склала 84 мм/хв, а для класів бетону С12/15; С16/20; С20/25 і С30/35 – відповідно 70, 62, 53 і 56 мм/хв. Коефіцієнт однорідності разом з тим збільшується: 0,8; 0,84; 0,87; 0,9 і 0,92. Це пояснюється тим, що чим вище клас бетону, тим більше його щільність і міцність й, відповідно, більше зусиль необхідно витратити на буріння свердловин.

На підставі отриманих даних визначили коефіцієнт залежності швидкості буріння від класу бетону (k_1) (табл. 5.1).

Для визначення впливу кількості обертів бура на швидкість буріння проводили експерименти за одного і того саме класу бетону С12/15 і діаметру бура 38 мм. Усього провели чотири серії випробувань (при $n_1 = 120$, $n_2 = 150$, $n_3 = 200$ і $n_4 = 250$ 1/хв), у кожній з яких робили по 12 свердловин. Під час проведення експериментів використовували перфратор типу GBH 10DC.

Таблиця 5.1 – Коефіцієнт залежності швидкості буріння свердловин від класу бетону

Перфратор типу GBH 10 DC	Клас бетону			
З постійною кількістю обертів діаметр бура $d38$ мм	B7,5	B 12,5	B15	B25
Коефіцієнт k_1	1,35	1,12	1,0	0,90

Експериментальні величини швидкості буріння показані на рисунку 5.4 у вигляді точок, які задовільно описуються кривою, побудованою за емпіричною залежності (5.4), отриманою в результаті статистичного оброблення результатів випробувань

$$V = 80,541 - 0,046n + 0,0006356n^2, \quad (5.4)$$

де n – кількість обертів (ударів) бура, 1/хв.

Коефіцієнт кореляції в цьому випадку склав $R = 0,8263$.

На рисунку 5.4 пунктирними лініями показаний довірчий інтервал. Порівняння величин швидкостей буріння, обчислених аналітично, з дослідними свідчить, що останні не виходять за межі довірчого інтервалу, а середні значення швидкостей розташовуються або на суцільній кривій, або поблизу неї. Дослідними даними встановлено, що на швидкість буріння свердловин у бетоні впливає кількість обертів бура. Наприклад, при бурінні свердловин $d38$ мм з кількістю обертів бура 120; 150; 200; 250 1/хв. середня швидкість буріння відповідно склала 84; 89; 97; 109 мм/хв. Отже, зі збільшенням кількості обертів, за одних і тих саме діаметрів бура та класу бетону, значно збільшується швидкість буріння за високого коефіцієнту однорідності. Водночас зростання кількості обертів бура спричиняє зменшення порушення цілісності бетону.

Коефіцієнт залежності швидкості буріння від кількості обертів бура k_2 визначали на підставі отриманих даних.

Таблиця 5.2 – Коефіцієнт залежності швидкості буріння від кількості обертів бура

Кількість обертів			
120 1/хв	150 1/хв	200 1/хв	250 1/хв
$k_2 = 1$	$k_2 = 1,05$	$k_2 = 1,15$	$k_2 = 1,3$

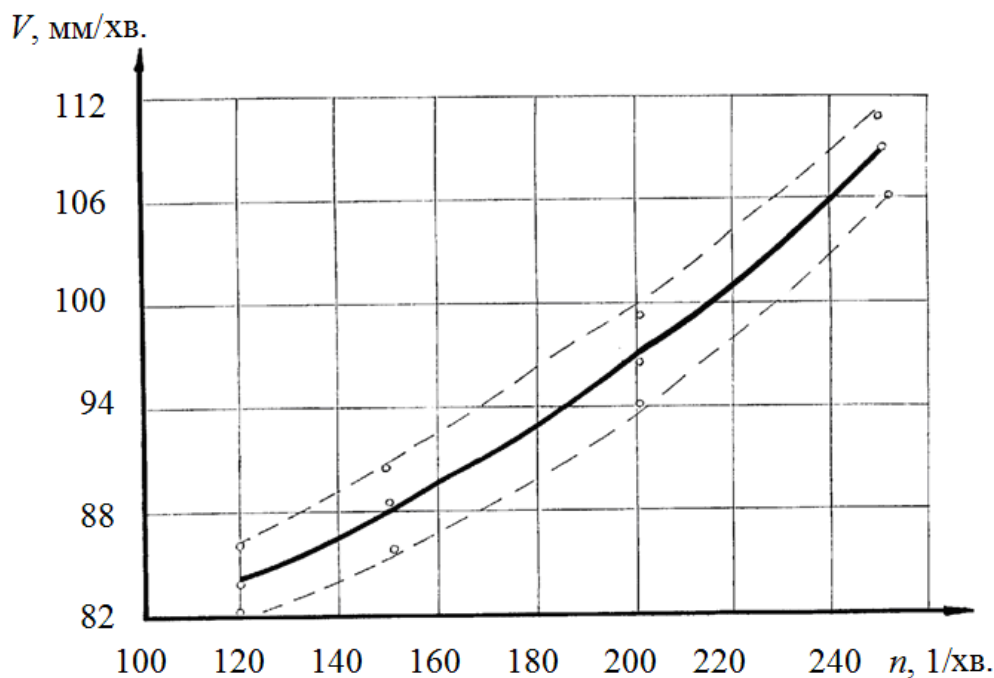


Рисунок 5.4 – Залежність швидкості буріння свердловин від кількості обертів бура

Отже, на швидкість буріння свердловин у бетоні впливають діаметр бура, клас бетону, кількість обертів бура і тип перфоратора. Установлені коефіцієнти швидкості буріння свердловин у бетоні залежно від зазначених вище факторів рекомендується враховувати під час вибору кількості та типу сучасних електричних перфораторів. Оптимальний вибір бурового інструменту дозволить максимально механізувати роботи під час утворення свердловин в бетоні та загалом комплексно поліпшити підготовчі операції технології підготовки для склеювання будівельних конструкцій.

5.2 Конструювання клейових з'єднань металів і основні експериментальні дослідження напруженого стану анкерних систем

5.2.1 Основні умови конструювання клейових з'єднань металів

Під час конструювання клейових з'єднань металів необхідно [160]:

- визначити величину і вид навантаження на всю конструкцію та особливо на клейове з'єднання;
- визначити тривалість дії температури, вологості, хімічних реагентів (і їхня концентрацію) і зміна властивостей з'єднання під дією цих факторів;
- вибрати відповідний металевий субстрат;
- вибрати відповідний клей і в разі необхідності – адгезійний ґрунт, домішки;
- розрахувати розміри та інші конструкційні параметри з'єднання з урахуванням резерву міцності (вираженого заданим коефіцієнтом безпеки);
- вибрати технологію склеювання: поверхневе оброблення субстрату (залежно від його виду, розміру і форми, а також вимог, що пред'являються до якості шва); спосіб нанесення клею (залежно від консистенції, життєздатності, летючості, витрат, вимог до устаткування, можливостей автоматизації або механізації); за необхідності визначають і способи розведення, перемішування, вакуумування; способи затвердіння (температуру, тиск, тривалість, тип і кількість каталізатора, активаторів або прискорювачів).

Після цього на зразках встановлюють, чи досягнуті необхідні характеристики з'єднань, а саме міцність у стандартних умовах, міцність в умовах експлуатації та міцність через певний термін праці в експлуатованих умовах за допомогою прискорених випробувань на старіння.

На основі результатів випробувань можна змінити технологічний процес і закласти ці зміни в проект технологічного процесу для серійного виробництва. Цей процес повинен включати опис технологічного оснащення, параметрів технологічного обладнання для всіх операцій.

Потім необхідно теоретично обґрунтувати технологію стикання конструкційних елементів, іноді зіставити з іншими процесами з погляду техніко-економічних показників. Технічні та технологічні переваги визначаються економією матеріалів, скороченням кількості операцій, ставленням постачальник-замовник. Економічну оцінку зазвичай проводять за допомогою системи вартісного аналізу. При економічній оцінці не варто

забувати ні про витрати енергії, ні про робочу силу (за кваліфікаційним тарифом), ні про витрати та забезпечення матеріалами.

Оскільки в низці випадків склеювання є зазвичай технологічною операцією, для вибору матеріалів і клеїв існують таблиці та картотеки, які містять усі необхідні дані. Але оскільки склеювання будівельних конструкцій має ідеалізований характер, вибір матеріалів, розрахунок основних параметрів з'єднання, оцінка його властивостей не може бути питанням зазвичайго досвіду.

5.2.2 Експериментальні дослідження напруженого стану клейового анкерування арматурних стрижнів серпоподібного профілю за короткочасного впливу висмикувального зусилля

Отримане теоретичне рішення щодо розподілу напружень в анкерному з'єднанні на акриловому клеї відповідає загально прийнятій розрахунковій схемі [161]. Однак остаточне судження про відповідність реальної конструкції та прийнятої розрахункової схеми можна зробити після проведення експериментальних досліджень. Нижче викладені експериментальні дослідження розподілу напружень у забитій частини арматурного стрижня залежно від глибини анкерування.

Експериментальні дослідження проводилися відповідно до рекомендацій [162–166] за схемою анкерування, поданої на рисунку 5.5. Анкерування арматурних стрижнів серпоподібного профілю за короткочасного впливу висмикувального зусилля проводилися для сталевих стрижнів класу А500С.

Досліджувалася міцність і деформативність клейового анкерування залежно від глибини закладення арматурного стрижня в залізобетонні зразки (рис. 5.5), які виготовлялися з бетону класу С12/15. Як акриловий застосовувався клей звичайного складу і з модифікованим складом [118].

Поздовжнє армування залізобетонних зразків здійснювалося виходячи з передбачуваних величин руйнівальних зусиль анкерного з'єднання, сталевими стрижнями $\varnothing 20$ А240С. Поперечне армування здійснювалося стрижнями $\varnothing 10$ А240С. Арматура $\varnothing 10$ А240С для поперечного армування була прийнята з урахуванням виникаючих радіальних напружень у бетоні.

Для кожного випадку глибина закладення арматурних стрижнів виготовляли по 6 зразків анкерних з'єднань із $l_{анк} = 17,5 d_s$ і $22,5 d_s$. Усього було виготовлено дві партії, кожна з яких складалася з 6 зразків. Випробування зразків анкерних з'єднань здійснювали за схемою, наведеною на рисунку 5.5. Одночасно визначали деформативність клейового анкера за

допомогою індикаторів з ціною поділки 0,001 мм. Індикатори встановлювалися так, щоб було можливо заміряти зміщення $\Delta_{(0)}$ незавантаженого і $\Delta_{(l)}$ завантаженого решт забитої частини анкера. Сталева плита, через яку прикладалося навантаження до поздовжніх стрижнів залізобетонного зразка, брали підвищеної жорсткості. Це забезпечувало від виникнення в зазначених стрижнях, у місці його виходу з бетону, горизонтальних зсувних зусиль.

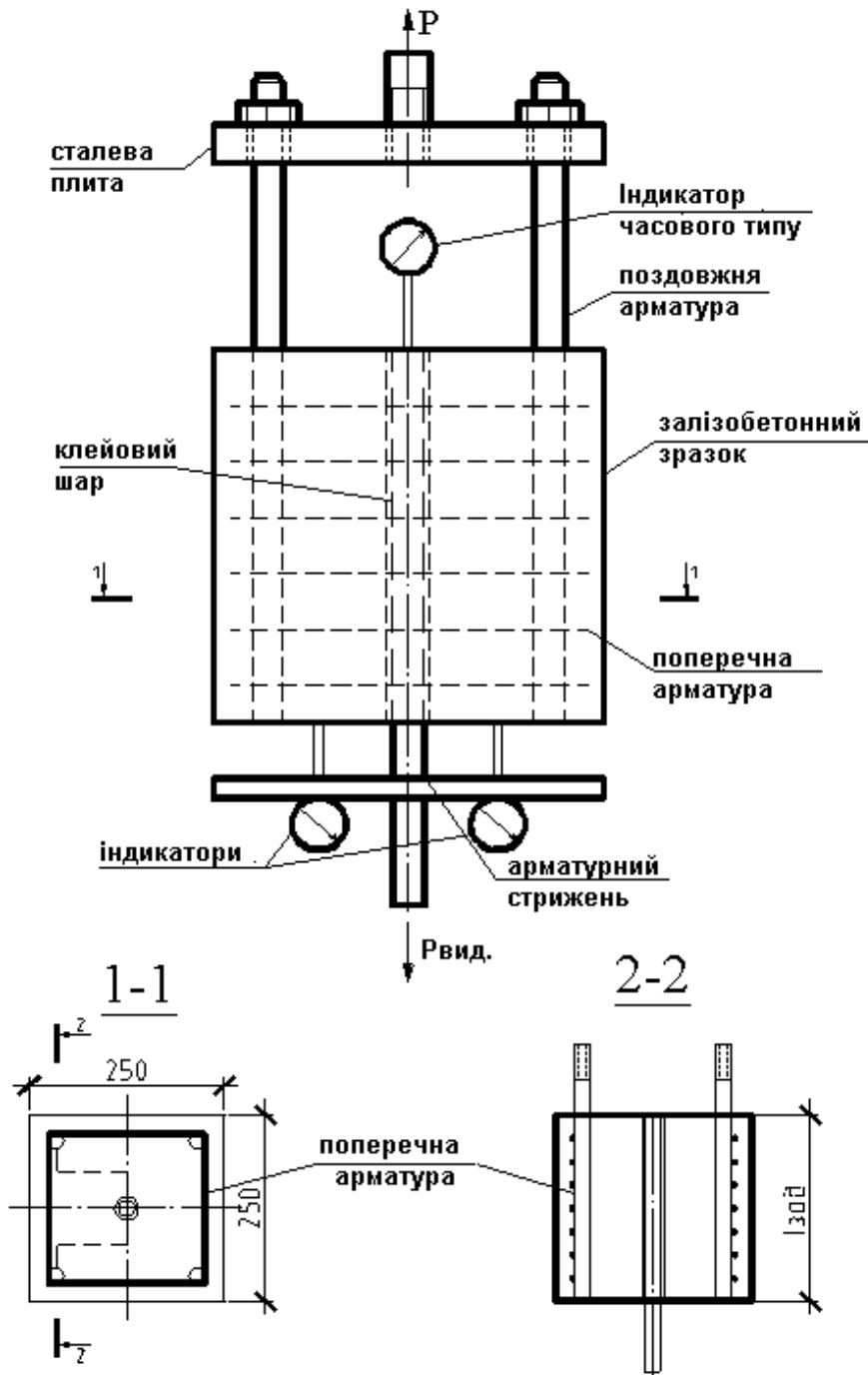


Рисунок 5.5 – Зразок анкерного з'єднання в результаті закладення арматурного стрижня в залізобетонний зразок і схема випробувань на висмикування

На рисунку 5.6 подано вид підготовленого до випробувань зразка в разі закладення анкера в залізобетонну призму.

Для вимірювання поздовжніх деформацій під час випробувань зразків анкерних з'єднань на закладувану в бетон частину арматурного стрижня наклеювалися тензодатчики. Для цього на поверхні арматурного стрижня в поздовжньому напрямку фрезерували паз шириною 5 мм і глибиною 3 мм. Для контролю величини висмикувального зусилля на вільному кінці арматурного стрижня також в осьовому напрямку наклеювався тензодатчик.

Тензодатчики застосовувалися типу ПКБ-200-20 з базою 20 мм і електричним опором 200 Ом. Тарування їх проводили звичайним шляхом за допомогою балки рівного опору.

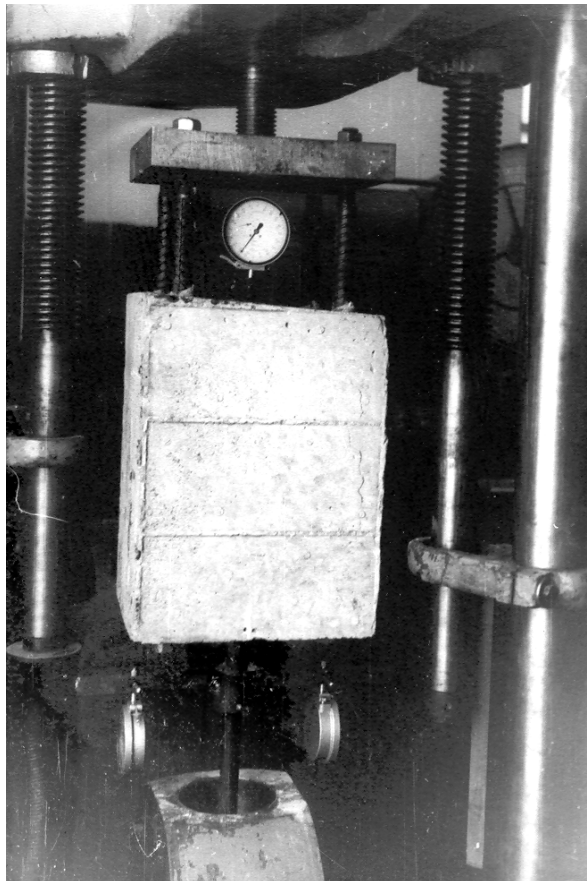


Рисунок 5.6 – Загальний вигляд підготовленого до випробувань зразка анкерного болтового з'єднання в разі закладення анкера в залізобетонну призму

На рисунку 5.7 подано арматурний стрижень з наклеєними тензодатчиками.

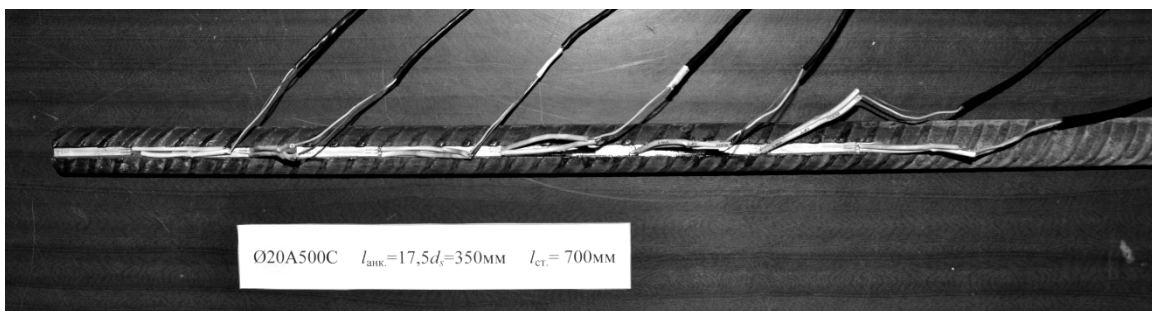
Реєстрацію показників тензодатчиків здійснювали за допомогою цифрового вимірювача деформацій типу ИДЦ-1.

Порядок проведення випробувань на міцність зразків клейового анкерування арматурних стрижнів наведено вище. Навантаження проводилися ступенями зі швидкістю 15 кН/хв після кожного ступеня навантаження давалася витримка 5–10 хвилин для можливості зняття відліків на тензостанції. Отже, навантаження проводилося аж до руйнування з'єднання, яке відбувалося в результаті розриву арматурного стрижня за напружень $\sigma_s \geq 608$ МПа.

На рисунку 5.8 подано графік деформативності анкерних з'єднань (зміщення завантаженого і незавантаженого решт анкера) із використанням серпоподібного арматурного прокату класу А500С залежно від глибини закладення арматурних стрижнів $l_{анк}$ у бетон за допомогою акрилових клеїв різних складів на відстані 125 мм від обрізу бетонного блоку. Деформативність клейового анкера аналогічна його деформативності, визначеній у роботі [165].



а



б

Рисунок 5.7 – Зразки арматурних стрижнів з тензодатчиками, наклеєними на поверхню паза: а – $\varnothing 20$ А500С, $l_{анк.} = 17,5 d_s = 350$ мм, $l_{ст.} = 700$ мм;
б – $\varnothing 20$ А500С, $l_{анк.} = 22,5 d_s = 450$ мм, $l_{ст.} = 800$ мм

Аналіз цього графіка показав такі результати. За глибини закладення стрижня $l_{анк.} = 17,5 d_s$ руйнування анкерних з'єднань відбувалося за $\sigma_s = 635$ МПа. Руйнування анкерних з'єднань за $l_{анк.} = 17,5 d_s$ відбувалося в

результаті розриву арматурного стрижня з утворення конуса виколу бетону навколо клейової обойми. Зсув незавантаженого Δ_0 кінця анкера спостерігалися за $\sigma_s \geq 261$ МПа.

Руйнування анкерних з'єднань за $l_{анк.} = 22,5 d_s$ відбувалося в результаті розриву арматурного стрижня без утворення конуса виколу бетону навколо клейової обойми. У момент руйнування анкерних з'єднань середні значення нормальних осьових розтягувальних напружень на завантаженому кінці анкера Δ_l дорівнювали $\sigma_s \approx 678$ МПа, тобто вище межі міцності арматурного стрижня при розтягуванні. Зсув незавантаженого Δ_0 кінця анкера спостерігалися за $\sigma_s \geq 370$ МПа.

Зсув завантаженого Δ_l кінця анкера мало велике значення для першого випадку $l_{анк.} = 17,5 d_s$, ніж для другого $l_{анк.} = 22,5 d_s$ за однакових значеннях σ_s . Зміщення Δ_0 і Δ_l мають лінійний характер: Δ_0 – до $\sigma_s = 510$ МПа; Δ_l – до $\sigma_s = 610$ МПа.

Показання тензометрування, отримані при проведенні експерименту, піддавалися обробленню за допомогою методів математичної статистики [111, 167–170].

Під час дослідження напружено–деформованого стану анкерного з'єднання максимальне навантаження P_N , за якого можна було зняти показання з тензодатчиків, розбивалася на ряд значень P_i . Етапи навантаження, склали $\Delta P_i = 20$ кН, або:

$$\Delta P_i = \frac{P_N}{N}; \quad (5.5)$$

де $N = 9$ – кількість етапів навантаження.

Величина навантаження на i -тому етапі навантаження визначається як

$$P_i = \Delta P_i \cdot i; \quad i = 1, 2, 3 \dots N. \quad (5.6)$$

На кожному етапі навантаження робилися виміри показань тензодатчиків e_i , за якими визначалися значення відносних подовжень і переміщень у місці установки тензодатчика за зміни навантаження від P_i до P_N .

Систематичні (інструментальні) похибки застосування апаратури (ИДЦ-1 згідно з паспортними даними має похибку на замірвання до 1 %) незначні. Тоді замірять значення:

$$e_i = n(P_i) + \delta_i; \quad i = 1, 2, 3 \dots N. \quad (5.7)$$

де δ_i – випадкові похибки вимірювань, математичне очікування яких $M\delta_i = 0$.

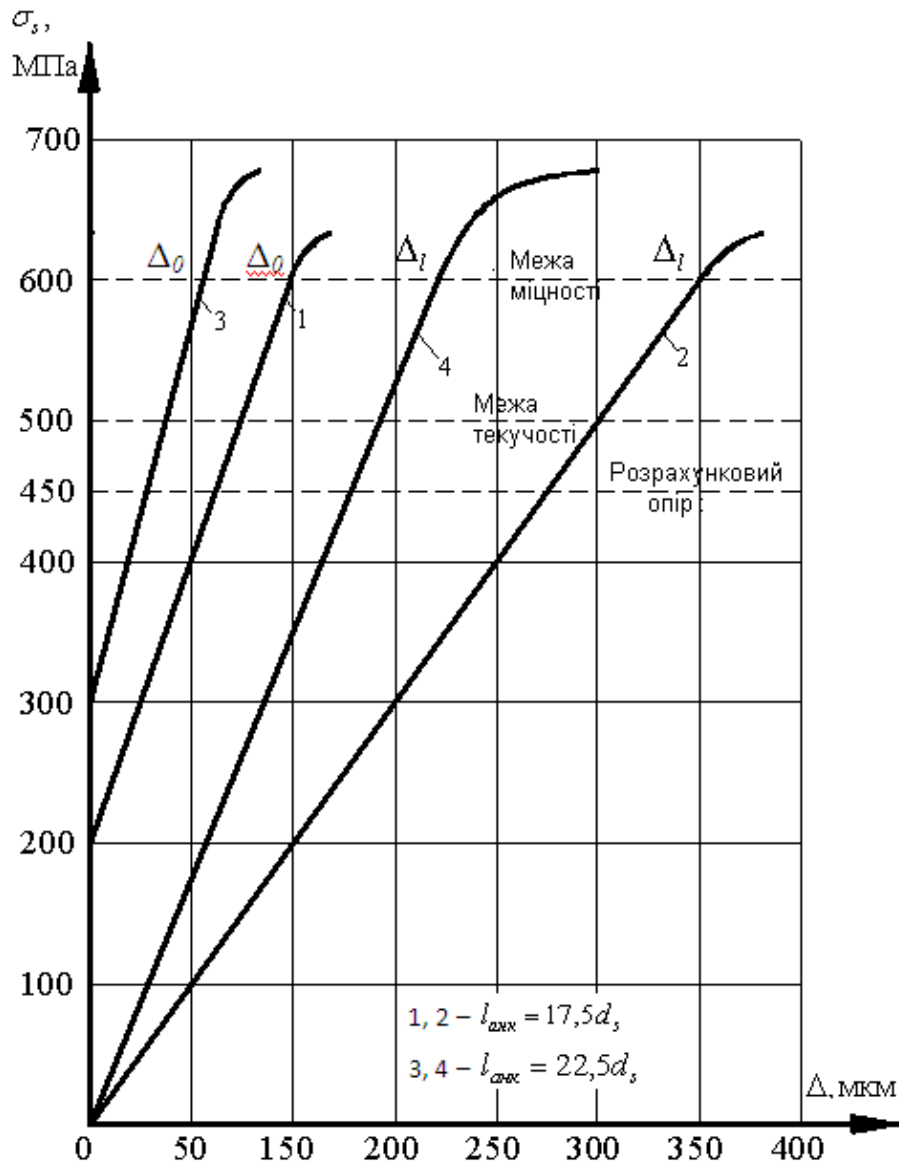


Рисунок 5.8 – Графік зсувів незавантаженого Δ_0 і завантаженого Δ_l решт анкера $d_s = 20$ А500С залежно від глибини закладення

Завдання статистичної обробки полягає в знаходженні залежності $\tilde{n}(P_i)$ за величиною e_i містить невідомі випадкові похибки δ_i . У загальному випадку невідомо вид залежності (5.7) та її параметри. Тому визначимо наближену апроксимувальну функцію $\tilde{n}(P_i)$. У роботі А. І. Макєєва [168] як апроксимувальна функція пропонується узагальнений многочлен вигляду:

$$n(P_i) = \sum_{k=1}^n \alpha_k \cdot \gamma_{ki} \cdot (P_i); \quad (5.8)$$

де α_k – коефіцієнт багаточленів;

γ_k – функція системи Чебишева.

Отже, під час оброблення результатів необхідно встановити відповідність прийнятої залежності (5.8) виміряним величинам і підібрати такі значення коефіцієнтів α_k , щоб при цьому отримати значення функції $\tilde{n}(P_i)$, що найкраще задовольняється результатами вимірювань. Іншими словами, коефіцієнти α_k мають бути обрані таким чином, щоб апроксимувальна функція $\tilde{n}(P_i)$ була найімовірнішою.

Характер залежності (5.8) для нашого випадку найкраще записується таким виразом:

$$\tilde{n}(P_i) = \alpha_1 + \alpha_2 P_i. \quad (5.9)$$

Коефіцієнти α_1 і α_2 визначаються за виразом [168]:

$$\alpha_1 = \frac{2}{(N^2 - 1)N} \cdot \sum_{k=1}^n [(2N + 1) - 3i] \cdot e_i; \quad (5.10)$$

$$\alpha_2 = \frac{2}{(N^2 - 1)N} \cdot \sum_{k=1}^n [2i \cdot (N + 1)] \cdot e_i. \quad (5.11)$$

Апроксимувальна функція (4.5) найкраще наближається до шуканої, оскільки її параметри (4.6) і (4.7) знайдені за способом найменших квадратів, а шукана функція $\tilde{n}(P_i)$ задана рядом своїх значень e_i (5.7).

Відносне подовження в місці установки датчиків у разі зміни навантаження від $P = 0$ до $P_i = P_N$ знаходимо за виразом:

$$\varepsilon(P_i) = C_R \cdot \tilde{n}(P_i), \quad (5.12)$$

де C_R – ціна розподілу вимірювального приладу в одиницях відносного вимірювання, опору, визначена в результаті тарування тензодатчиків, у нашому випадку $C_R = 10^{-5}$.

Визначивши у такий спосіб чином відносне подовження в місцях установки датчиків на арматурний стрижень за відомим виразом:

$$\sigma_{sz}(P_i) = \varepsilon_{sz}(P_i) \cdot E_s = C_R \cdot \tilde{n}(P_i) \cdot E_s \quad (5.13)$$

визначаємо нормальні осьові напруги в анкері.

На графіку (рис. 5.9, 5.10) показані апроксимувальні прямі, побудовані відповідно до виразу (5.13), що становлять нормальні розтягувальні осьові напруги $\sigma_{sz1}(P_i) - \sigma_{sz7}(P_i)$. Ці вирази виникають у місцях установки тензодатчиків, у точках 1–7, при закладенні арматурного стрижня в бетон на глибину $l_{анк.} = 17,5 d_s = 35$ см і $l_{анк.} = 22,5 d_s = 45$ см.

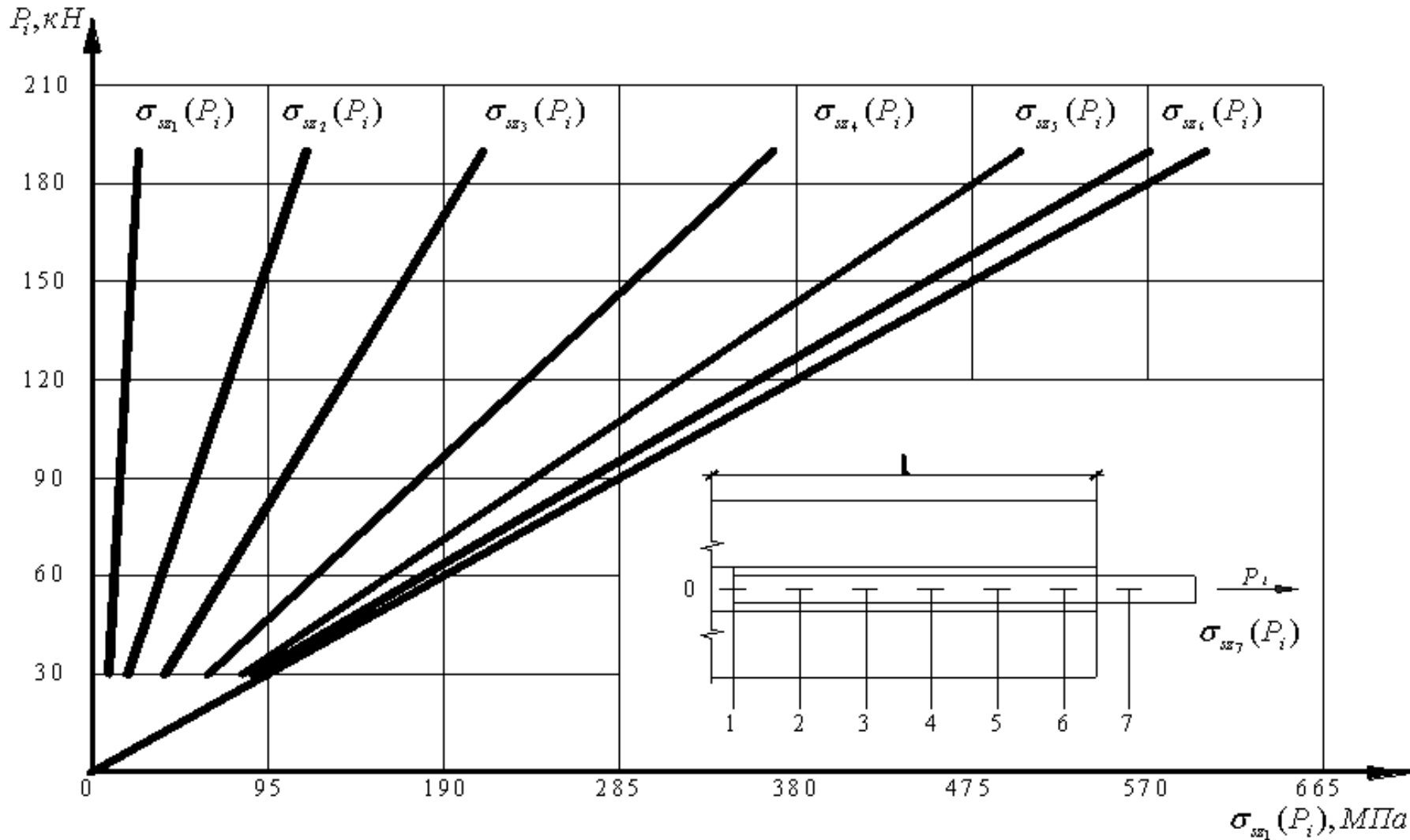


Рисунок 5.9 – Апроксимувальні прямі $\sigma_{sz1}(P_i) - \sigma_{sz7}(P_i)$, що становлять нормальні розтягувальні осьові напруги в арматурному стрижні в місцях установки тензодатчиків за $l_{анк.} = 17,5 d_s = 35$ см

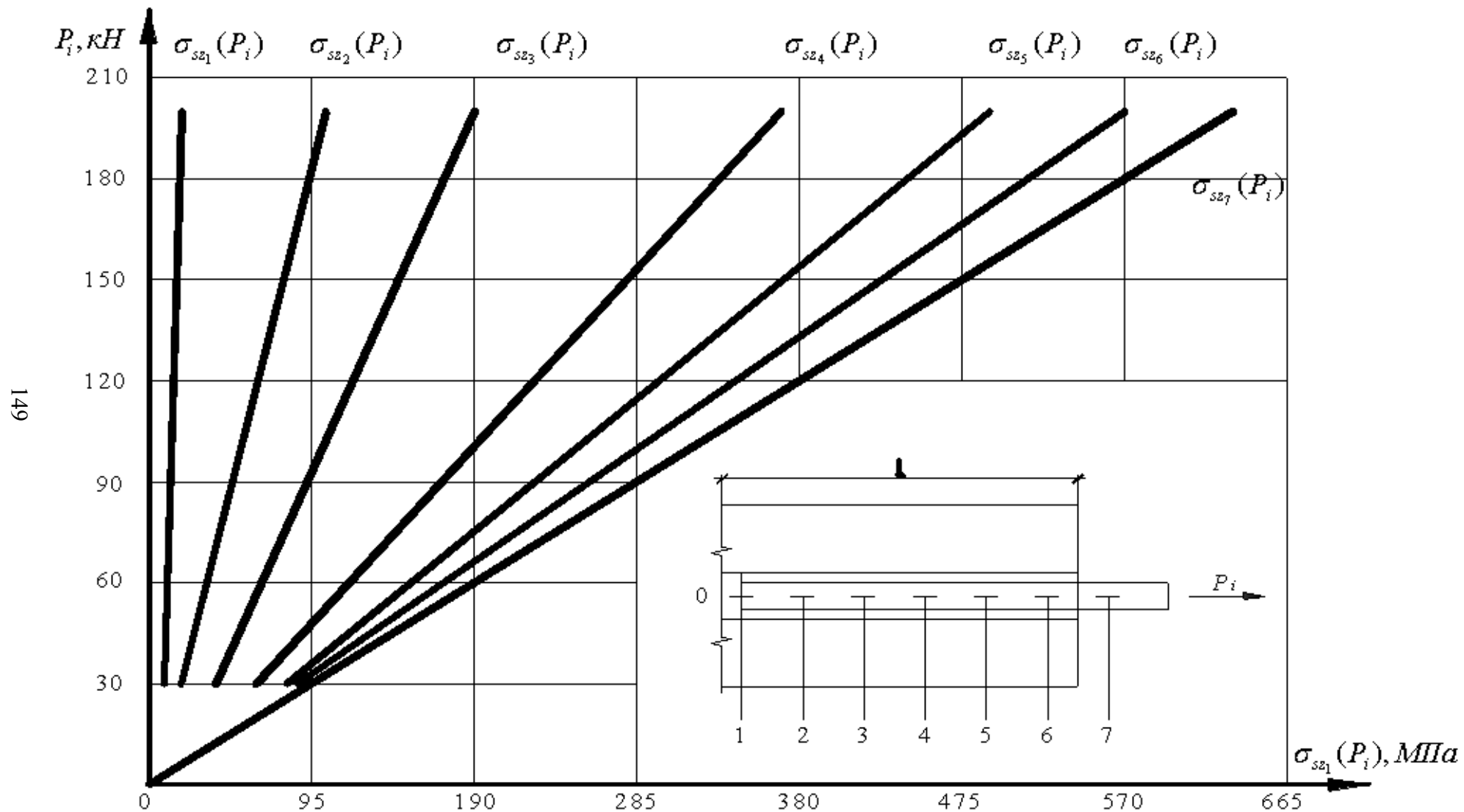


Рисунок 5. 10 – Апроксимувальні прямі $\sigma_{sz_i}(P_i) - \sigma_{sz_7}(P_i)$, що становлять нормальні розтягувальні осьові напруги в арматурному стрижні в місцях установки тензодатчиків $l_{анк.} = 22,5 d_s = 45$ см

Для оцінки точності та надійності результатів оброблення було використано поняття при довірчому інтервалі [171]. Як приклад наведено довірчі інтеграли для апроксимувальних прямих $\sigma_{sz1}(P_i)$ (рис. 4.7) і $\sigma_{sz7}(P_i)$ (рис. 5.11, б), побудованих за замірами датчиків 4 і 7, встановлених на арматурному стрижні, замуrowаних у бетон на глибину $l_{анк.} = 35$ см. Довірчий інтервал будувався відповідно до виразу [171]:

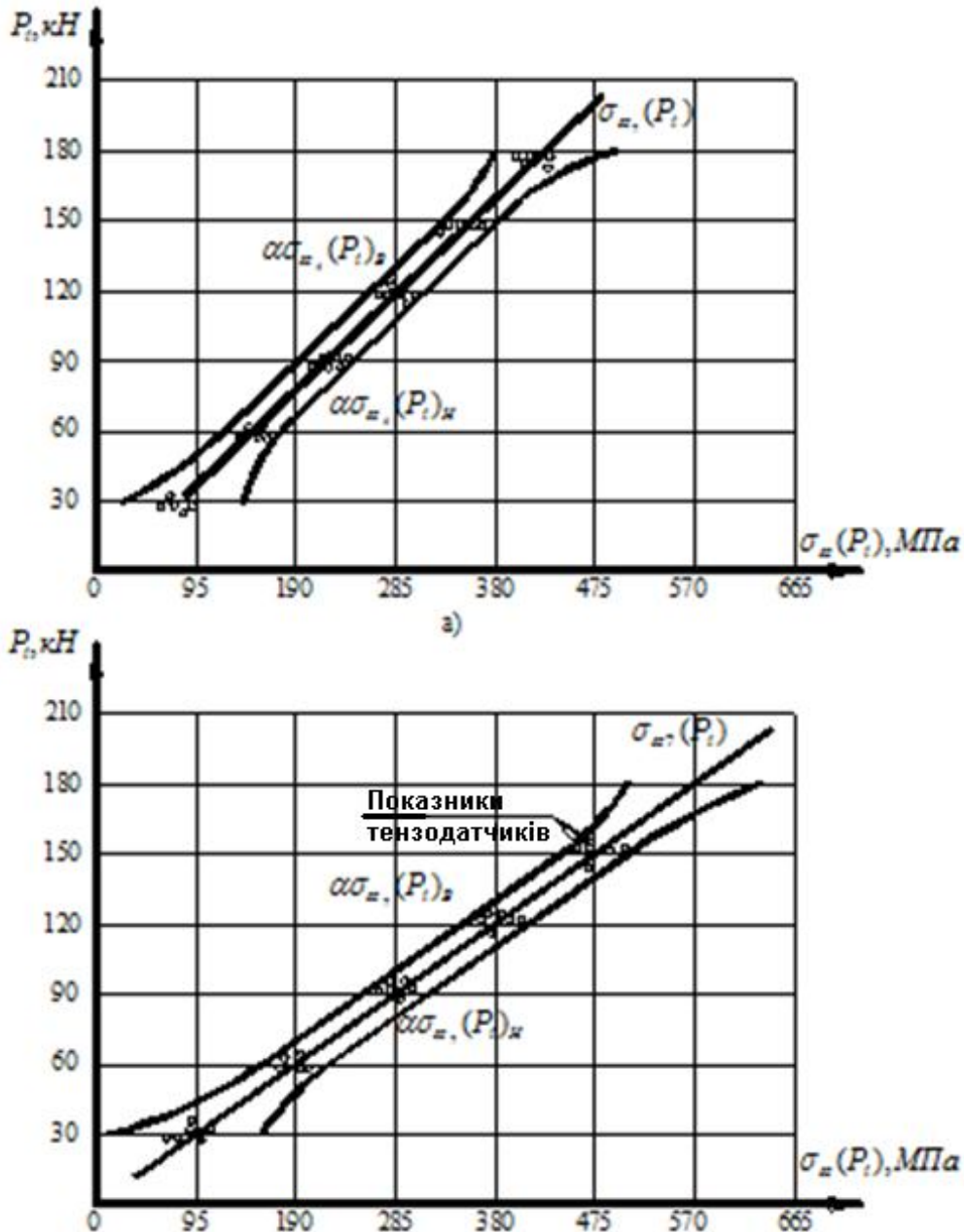


Рисунок 5.11 – Довірчий інтервал для апроксимувальних прямих $\sigma_{sz1}(P_i)$ і $\sigma_{sz7}(P_i)$ під час закладення арматурного стрижня в залізобетонну призму на глибину $l_{анк.} = 17,5 d_s = 35$ см

$$d[\sigma_{sz}(P_i)] = \pm \gamma_p \cdot S \sqrt{\frac{2(2N^2 + 3N + 1) - 6(N + 1 - i)}{N(N^2 - 1)}} \cdot C_R \cdot E_s; \quad (5.14)$$

У виразі (5.14) величина γ_p визначається за t -розподілом Стьюдента [172] і залежить від надійності p і кількості ступенів свободи:

$$k = N - 2 = 9 - 2 = 7. \quad (5.15)$$

Для нашого випадку $\gamma_p = 4,604$ за надійності $p = 92\%$.

Середньоквадратичне відхилення S , яке характеризує розкид безпосередніх замірів e_i від апроксимувальної функції (5.9), знаходиться за виразом:

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n (e_i - \alpha_1 - i\alpha_2)^2}{N - 2}. \quad (5.16)$$

В результаті проведених розрахунків на рисунку 5.11 подані апроксимувальні прямі $\sigma_{sz1}(P_i)$ і $\sigma_{sz7}(P_i)$ та нанесені довірчі інтервали, обчислені за виразом (5.14).

Експериментальні точки, отримані в результаті вимірів, укладаються в довірчому інтервалі. Тому можна стверджувати, що ступінь апроксимувального полінома підбрана вдало, тобто методичні похибки обробки, пов'язані з характером досліджуваної функції, відсутні.

На підставі вище зазначених графіків (рис. 5.9, 5.10) побудовані епюри розподілу нормальних осьових напружень по довжині забитої в бетон частини анкера залежно від глибини закладення його і величини прикладеного висмикувального зусилля (рис. 5.12).

Для порівняння розподілу нормальних осьових напружень, отриманих розрахунком і експериментом, на епюрах (рис. 5.12) розрахункові напруги нанесені суцільними лініями, а експериментальні – пунктирними.

За епюрах розподілу нормальних осьових напружень в анкері, отриманим у результаті проведення експерименту, визначено дотичні напруження на контакті клей-анкер τ_{krz}^I (рис. 5.13, пунктирні лінії). Вони отримані з умови рівноваги нормальних осьових напружень σ_{sz} , що виникають у поперечному перерізі забитої в бетон частини арматурного стрижня, під час висмикування його з бетону, і дотичних напружень на його поверхні: 1 – за $l_{анк.} = 17,5$ см, $d_s = 35$ см і 2 – за $l_{анк.} = 22,5$ см, $d_s = 45$ см.

Далі проведемо зіставлення теоретичних і експериментальних даних. Для аналізу збігу теоретичних і експериментальних результатів було використано поняття про довірчий інтервал. Для прикладу побудований довірчий інтервал за $P_i = 116,2$ кН для епюри розподілу нормальних осьових напружень $\sigma_{sz}(P_i)$ в арматурному стрижні в місцях установки датчиків, у точках 1–7 (рис. 5.9, 5.10) під час закладення арматурного стрижня в бетон на глибину $l_{анк.} = 22,5$ см. За виразом (5.13) визначаються довірчі інтервали для $d\sigma_{sz}$ ($P_i = 116,2$ кН) у кожній точці та відкладаються по обидва боки від експериментальної кривої (рис. 5.14 пунктирні лінії). А потім наноситься розрахункова крива σ_{sz} (суцільна лінія).

На рисунку 5.14 подано розташування кривих відповідно $d\sigma_{sz}$ ($P_i = 116,2$ кН), що обмежують довірчі інтервали, а також експериментальні та теоретичні криві. З цих графіків видно, що досліджувані криві лежать у довірчому інтервалі. Це свідчить про те, що прийнята розрахункова схема, математичні висновки, які використовуються під час розв'язання задачі, задовільні для практичної мети, відповідають реальним умовам роботи анкерного з'єднання.

Розглянемо приклад розрахунку клейового анкерування арматурного стрижня серпоподібного профілю класу А500С.

Отримання розв'язку задачі про напружено-деформований стан анкерного з'єднання на акрилових клеях дозволяє знайти напруги та деформації в будь-якій його точці.

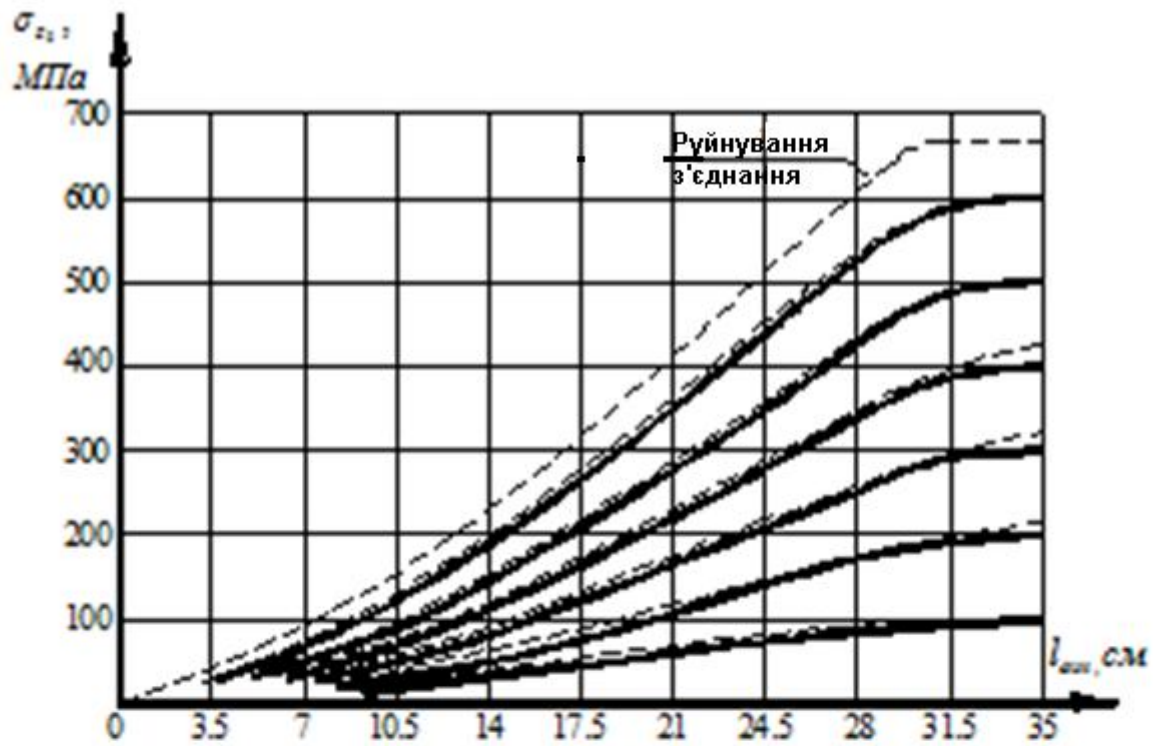
Максимальні значення дотичних напружень τ_{rz} , нормальних осьових σ_z , радіальних σ_r і окружних σ_θ напружень в з'єднанні визначали за формулою:

$$\tau(\sigma) = R_s k_1 k_2 k_3 k_4, \quad (5.17)$$

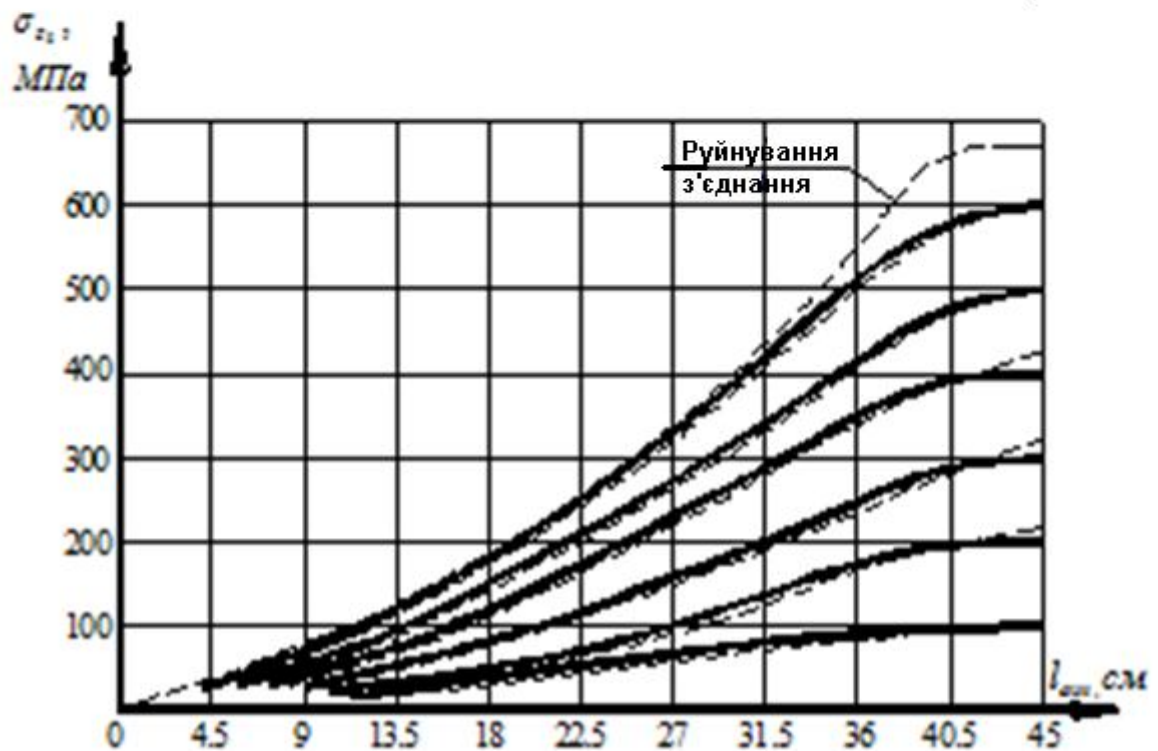
де R_s – розрахункове напруження в анкерному стрижні, МПа;

k_1, k_2, k_3, k_4 – коефіцієнти, що враховують фізико-механічні характеристики акрилового клею і геометричні характеристики анкерного з'єднання (табл. 5.2).

Для того щоб визначити напруги в найбільш небезпечних точках з'єднання, необхідно спочатку знати значення $l_1 = \frac{l_{анк.}}{r_2}$ і $l_2 = \frac{l_{анк.}}{r_3}$ за глибини загортання арматурного стрижня $l_{анк.} = 17,5d_s$ і $l_{анк.} = 22,5d_s$.



а



б

Рисунок 5.12 – Розподіл нормальних осьових напружень в арматурному стрижні під час закладення його в залізобетонну призму на глибину

$l_{анк.} = 17,5d_s = 35$ см (а) і $l_{анк.} = 22,5d_s = 45$ см (б)

(суцільні лінії – розрахункові криві, пунктирні – експериментальні)

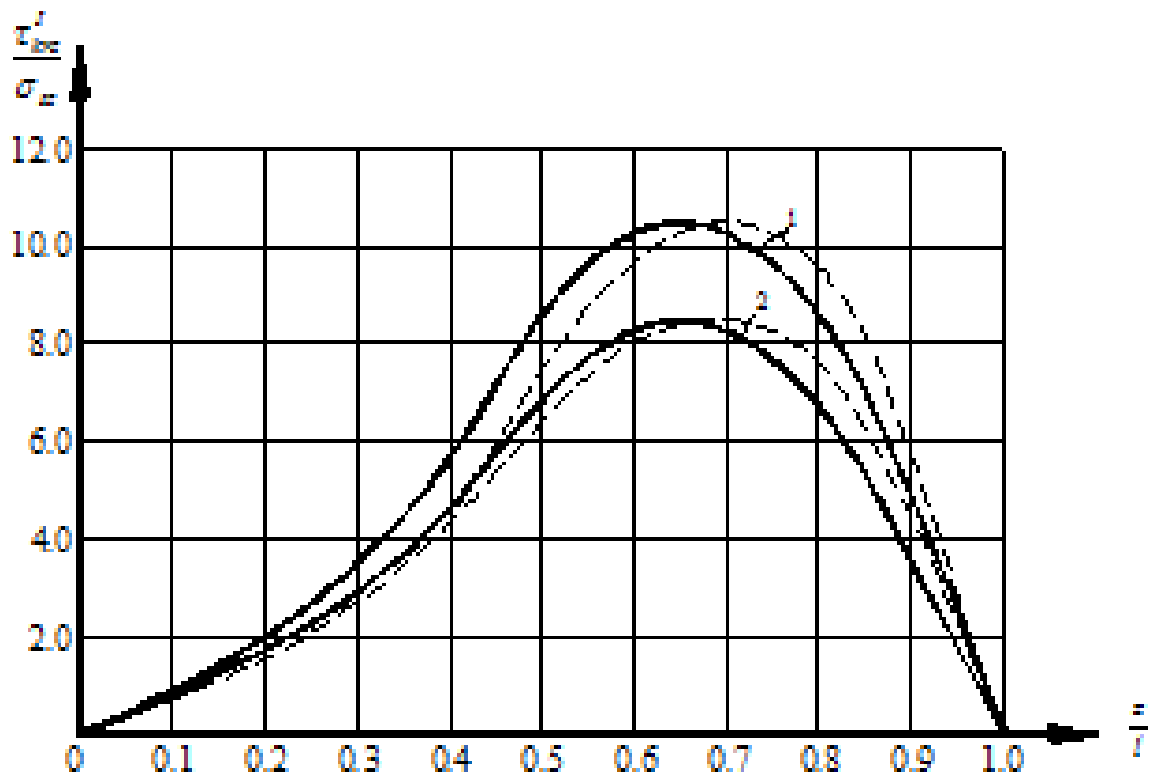


Рисунок 5.13 – Розподіл дотичних напружень на контакті клей-анкер (суцільні лінії – розрахункові, пунктирні – експериментами) залежно від глибини закладення арматурного стрижня 1 : 1 – за $l_{\text{анк.}} = 17,5 d_s = 35$ см; 2 – за $l_{\text{анк.}} = 22,5 d_s = 45$ см

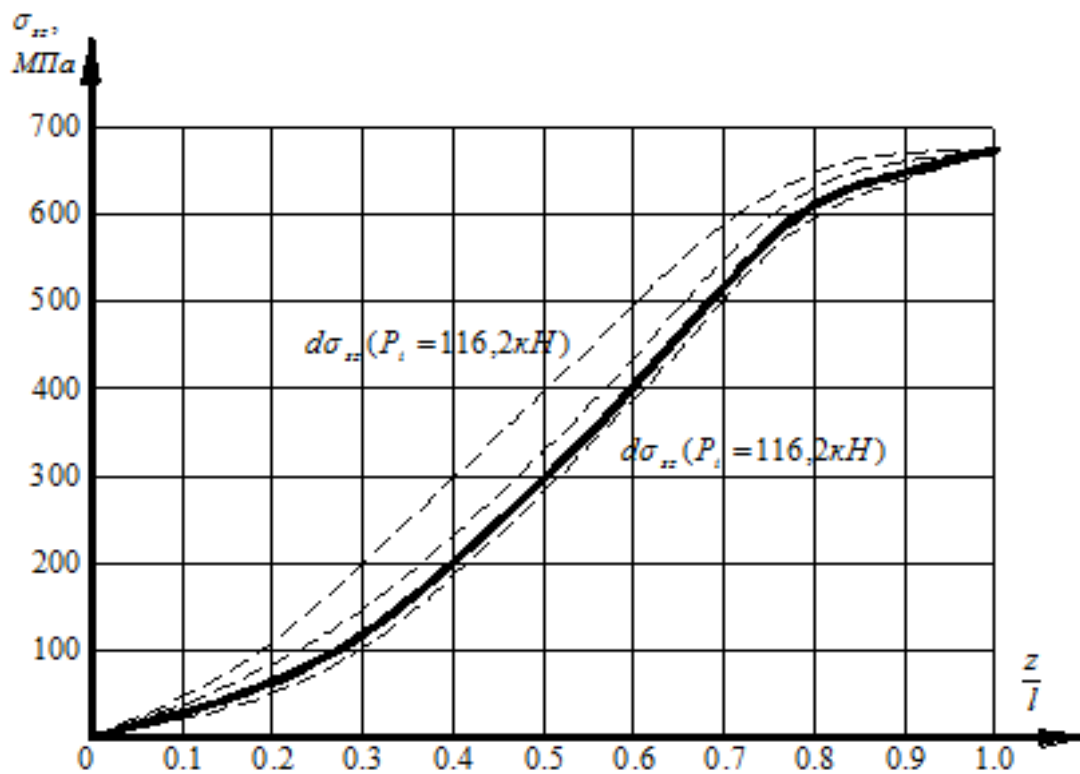


Рисунок 5.14 – Довірчий інтервал для експериментальної епюри $d\sigma_{\text{сз}} (P_i = 116,2 \text{ кН})$

Приклад розрахунку анкерного з'єднання. Арматурний стрижень діаметром $d_s = 2$ см класу А500С закладають у бетон класу С12/15 на глибину $l_{анк.} = 17,5 d_s$ і $l_{анк.} = 22,5 d_s$ за допомогою акрилового клею з модулем пружності $E(t) = 0,878 \times 10^4$ МПа. Товщина клейового шару $\delta_k = 1$ см, бетонної оболонки $\delta_c = 3,5$ см. Розрахункове навантаження на анкер згідно з ДСТУ 3760 : 2006 $R_s = 450$ МПа.

$$r_1 = r_s = 1 \text{ см};$$

$$r_2 = r_s + \delta_k = 1 + 1 = 2 \text{ см};$$

$$r_3 = r_s + \delta_k + \delta_c = 1 + 1 + 3,5 = 5,5 \text{ см}.$$

Розраховуємо геометричні характеристики анкерного з'єднання

для $l_{анк.} = 17,5 d_s$: $d_s = 17,5 \times 2,0 = 35$ см

$$l_0 = \frac{l_{анк.}}{r_1} = \frac{35}{1} = 35 \text{ см}; \quad l_2 = \frac{l_{анк.}}{r_3} = \frac{35}{2} = 17,5 \text{ см}; \quad l_3 = \frac{l_{анк.}}{r_3} = \frac{35}{5,5} = 6,36 \text{ см};$$

для $l_{анк.} = 22,5 d_s$: $d_s = 22,5 \times 2,0 = 45$ см

$$l_0 = \frac{l_{анк.}}{r_1} = \frac{45}{1} = 45 \text{ см}; \quad l_2 = \frac{l_{анк.}}{r_3} = \frac{45}{2} = 22,5 \text{ см}; \quad l_3 = \frac{l_{анк.}}{r_3} = \frac{45}{5,5} = 8,18 \text{ см}.$$

Максимальні значення напруг у відносних величинах $E(t) = 0,878 \times 10^4$ МПа, коефіцієнти k_1, k_2, k_3, k_4 залежно від $l_{анк.}, l_1, l_2$ – наведені в таблиці 5.2:

k_1 – коефіцієнт, який враховує напругу в елементах анкерного з'єднання залежно від модуля пружності акрилового клею $E(t)$;

k_2 – поправочний коефіцієнт, який враховує глибину закладення анкера $l_{анк.}$;

k_3 – значення поправочного коефіцієнта, який враховує товщину клейового шару δ_k ;

k_4 – значення поправочного коефіцієнта, який враховує товщину бетонної оболонки δ_c ;

для $l_{анк.} = 17,5 d_s$ отримують:

$$\tau_{krz}^I = 450 \times 0,0558 \times 1 \times 1,01 \times 0,89 = 22,57 \text{ МПа};$$

$$\tau_{krz}^{II} = 450 \times 0,0265 \times 1 \times 1,08 \times 0,84 = 10,82 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{kz}^I = 450 \times 0,0180 \times 1 \times 1,12 \times 0,94 = 8,53 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{kz}^{II} = 450 \times 0,0095 \times 1 \times 1,15 \times 0,82 = 4,03 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{kr}^{I \max} = 450 \times 0,0248 \times 1 \times 1,06 \times 0,93 = 11,00 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{kr \min}^I = -450 \times 0,02788 \times 1 \times 1,10 \times 0,96 = -13,25 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{kr}^{II \max} = 450 \times 0,0048 \times 1 \times 1,12 \times 0,92 = 2,23 \text{ МПа}.$$

Таблиця 5.2 – Поправочні коефіцієнти, що враховують фізико-механічні характеристики акрилового клею і геометричні характеристики анкерного з'єднання

Вид напруження	k_1	k_2		k_3	k_4
		$17,5d_s$	$22,5d_s$		
τ_{krz}^I	0,0558	1	0,84	1,01	0,89
τ_{krz}^{II}	0,0265	1	0,80	1,08	0,84
σ_{kz}^I	0,0180	1	0,94	1,12	0,94
σ_{kz}^{II}	0,0095	1	0,99	1,15	0,82
$\sigma_{kr \min}^I \max$	+0,0248	1	+0,97	+1,06	+0,93
	-0,0278	-1	-0,98	-1,10	-0,96
$\sigma_{kr \min}^{II \max}$	+0,0048	1	+0,96	+1,12	+0,92
	-0,0050	-1	-0,99	-1,28	-0,98
$\sigma_{k\theta \min}^I \max$	+0,0291	1	+0,95	+1,06	+0,96
	-0,0219	-1	-1	-1,07	-0,96
$\sigma_{k\theta \min}^{II \max}$	+0,0028	1	+0,96	+1,16	+1,12
	-0,0030	-1	-1	-1,25	-1,03

$$\sigma_{kr \min}^{II} = -450 \times 0,0050 \times 1 \times 1,28 \times 0,98 = -2,82 \text{ МПа}$$

$$\sigma_{k\theta}^{I \max} = 450 \times 0,0291 \times 1 \times 1,06 \times 0,96 = 13,33 \text{ МПа}$$

$$\sigma_{k\theta \min}^I = -450 \times 0,0219 \times 1 \times 1,07 \times 0,96 = -10,12 \text{ МПа}$$

$$\sigma_{k\theta}^{II \max} = 450 \times 0,0028 \times 1 \times 1,16 \times 1,12 = 1,64 \text{ МПа}$$

$$\sigma_{k\theta \min}^{II} = -450 \times 0,0030 \times 1 \times 1,25 \times 1,03 = -1,74 \text{ МПа};$$

для $l_{анк.} = 22,5 d_s$ отримуємо:

$$\tau_{krz}^I = 450 \times 0,0558 \times 0,84 \times 1,01 \times 0,89 = 18,96 \text{ МПа}$$

$$\tau_{krz}^{II} = 450 \times 0,0265 \times 0,80 \times 1,08 \times 0,84 = 8,66 \text{ МПа}$$

$$\sigma_{kz}^I = 450 \times 0,0180 \times 0,94 \times 1,12 \times 0,94 = 8,02 \text{ МПа}$$

$$\sigma_{kz}^{II} = 450 \times 0,0095 \times 0,99 \times 1,15 \times 2,48 = 12,07 \text{ МПа}$$

$$\sigma_{kr}^{I \max} = 450 \times 0,0248 \times 0,97 \times 1,06 \times 0,93 = 10,67 \text{ МПа}$$

$$\sigma_{kr \min}^I = -450 \times 0,0279 \times 0,98 \times 1,10 \times 0,96 = -12,99 \text{ МПа}$$

$$\sigma_{kr}^{II \max} = 450 \times 0,0048 \times 0,96 \times 1,12 \times 0,92 = 2,14 \text{ МПа}$$

$$\sigma_{kr \min}^{II} = -450 \times 0,0050 \times 0,99 \times 1,28 \times 0,98 = -2,79 \text{ МПа}$$

$$\sigma_{k\theta}^{I \max} = 450 \times 0,0291 \times 0,95 \times 1,06 \times 0,96 = 12,66 \text{ МПа}$$

$$\sigma_{k\theta \min}^I = -450 \times 0,0219 \times 1 \times 1,07 \times 0,96 = -10,12 \text{ МПа}$$

$$\sigma_{k\theta}^{II \max} = 450 \times 0,0028 \times 0,96 \times 1,16 \times 1,12 = 1,57 \text{ МПа}$$

$$\sigma_{k\theta \min}^{II} = -450 \times 0,0030 \times 1 \times 1,25 \times 1,03 = -1,74 \text{ МПа.}$$

Порівнявши значення отриманих напружень із розрахунковими опорами матеріалів, які утворюють з'єднання, перевіряємо його.

Міцність на зсув і відрив на контакті клей–метал (адгезійна міцність) для акрилових клеїв відповідно $\tau_{кл.} = 27$ МПа і $\sigma = 14$ МПа [145]. Когезійна – при розтягуванні $\sigma_p = 20$ МПа, стиску $\sigma_{см.} = 60$ МПа [44, 47]. Розрахункові характеристики бетону згідно з [173] такі: $f_{cd} = 11,5$ МПа і $f_{ctk} = 2,5$ МПа. Отримані напруги в клеї і бетоні нижче розрахункових. Радіальні напруження розтягу в бетоні перевищують f_{ctk} , проте це відбувається в місці виходу анкера в фундамент, тому цю частину фундаменту армують для сприйняття розтягувальних напружень.

6 АКРИЛОВІ КЛЕЇ В БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЯХ

Застосування пластмас на основі акрилових полімерів для виготовлення несучих елементів обмежена. Це пояснюється низькими значеннями модуля пружності пластмас і обумовлена цим деформування матеріалів [174, 175]. Більш широко використовуються полімери як клеї для фіксації та з'єднання стиків конструкційних елементів, що мають достатню жорсткість за допустимого розподілу несучого навантаження [176, 177].

Полімерні клеї в будівництві наразі використовуються переважно в трьох напрямках: під час проведення оздоблювальних робіт (покриття підлог, оздоблення стін та ін.); під час виготовлення будівельних конструкцій (огороджувальні конструкції, покрівля, гідроізоляція та ін.); під час монтажу санітарної техніки і трубопроводів.

Вимоги до міцності в будівництві здебільшого нижчі, ніж у машинобудуванні та інших галузях. Разом із тим клейові з'єднання в будівництві мають не менше 50 років, бути нетоксичними під час експлуатації, мати порівняно низьку вартість.

6.1 Застосування акрилових клеїв для анкеростійких будівельних конструкцій

Як за кордоном, так і на Україні накопичено великий досвід застосування клейового анкерування арматурних стрижнів для анкеровстановлювальних робіт під час реконструкції, ремонту та посилення бетонних і залізобетонних конструкцій. Таке анкерування має низку переваг:

- знижуються терміни ремонту та реконструкції будівель і споруд;
- зменшується енерго- і матеріаломісткість робіт;
- знижується вартість і трудомісткість робіт;
- можлива установка арматурних стрижнів у різних погодних умовах;
- у деяких випадках цей метод є практично єдиною можливим (наприклад: зміна товщини фундаменту на невелику величину за значного збільшення навантажень);
- простота, надійність та висока технологічність виробництва робіт;
- можливість прикладати проектні навантаження на реконструйовані й посилені конструкції та ділянки через 6–24 години, а не 72 години, як для конструкцій посилені звичайним способом;

– кріплення арматурних стрижнів в існуючих бетонних і залізобетонних конструкціях з використанням акрилового клею є економічно виправданим і найбільш прогресивним;

– акриловий клей малокомпонентний, простий і надійний в приготуванні. Завод-виробник постачає компоненти клею в комплекті, що полегшує організацію забезпечення анкеровстановлювальних робіт;

– акриловий клей є екологічно безпечною речовиною та ніяк не впливає на людину і навколишнє середовище.

Спосіб закріплення арматурних стрижнів за допомогою жорсткої цементно-піщаної суміші (віброзачеканка) дозволяє здійснювати навантаження анкерного пристрою через три доби [178, 179]. Недоліком віброзачеканки є необхідність використання спеціального механізму для ущільнення суміші, багатокомпонентність та складність її приготування, висока трудомісткість. Тому кріплення арматурних стрижнів на існуючих бетонних або залізобетонних конструкціях за допомогою епоксидних, силіконових і особливо акрилових клеїв є найбільш прогресивним, економічним і менш трудомістким.

Для підтвердження перерахованих вище переваг методу анкерування арматурних стрижнів $\varnothing 20$ А500С і $\varnothing 25$ А500С із закріпленням їх у тілі бетону акриловим клеєм були проведені дослідно–промислові впровадження на 2-х об'єктах.

І об'єкт – реконструкція котельні.

Головною метою реконструкції котельні була заміна котла застарілої модифікації на газовий котел нового зразка марки ДІВ-4-14-ГМ-О. Під запроектований котел необхідно було виконати реконструкцію існуючого фундаменту. Для визначення фізичного стану фундаменту та обсягів передбачуваних робіт було здійснено обстеження цього конструктивного елемента. Обстеженням встановлено:

– існуючий фундамент має складну конфігурацію з максимальними геометричними розмірами в плані 5,4 м \times 3,6 м. Глибина закладення становить – 3,6 м (рис. 6.1);

– тіло бетону фундаменту знаходиться в хорошому стані та потребує косметичного ремонту;

– проектований газовий котел марки ДІВ-4-14ГМ-О має такі параметри: довжина котла – 6 820 мм, ширина котла – 4 300 мм, висота котла – 5 050 мм, теплопродуктивність – 2,9 МВт.

Таким чином, виходячи з габаритних розмірів газового котла, необхідно змінити конфігурацію вже існуючого фундаменту зі збільшенням його геометричних розмірів і забезпечити необхідну несучу здатність ділянок, які зводяться.

План реконструйованого фундаменту подано на рисунку 6.1. Його геометричні розміри мали складати 7 300 мм × 4 800 мм. Глибина закладення фундаменту залишалася колишньою.

Мета дослідно-промислового впровадження полягала в зміні конфігурації фундаменту та його розмірів шляхом з'єднання існуючого тіла бетону зі свіжоукладеним бетоном за допомогою клейового анкерування арматурних стрижнів. Водночас зберігається обсяг існуючого фундаменту – $V = 83,1 \text{ м}^3$.

Технологічна послідовність операцій під час реконструкції фундаменту:

- риття траншеї по периметру фундаменту на глибину – 3,6 м;
- підготовка поверхні існуючого фундаменту: очищення від пилу і бруду, відбиття відшарованих ділянок бетону;
- розмічання місць під шпури, під час якої відстань арматури до межі фундаменту і між стрижнями повинне бути не менше $5 d_s$ встановлюваних стрижнів ($\varnothing 20$ і $\varnothing 25$ мм) і дорівнює $25 \times 5 = 125$ мм.

Прийняли: по висоті фундаменту шпури розмітити з кроком 500 мм (рис. 6.1, перетин 1–1), а по периметру встановили крок стрижнів 300 мм;

– буріння шпурів у тілі існуючого бетону. Шпури бурились на глибину $17,5 d_s$ закладення арматурного стрижня ($\varnothing 20$ і $\varnothing 25$), що склало 450 мм. Напрямок пробурених шпурів щодо рівня землі – горизонтальний. Шпури бурились діаметром 30 мм;

– заготівля анкерів з арматурних стрижнів серпоподібного профілю $\varnothing 20$ і $\varnothing 25$ А500С;

– заповнення шпурів високов'язкого модифікованим акриловим клеєм, до складу якого входили спеціальні домішки, які підвищують його адгезійну та когезійну міцність;

– установка опалубки з металевих щитів. Внутрішні поверхні щитів, перед заповненням бетоном обмазувалися спеціальною сумішшю для запобігання схоплювання металу з бетоном;

– установка арматурних стрижнів. Арматуру встановлювали повільним зануренням у шпур, наповнений клеєм. Усього встановлено стрижнів $\varnothing 20$ А500С – 311 шт. і $\varnothing 25$ А500С – 216 шт.;

– для забезпечення проектного положення арматурних стрижнів встановлювали кільцеві фіксатори (рис. 6.2, 6.3). Для забезпечення стійкості просторової конструкції випуски встановлених анкерів з'єднувалися з вертикально та горизонтально розташованими стрижнями арматури за допомогою в'язального дроту. Створена арматурна конструкція забезпечувала сприйняття проектних навантажень;

– нанесення акрилового клею без модифікувальних домішок на вже підготовлену поверхню існуючого фундаменту;

– укладання бетону в опалубку. На момент укладання рухливість бетону (ОК) становила 3–4 см. Бетон укладали шарами, товщина яких не перевищує 1,25 довжини робочої частини вібратора. Мінімальна товщина бетонного шару становила 200 мм. Загальний обсяг укладеного бетону склав 61,1 м³.

У результаті впровадження розробки і збереження обсягу існуючого фундаменту зекономлено: металу 7,1 т, бетону 83,1 м³, трудових витрат 290 люд.-днів. Крім того, застосування анкерування арматури акриловими клеями дозволяє скоротити час уведення об'єкта в експлуатацію в 7 разів.

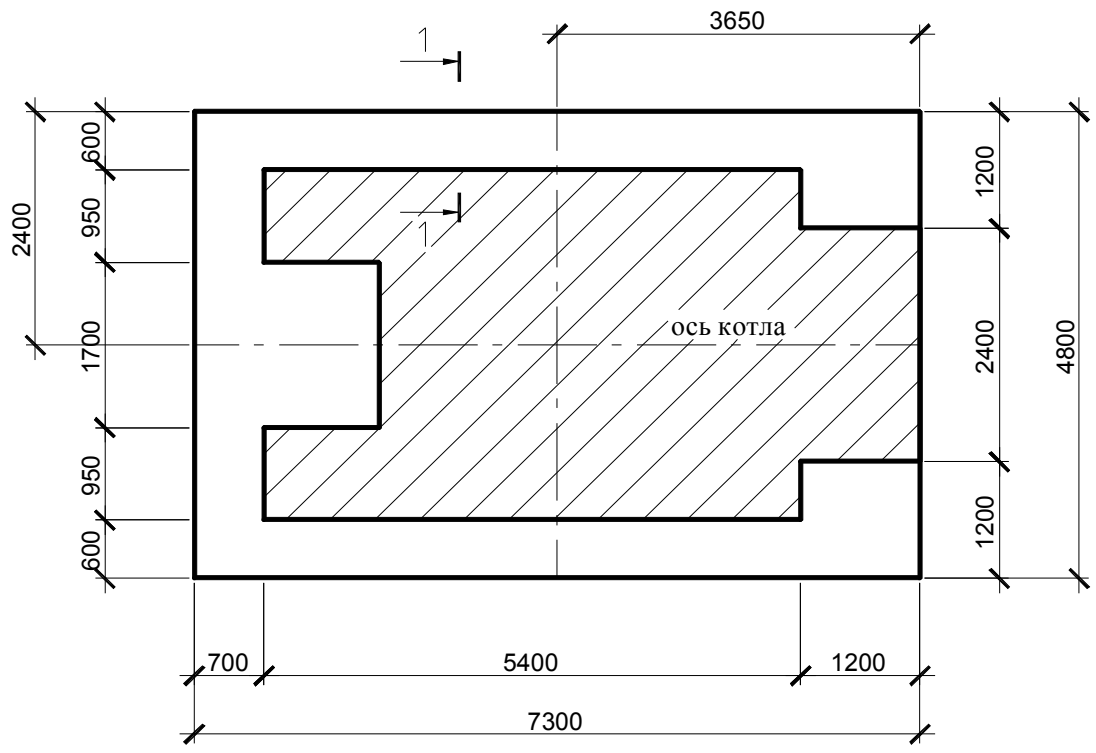
II об'єкт – реконструкція житлового будинку за адресою: Донецька обл., м. Кіровське 43 квартал, буд. 9.

До складу реконструкції житлового будинку входили роботи із збільшення площі поперечного перерізу фундаменту з подальшим збільшенням його несучої здатності. Обстеженням встановлено:

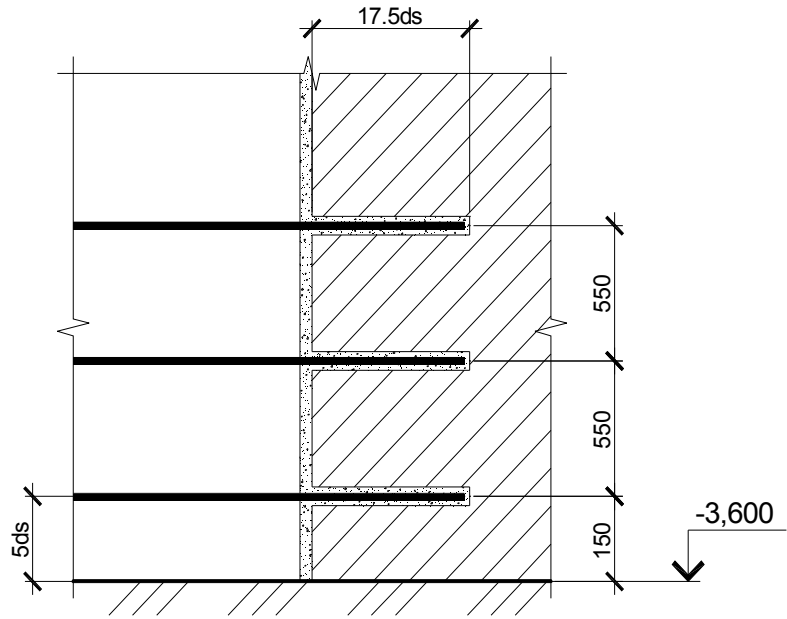
– розміри будівлі, а отже і самого реконструйованого фундаменту в осях склали 47,0 м × 12,0 м;

– фундаменти – стрічкові, виконані з бутового каменю. Товщина стін фундаменту – 600 мм. Підставою під стіни фундаменту слугує бетонна подушка завтовшки 550 мм і шириною 400 мм, рахуючи від зовнішньої межі стіни фундаменту і розмірами в плані 47,8 м × 12,8 м. Висота фундаменту – 1,2 м (рис. 6.4);

– тіло фундаменту знаходиться в незадовільному стані. На площі поверхні фундаменту (близько 60 %) відсутній міжшовний розчин, спостерігається повсюдне руйнування самого бутового каменю і розмив кладки, випадання буту із загальної конструкції фундаменту.



1-1



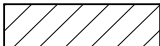

Умовні позначення:  – старий фундамент;
 – новий фундамент.

Рисунок 6.1 – Схема реконструкції фундаменту

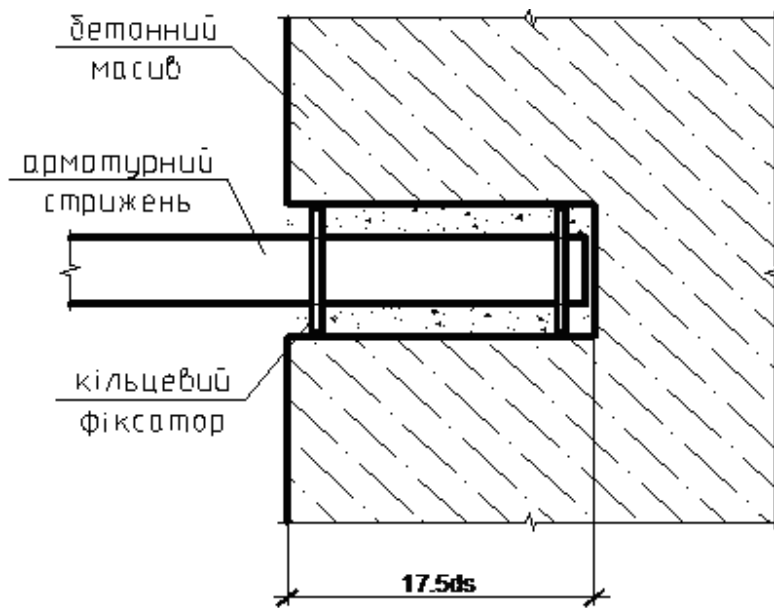


Рисунок 6.2 – Установка арматурного стрижня в проектне положення за допомогою кільцевого фіксатора



Рисунок 6.3 – Зовнішній вигляд кільцевого фіксатора на арматурному стрижні

Отже, на підставі проведеного обстеження встановлено: обстежений стан фундаменту – незадовільний, несуча здатність мінімальна.

Мета дослідно-промислового впровадження. Відновити несучу здатність стрічкового бутового фундаменту шляхом збільшення площі його поперечного перерізу. З'єднання старого фундаменту з свіжоукладеним бетоном зробити за допомогою клейової анкеровання арматурних стрижнів. Реконструкцію фундаменту проводили в період із 17.09.2012 по 21.09.2012 за наведеною схемою (рис. 6.5).

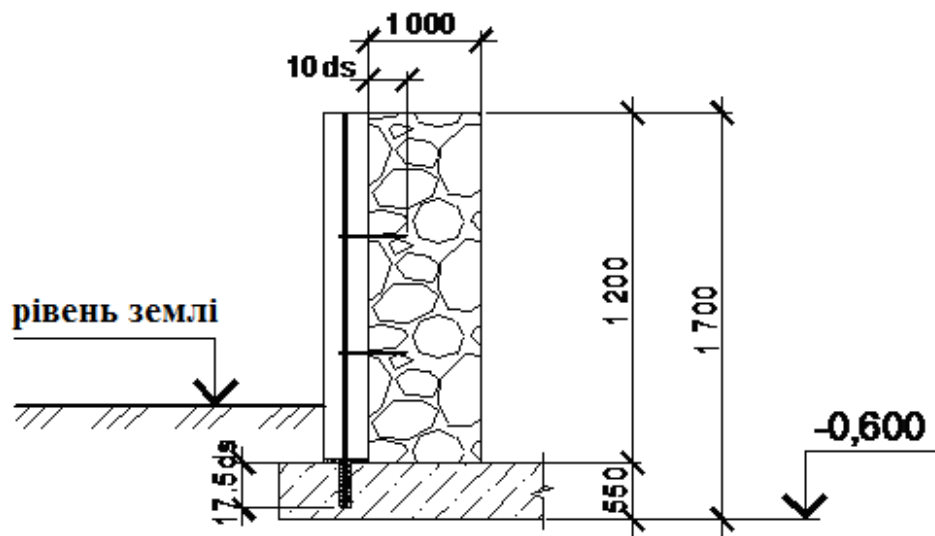
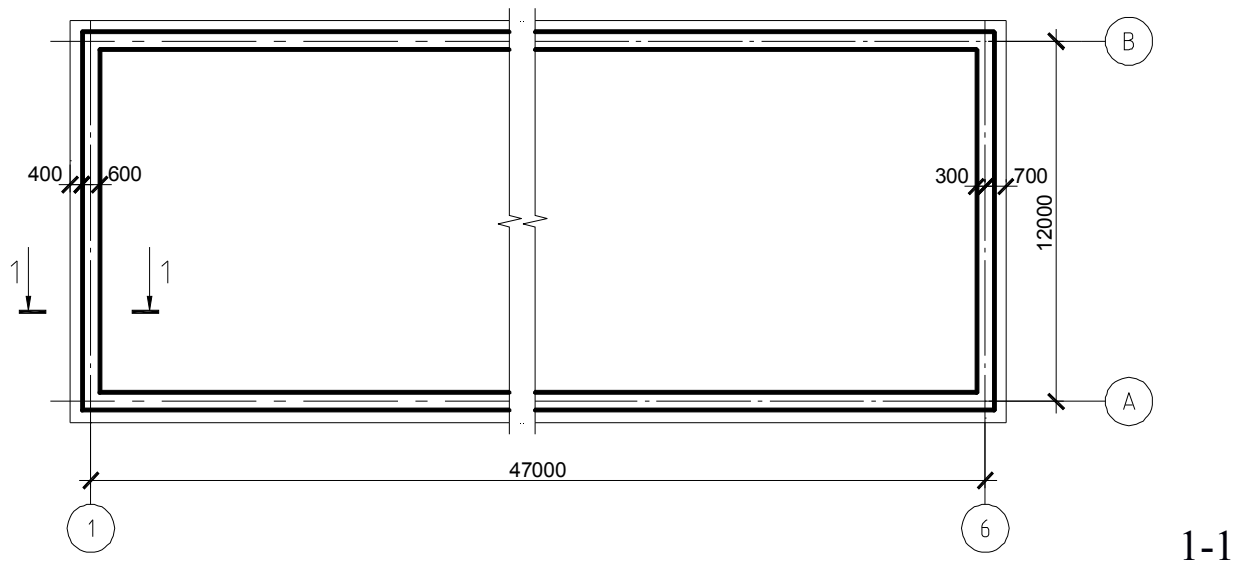


Рисунок 6.4 – Схема стрічкового фундаменту реконструюється житлового будинку

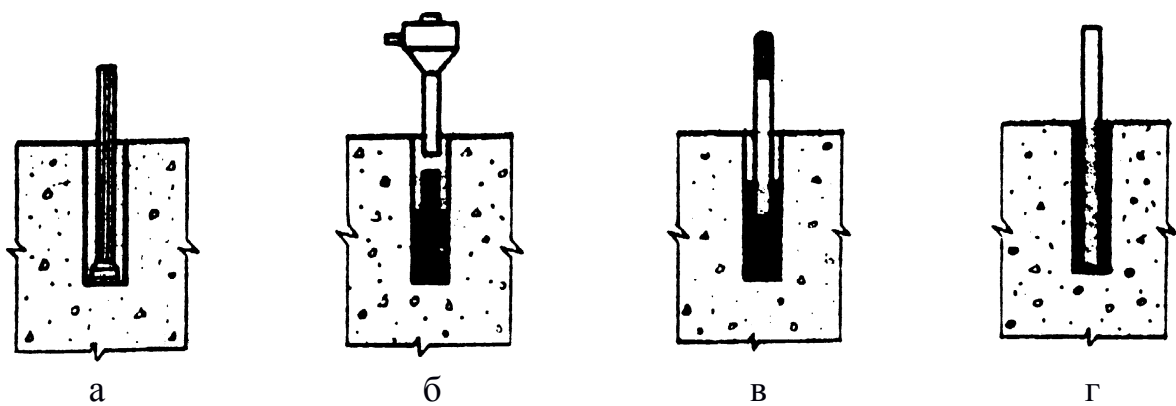


Рисунок 6.5 – Установка арматурних стрижнів: а – буріння шпурів; б – заливка акрилового клею в шпури; в – установка арматурного стрижня в шпури; г – установка арматурного стрижня в проектне положення

Технологічний процес підсилення фундаменту проходив у такому порядку:

- бетонну подушку і поверхню бутового фундаменту очистили від ґрунту, сміття і пилу. Зробили забутку місць, що утворилися в результаті випадання каменю;

- виконали розмітку шпурів під установку арматури (рис. 6.4). Згідно з поданою схемою, шпури розташовуються уздовж усього периметра фундаменту в 1 ряд з кроком 300 мм;

- у бетонній подушці пробурили вертикальні шпури (рис. 6.6) на глибину ~ 400 мм, що становить не менше $17,5 d_s = 17,5 \times 20 = 350$ мм і діаметром 30 мм;

- заготовили арматурні стрижнів у кількості 1 180 шт.;

- шпури заповнили модифікованим акриловим клеєм. Клей виготовляли на будівельному майданчику. Заливали клей самопливом;

- арматурні стрижні $\varnothing 20$ А500С встановлювали вертикально, повільним зануренням у шпури заповнені клеєм;

- для забезпечення проектного положення арматурних стрижнів встановлювали кільцеві фіксатори (рис. 6.3). Після набору клеєм проектної міцності, встановлені стрижні з'єднувалися з горизонтально розташованими стрижнями арматури за допомогою в'язального дроту. Стійкість виготовленої конструкції забезпечували анкери, забиті в бутovu кладку фундаменту акриловими клеями (рис. 6.7);

- опалубку встановлювали з готових дерев'яних щитів згідно з вимогами технічних умов;

- поверхню бетонної подушки фундаменту вкрили звичайним акриловим клеєм, який містить тільки акриловий полімер і наповнювач у вигляді кварцового піску;

- укладання важкого бетону рухливістю (ОК) 3–4 см виконували шарами з подальшим ущільненням вібратором. Товщина шару, що ущільнюється, коливалася від 200 мм до 600 мм. Загальний обсяг укладеного бетону в опалубку склав $47,2 \text{ м}^3$;

- через 72 години або 3 доби виробили разопалубку конструкції (рис. 6.9).



а



б

Рисунок 6.6 – Приклад реконструкції та посилення фундаменту (установка арматурних стрижнів у пробурені шпури)



Рисунок 6.7 – Приклад реконструкції та посилення фундаменту (установка арматурних стрижнів у пробурені шпури і забезпечення стійкості)



Рисунок 6.8. Приклад реконструкції та посилення фундаменту (спостереження за фундаментом)



Рисунок 6.9 – Приклад реконструкції та посилення фундаменту (разопалубка конструкції)

Спостереження, які тривають сьогодні за поведження фундаментів і з'єднань залізобетонних елементів, що працюють під навантаженням, вказують на цілісність анкерних з'єднань (рис. 6.8).

У результаті проведених робіт із реконструкції та посилення фундаменту із застосуванням клейових анкерних з'єднань досягнуто значне скорочення витрати бетону, металу і трудових витрат.

6.2 Інші області застосування акрилових клеїв у будівництві

Новою сферою використання клейових з'єднань металів на основі синтетичних полімерів є будівельні конструкції, зокрема будівництво мостів [180].

До клеїв і клейових з'єднань для сталевих мостових конструкцій висуваються такі вимоги:

- міцність при статичних і динамічних навантаженнях;
- здатність твердіти без нагрівання та за мінімального тиску;
- простота підготовки поверхні під склеювання;
- стійкість до впливу змінних температур;
- мала чутливість міцності з'єднання до коливань товщини клейового шва.

Деякі типи розроблених акрилових клейових складів задовольняють зазначеним вимогам, оскільки тверднуть без нагрівання і у разі застосування наповнювача забезпечують стійкі клейові з'єднання до дії температур від -30 до +80 °C [181].

Ефективним є застосування акрилових складів для склеюванні металу під час ремонту сталевих трубопроводів для газо- і водопостачання без їхнього демонтажу. Акриловими клеями можна приклеювати металеві капсулі, що підтримують електрокабелі, безпосередньо до кам'яних або бетонних стін без використання спеціальних стійок [182]. Запропоновано приклеювати металеві фасонки до деревини при виготовленні великогабаритних дерев'яних балок [183].

Перевагою таких клеїв є можливість варіювання співвідношення мономерної та полімерної частини (порошку), що містять окислювально-відновлювальну систему, у допустимих межах концентрацій без значної зміни адгезійних і когезійних параметрів [42, 45, 184–187]. Це має важливе практичне значення, оскільки в умовах приготування клею (особливо в будівельних умовах) буває важко визначити точну кількість компонентів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кардашов Д. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Полимерные клеи / Д. А. Кардашов, А. П. Петрова – М. : Химия, 1983. – 256 с.
2. Кардашов Д. А. Конструкционные клеи / Д. А. Кардашов. – М.: Химия, 1980. – 288 с.
3. Берлин А. А. Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М. : Химия, 1969. – 320 с.
4. Кардашов Д. А. Синтетические клеи / Д. А. Кардашов. – 3-е изд. перераб. и доп. – М. : Химия, 1976. – 504 с.
5. Технология пластических масс ; под ред. В. В. Коршака. – 2-е изд. перераб. и доп. – М. : Химия, 1976. – 608 с.
6. Басин В. А. Адгезионная прочность / В. А. Басин. – М. : Химия, 1981. – 125 с.
7. Адгезия, клеи, цементы, припои ; под ред. Н. Дебройна, Р. Гувинка ; пер. с англ. А. Л. Козловского. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1954. – 582 с.
8. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / [А. А. Абрамзон, Л. Е. Боброва, Л. П. Зайченко и др.]; под ред. А. А. Абрамзона и Е. Д. Щукина. – Л. : Химия, 1984. – 392 с.
9. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе / А. Ф. Николаев. – Л. : Химия, 1964. – 779 с.
10. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. – М. : Химия, 1977. – 304 с.
11. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски ; пер. с англ. под ред. П. Г. Бабаевского. – М. : Химия, 1981. – 736 с.
12. Принципы создания композиционных полимерных материалов / [А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, В. Г. Ошмян, Н. С. Ениколов]. – М. : Химия, 1990. – 510 с.
13. Клеи и герметики / под ред. Д. А. Кардашова. – М. : Химия, 1978. – 197 с.
14. Справочник по пластическим массам ; под ред. В. М. Катаева. – М. : Химия, 1975. – 568 с.

15. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / А. М. Пакен ; пер с нем. П. М. Валецкого ; под ред. Л. С. Эфроса. – Л. : Ленинградское отделение Госхимиздата, 1962 – 964 с.

16. Грасси Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт ; пер. с англ. Е. А. Маслова ; под ред. Г. Е. Заикова. – М. : Мир, 1988. – 446 с.

17. Андреева А. В. Основы физико-химии и технологии композитов / А. В. Андреева. – М. : Изд-во журнала «Радиотехника» ИПРЖР, 2001. – 301 с.

18. Ковачич Л. Склеивание металлов и пластмасс / Л. Ковачич ; пер. со словац. И. В. Холодовой ; под ред. А. С. Фрейдина. – М. : Химия, 1985. – 240 с.

19. Клеевые соединения древесины и бетона в строительстве / [Л. Н. Шутенко, В. З. Клименко, Ю. Д. Кузнецов и др.]. – Киев : Будівельник, 1990. – 136 с.

20. Баженов Ю. М. Прочность и деформативность клеевых соединений на основе метилметакрилата / Ю. М. Баженов, Н. Г. Матков, В. Я. Тянь // Жилищное строительство. – Харьков : ХИИГХ, 1981. – № 12. – С. 19–20.

21. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе / А. Ф. Николаев. – Л. : Химия, 1964. – 779 с.

22. Барг Э. Й. Технология синтетических пластических масс / Э. Й. Барг ; под ред. С. Н. Ушакова. – Л. : Госхимиздат, 1954. – 656 с.

23. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии / [М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.]; под ред. А. А. Берлина. – СПб. : Профессия, 2008. – 560 с.

24. Достижения в области создания и применения в промышленности клеев ; под ред. А. П. Петровой. – М. : МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1983. – 184 с.

25. Белый В. А. Адгезия полимеров к металлам / В. А. Белый, Н. И. Егоренко, Ю. М. Плесневский. – Минск : Наука и техника, 1971. – 287 с.

26. Забашта В. Ф. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения / В. Ф. Забашта, Г. А. Кривов, В. Г. Бондарь. – Киев : Техника, 1993. – 160 с.

27. Вильнав Ж.-Ж. Клеевые соединения / Ж.-Ж. Вильнав ; пер. с фр. Л. В. Синегубовой ; под ред. Г. В. Малышевой // Мир материалов и технологий. – М. : Техносфера, 2007. – 384 с.

28. Химическая энциклопедия / [И. Л. Кнунянц и др.]. – М. : Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 623 с.

29. Козлов В. В. Исследование возможности усиления железобетонных конструкций с помощью эпоксидных клеев на действие кратковременных динамических нагрузок : дисс. ... канд. техн. наук / В. В. Козлов. – М. : МИСИ, 1969. – 220 с.

30. Козловский А. Л. Клеи и склеивание / А. Л. Козловский // Новое в жизни, науке, технике. – М. : Знание, 1976. – № 6. – 64 с. – Серия : Химия.

31. Микульский В. Г. Сцепление и склеивание бетона в сооружениях / В. Г. Микульский, Л. А. Игонин. – М. : Стройиздат, 1965. – 127 с.

32. Поциус А. В. Клеи, адгезия, технология склеивания / А. В. Поциус ; пер. с англ. Ю. А. Гаращенко ; под ред. Г. В. Комарова. – СПб. : Профессия, 2007. – 376 с.

33. Handbook of composites / ed. by G. Lubin. – NY. : Van Nostrand Reinhold, 1982. – 786 p.

34. Christensen R. M. Mechanics of composite materials / R. M. Christen. – NY etc. Wiley, 1979. – 348 p.

35. Polymer engineering composites / ed. by M. O. W. Richardson. – London : Applied science publishers Ltd, 1977. – 568 p.

36. Вацулик П. Химия мономеров / П. Вацулик. – М. : Издательство иностранной литературы, 1960. – 735 с.

37. Благоднарова А. А. Лаковые эпоксидные смолы / А. А. Благоднарова, А. И. Непомнящий. – М. : Химия, 1970. – 248 с.

38. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / А. А. Берлин, Г. В. Королев, Т. Я. Кафели, Ю. М. Сивергин. – М. : Химия, 1983. – 232 с.

39. Лосев И. П. Химия синтетических полимеров / И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. – М. : Химия, 1971. – 617 с.

40. Гарбуз А. О. Акриловые клеи повышенной термостойкости / А. О. Гарбуз, С. М. Золотов // Проблемы и перспективы ресурсосбережения в жилищно–коммунальном хозяйстве : материалы междунар. науч.-техн. конф. – Харьков : ХГАГХ, 1996. – С. 25–28.

41. Опыт применения клеевых соединений в строительстве / М. С. Золотов, Л. Н. Шутенко, Н. А. Псурцева, В. В. Душин. – Харьков : ХИИКС, 1985. – 98 с.

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

43. Гарбуз А. О. Анкерные соединения на акриловых клеях с повышенной адгезионной прочностью / А. О. Гарбуз // Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве : материалы IV Укр. науч.-техн. конф. – Харьков : ХНАГХ, 1998. – С. 12–14.

44. Золотов С. М. Технологические свойства акриловых клеев / С. М. Золотов. // Строительство, материаловедение, машиностроение : сб. науч. трудов. – Днепропетровск : ПГАСА, 2010. – Вып. 56. – С. 183–187.

45. Золотов С. М. Зависимость адгезионных свойств акриловых клеев от их состава / С. М. Золотов // Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве : материалы VIII Междун. науч.-техн. интернет-конф. – Харьков : ХНАГХ, 2008. – С. 12–14.

46. Золотов С. М. Композиция на основе акриловых полимеров для ремонта и восстановления бетонных и железобетонных конструкций зданий и сооружений / С. М. Золотов // Материалы и изделия для ремонта и строительства : междун. сб. науч. тр. – Новосибирск : НГАУ, 2007. – С. 165–168.

47. Золотов С. М. Влияние различных факторов на вязкость акриловых клеев / С. М. Золотов // Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. науч. трудов. – Днепропетровск : ПГАСА, 2005. – Вып. 35, Ч. 1. – С. 234–242.

48. Золотов С. М. Зависимость времени отверждения акриловых клеев от различных факторов / С. М. Золотов // Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии : материалы международного конгресса. – Вестник БГГУ им. Шухова научн.-теор. : журнал. – Белгород, 2003. – № 5, Ч. 1 – С. 48–52.

49. Пат. 88250 Україна, МПК С 04 В 14/6, С 08 L 33/00, С 09 J 133/4. Акрилова композиція для кріплення анкерних болтів / Л. М. Шутенко, С. В. Волювач, С. М. Золотов, В. С. Волювач, Н. М. Золотова ; Харків. нац. акад. міск. госп-ва. – № а200814710 ; заявл. 22.12.08 ; опубл. 25.09.09, Бюл. № 18.

50. Пат. 19417 Україна, МПК С 08 L 33/00. Полімерна композиція / Л. М. Шутенко, С. В. Волювач, М. С. Золотов, С. М. Золотова, В. С. Волювач ; Харків. нац. акад. міск. госп-ва. – № u200606830 ; заявл. 19.06.06 ; опубл. 15.12.2006, Бюл. № 12.

51. Пат. № 47560 Україна, МПК С 08 L 33/00. Сополімерна самотвердіюча композиція для кріплення анкерних болтів у бетоні / Л. М. Шутенко, С. В. Волювач, М. С. Золотов, В. С. Волювач, О. С. Скрипник ; Харків. нац. акад. міск. госп-ва. – № u200908900 ; заявл. 26.08.09 ; опубл. 10.02.10, Бюл. № 3.

52. Пат. № 45427 Україна, МПК С 08 L 33/00, С 09 J 133/4. Співполімерна самотвердіюча композиція / Л. М. Шутенко, С. В. Волювач, В. С. Волювач, М. С. Золотов, С. М. Золотов, О. С. Тарутина ; Харків. нац. акад. міск. госп-ва. – № u200905605 ; заявл. 01.06.09 ; опубл. 10.11.09, Бюл. № 21.

53. Пат. № 70687 Україна, МПК С 09 J 4/02, С 08 L 33/00, С 09 J 133/4. Самотвердіюча клейова композиція / Л. М. Шутенко, С. В. Волювач, Н. М. Золотова, С. М. Золотов, В. С. Волювач ; Харків. держ. акад. міск. госп-ва. – № 20031212140 ; заявл. 23.12.03 ; опубл. 15.10.04, Бюл. № 10.

54. Марек О. Акриловые полимеры / О. Марек, М. Томка ; пер. с чеш. В. А. Егорова ; под ред. Г. А. Носаева. – М. : Химия, 1966. – 319 с.

55. Баженов Ю. М. Бетонополимеры / Ю. М. Баженов. – М. : Стройиздат, 1983. – 472 с.

56. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон ; пер. с англ. И. Г. Абидора ; под ред. З. М. Зорина, В. М. Муллера. – М. : Мир, 1979. – 568 с.

57. Вакула В. Л. Физическая химия адгезии полимеров / В. Л. Вакула, Л. М. Притыкин. – М.: Химия, 1984. – 224 с.

58. Торкатюк В. И. Склеивание старого бетона с новым / В. И. Торкатюк, Н. М. Золотова // Коммунальное хозяйство городов : науч.-техн. сб. – Киев : Техника, 2002. – Вып. 42. – С. 92–98.

59. Ткаченко Р. Б. Кратковременна длительная и усталостная прочность арматурных стержней класса А500С акриловыми клеями: дисс. ... канд. техн. наук : 05.23.01 / Р. Б. Ткаченко. – Харьков, 2009. – 170 с.

60. Дерягин Б. В. Адгезия твердых тел / Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. П. Смилга. – М. : Наука, 1973. – 279 с.

61. Каргин В. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. – Изд. 2-е. – М.: Химия, 1967. – 231 с.

62. Adhesion and adhesives / ed. by N. A. De Bruyne and R Houwink. – NY. : Elsevier, 1982. – 517 p.

63. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров / С. С. Воюцкий. – М. : Ростехиздат, 1960. – 244 с.

64. Григорьев Г. А. Методы определения поверхностного натяжения жидкостей и энергии твердой поверхности / Г. А. Григорьев, В. Я. Киселев, В. С. Копытин. – М. : МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2005. – 72 с.

65. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивания / А. Д. Зимон. – М. : Химия, 1974. – 416 с.

66. Каргин В. А. Исследование смачиваемости твердой поверхности полимерами / В. А. Каргин и др. // Высокомолекул. соединения. – 1959. – Т. 1. – С. 1074–1079.

67. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: наука и технологии / Э. Кинлок ; пер. с англ. А. Б. Зильбермана; под ред. Л. М. Прыткина. – М. : Мир, 1991. – 484 с.

68. Липатов Ю. С. Адсорбция полимеров / Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева. – Киев : Наукова думка, 1972. – 196 с.

69. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика : избранные труды / П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1979. – 384 с.

70. Москвитин Н. И. Склеивание полимеров / Н. И. Москвитин. – М. : Лесн. пром-сть, 1968. – 304 с.

71. Москвитин Н. И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания / Н. И. Москвитин. – М. : Лесн. пром-сть, 1974. – 191 с.

72. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения смесей полимеров / Ю. С. Липатов // Украинский химический журнал. – 2002. – Т. 68, № 7/8. – С. 7–11.

73. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров / Ю. С. Липатов. – Киев : Наукова думка, 1984. – 344 с.

74. Дерягин Б. В. Адгезия. Исследования в области прилипания и клеящего действия / Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. – М. : Академия наук СССР, 1949. – 256 с.

75. Зимон А. Д. Адгезия пленок и покрытий / А. Д. Зимон. – М. : Химия, 1977. – 351 с.

76. Зимон А. Д. Адгезия пыли и порошков / А. Д. Зимон. – М. : Химия, 1976. – 431 с.

77. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд. перераб. и доп. – М. : Химия, 1988. – 464 с.

78. Griffith A. A. Fundamentals of Adhesion and Interfaces / A. A. Griffith // Phil. Trans. Roy. Soc, A 221. – 1921. – P. 163.

79. Иоффе А. Ф. Механические и электрические свойства кристаллов / А. Ф. Иоффе. – Л. : Наука, 1974.– Т. 1. – 327 с.

80. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – Киев : Наукова думка, 1990. – 200 с.

81. Бартнев Г. М. Физика и механика полимеров / Г. М. Бартнев, Ю. В. Зеленева. – М. : Высшая школа, 1983. – 391 с.

82. Берлин А. А. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) / А. А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – ISSER, 1995. – № 1. – С. 57–65.

83. Липатов Ю. С. Модификация свойств полимеров и полимерных материалов : в кн. «Синтез и исследование полимеров» / Ю. С. Липатов. – Киев : Наукова думка, 1965. – С. 56–63.

84. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах / Ю. С. Липатов. – Киев : Наукова думка, 1980. – 260 с.

85. Гауптман З. Органическая химия / З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане. – М. : Химия, 1979. – 832 с.

86. Композиционные материалы / [В. В. Васильев, В. Д. Протасов, В. В. Болотин и др.] ; под. общ. ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тернопольского. – М. : Машиностроение, 1990. – 512 с.

87. Крепление оборудования к готовым фундаментам / [Л. Н. Шутенко, М. С. Золотов, Ю. М. Смолянинов, Р. А. Спиранде и др.]. – Харьков : ХИИКС, 1982. – 60 с.

88. Микульский В. Г. Склеивание бетона / В. Г. Микульский, В. В. Козлов. – М. : Стройиздат. 1965. – 240 с.

89. Лисенко В. А. Защитно-конструкционные полимеррастворы в строительстве / В. А. Лисенко. – Київ : Будівельник, 1985. – 136 с.

90. Золотов С. М. Жизнеспособность акриловых клеев / С. М. Золотов // Баштові споруди: матеріали, конструкції, технології : Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури. – Макіївка : ДДАБА, 2005. – Вип. 2005-8 (56). – С. 74–79.

91. Грабак Ф. Исследование реакции между перекисью бензоила и диметиланилина в растворах : дисс. ... канд. хим. наук. / Ф. Грабак. – М., 1955. – 201 с.
92. Buck M. Polymethacrylate (PMMA) / M. Buck – Kunststoffe. – 1987. – № 10. – S. 1012–1016.
93. Промышленные полимерные композиционные материалы ; под ред. М. Ричардсона ; пер. с англ. под ред. П. Г. Бабаевского. – М. : Химия, 1980. – 420 с.
94. Григорьев А. П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. – М. : Высшая школа, 1986. – 495 с.
95. Воробьев В. А. Технология полимеров / В. А. Воробьев, Р. А. Андрианов. – М. : Высшая школа, 1980. – 304 с.
96. Микульский В. Г. Строительные материалы / В. Г. Микульский, В. Н. Куприянов, Г. П. Сахаров. – М. : Ассоциация строительных вузов, 2000. – 536 с.
97. Лосев И. П. Практикум по химии высокомолекулярных соединений / И. П. Лосев, О. Я. Федотова. – М. : Госхимиздат, 1962. – 289 с.
98. Коршунов М. А. Синтез и применение глицидилметакрилата. / М. А. Коршунов, В. С. Михлин // Тематический обзор. – М. : Химия, 1979. – 80 с. – Серия : Промышленность синтетического каучука.
99. Сорокин М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шоде, З. А. Кочнова. – М.: Химия, 1981. – 584 с.
100. Ошкая В. Я. Ангидридная конденсация / В. Я. Ошкая. – Рига : Зинатне, 1973. – 204 с.
101. Петрова А. П. Клеящие материалы / А. П. Петрова; под ред. Е. Н. Каблова, С. В. Резниченко. – М. : ЗАО Редакция журнала «Каучук и резина» (К и Р), 2002. – 196 с. – 134 с.
102. Бадалян В. Е. Производство и применение поливинилбутираля / В. Е. Бадалян, Ю. П. Кулешова. – М. : НИИТЭХИМ, 1984. – 18 с.
103. Берней И. И. Технология асбоцементных изделий / И. И. Берней, В. М. Колбасов. – М. : Стройиздат, 1985. – 243 с.
104. Мидлман С. Течение полимеров ; пер. с англ. С. Мидлман ; под ред. А. Я. Малкина. – М. : Мир, 1971. – 259 с.
105. Ровкина Н. М. Основы химии и технологии клеящих полимерных материалов / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков. – Томск : Изд-во ТПУ, 2005. – 104 с.

106. Marek O Akrilové polymery / O Marek, M. Tomka. – Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 1964.– 313 s.

107. Оудиан Дж. Основы химии полимеров / Дж. Оудиан ; пер. с. англ. Я. С. Выгодского и Т. М. Фрунзе ; под ред. В.В. Коршака. – М. : Мир, 1984. – 614 с.

108. Иржак В. И. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства) / В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян. – М. : Химия, 1979. – 248 с.

109. Структура и свойства полимерных материалов ; под ред. А. К. Малмейстера. – Рига : Зинатне, 1979. – 222 с.

110. Федоров В. В. Теория оптимального эксперимента / В. В. Федоров. – Л. : Наука, 1981. – 386 с.

111. Яковлев К. П. Математическая обработка результатов измерений / К. П. Яковлев. – М. : 1958. – 383 с.

112. Тагер А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – 4-е изд. перераб. и доп. – М. : Научный мир, 2007. – 576 с.

113. Структурные особенности полимеров : сб. науч. тр. ; под ред. Ю. С. Липатова. – Киев : Наукова думка, 1978. – 160 с.

114. Сагалаев Г. В. Модель наполненной системы. Свойства модельной системы / Г. В. Сагалаев // Наполнители полимерных материалов: материалы семинара. – М. : МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1969. – С. 18–30.

115. Симонов-Емельянов И. Д. Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров / И. Д. Симонов-Емельянов, В. Н. Кулезнев, Л. З. Трофимичева // Пластические массы: науч.-техн. журнал. – 1989. – № 1. – С. 19–22.

116. Кристен Р. Введение в механику композитов / Р. Кристен ; пер. с. англ. А. И. Бейля и Н. П. Жмудя ; под ред. Ю. М. Тернопольского. – М. : Мир, 1982. – 334 с.

117. Скрипник Е. С. Изменение когезионных свойств в наполненной акриловой клеевой композиции / Е. С. Скрипник, С. М. Золотов, М. С. Золотов // Унитех 11 : сб. докл. межд. науч. конф., Техн. университет, 18-19 ноября, г. Габрово. – Габрово, 2011. – С. 421–425.

118. Физико-химические свойства модифицированных акриловых клеев / М. С. Золотов, А. О. Гарбуз, С. В. Волювач, В. Е. Гарбуз // Повышение эффективности и надежности систем городского хозяйства : сб. науч. тр. – Киев : ИСИО, 1995. – С. 130–132.

119. Справочник по композиционным материалам : в 2-х кн. ; под ред. Дж. Любина ; пер. с англ. А. Б. Геллера и др. ; под ред. Б. Э. Геллера. – М. : Машиностроение, 1988.

120. Скрипник Е. С. Поверхностное натяжение в системе энергетических характеристик акриловых клеев / Е. С. Скрипник, С. М. Золотов // Комунальне господарство міст : науч.-техн. сб. – Харків : ХНАМГ, 2011. – Вип. 97. – С. 66–73.

121. Скрипник Е. С. Изменение поверхностной энергии в связующем акриловой композиции / Е. С. Скрипник, С. М. Золотов // Комунальне господарство міст : науч.-техн. сб. – Харків : ХНАМГ, 2011. – Вип. 99. – С. 474–478.

122. Contact Angle, Wettability and Adhesion / C. Della Volpe et al, Vol. 4 ; K.L. Mittal ed. – The Netherlands, Utrecht : VSP, 2006 – P. 79–99.

123. Devries R.L. Testing of Adhesive / R.L. Devries. P.R. Bergmeir // Handbook of Adhesive Technology. – Nev-York, 1994. – P. 104–111.

124. Kovačič Ľ. Lepenie kovov a plastov / Ľ. Kovačič. – Bratislava : ALFA, 1980. – 392 s.

125. Lowe G.B. Structural adhesives and compounds for use in construction industry / G.B. Lowe // Adhesive Age. – 1984. – № 16(12). – P. 4–45.

126. Matthews F. L. Composite materials : engineering and science / F.L. Matthews, R. D. Rawlings. – Boca Ration : Woodhead publishing limited, 1999. – 470 p.

127. Morra M. Polymer Interfaces and Emulsions / M. Morra, C. Della Volpe, S. Siboni – New York : Marcel Dekker, 1999 – P. 559.

128. Munse M. Kleben bei tiefen Temperature / M. Munse // Dauzeitung. – 1982. – № 12. – S. 651-654.

129. Slack T.K. Trends in the use of adhesives in construction / T. K. Slack. – Adhesive Age. – 1984. – № 17 (3). – P. 17-21.

130. Accu dyne test : [Electronic resource] / Diversified Enterprises. – Claremont : NH, 2009. – Access :http://www.accudynetest.com/liquid_attributes.html, free. – Title from screen.

131. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия : избранные труды / П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1978. – 368 с.

132. Ицкович С. М. Технология заполнителей бетона / С. М. Ицкович, Л. Д. Чумаков, Ю. М. Баженов. – М. : Высш. шк., 1991. – 272 с.

133. Мэтьюз Ф. Композитные материалы. Механика и технология / Ф. Мэтьюз, Р. Ролингс // Мир материалов и технологий. – М. : Техносфера, 2004. – 407 с.

134. Скрипник Е. С. Определение расстояния между частицами наполнителя различной крупности в акриловых клеях / Е. С. Скрипник, С. М. Золотов // Городской электротранспорт, электроснабжение и освещение городов : материалы XXXVI научно-технической конференции преподавателей, аспирантов и сотрудников Харьковской национальной академии городского хозяйства, 24–26 апреля, г. Харьков. – Харьков : ХНАГХ, 2012. – Ч. 2. – С. 146–148.

135. Игонин Л. А. Ремонт поврежденного бетона в сооружениях с использованием полимерных материалов / Л. А. Игонин // Технология и механизация гидроизоляционных работ промышленных, гражданских и энергетических сооружений: тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. совещ. – Ленинград, 1982. – С. 40–41.

136. Petrie E. M. Handbook of Adhesives and Sealants / E. M. Petrie. – NY : McGraw-Hill, 2000. – 902 p.

137. Скрипник Е. С. Влияние физико-механических факторов на адгезионные свойства акриловых клеев / Е. С. Скрипник, С. М. Золотов // Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве: материалы IX Межд. науч.-техн. интернет-конф., 25 ноября – 25 декабря, г. Харьков. – Харьков : ХНАГХ, 2009. – С. 22–24.

138. Гуль В. Е. Прочность полимеров / В. Е. Гуль. – М.-Л. : Химия, 1964. – 228 с.

139. Козлов П. М. Применение полимерных материалов в конструкциях, работающих под нагрузкой. – М.: Химия, 1966. – 364 с.

140. Композиционные материалы: разрушение и усталость ; под ред. Л. Браумана. – М.: Мир, 1978. – Т. 5. – 483 с.

141. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Л. Нильсен. – М.: Химия, 1978. – 310 с.

142. Композиционные материалы ; под ред. Д. М. Карпиноса. – Киев : Наукова думка, 1985. – 592 с.

143. Мэнсон Дж. Полимерные смеси и композиты / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг ; пер. с англ. ; под ред Ю. К. Гордовского. – М. : Химия, 1979. – 770 с.

144. Золотов С. М. Влияние вида нагружения на прочность и деформативность образцов акриловых клеев / С. М. Золотов // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса : Зовнішрекламсервіс, 2012. – Вып. 47. – С. 116–121.

145. Золотов С. М. Влияние кратковременного и длительного нагружения на прочность и деформативность акрилового клея / С. М. Золотов // Вісник Сумського національного аграрного університету : наук.-метод. журнал. – Суми : Університетська книга, 2007. – Вып. 12(12). – С. 120–124.

146. Золотов С. М. Прочность и деформативность улучшенных составов акриловых клеев для соединения элементов строительных конструкций / С. М. Золотов // Строительство, материаловедение, машиностроение : сб. науч. тр. – Днепропетровск: ПГАСА, 2012. – Вып. 65. – С. 227–233.

147. Золотов С. М. Модель деградации акриловых клеев / С. М. Золотов // Зб. наук. праць ЛНАУ. – Луганськ : ЛНАУ, 2004. – № 49/52. – С. 315–321.

148. Фрейдин А. С. Прочность и долговечность клеевых соединений / А. С. Фрейдин. – М. : Химия, 1981. – 270 с.

149. Петрова А. П. Поведение клеевых соединений при воздействии эксплуатационных факторов / А. П. Петрова, И. В. Семенычева. – М. : ОНТИ ВИАМ, 1986. – 54 с.

150. Кардашов Д. А. Полимерные клеи : Создание и применение / Д. А. Кардашов, А. П. Петрова. – М. : Химия, 1983. – 256 с.

151. Карягин А. В. Состояние воды в органических и неорганических соединениях / А. В. Карягин, Г. А. Кривенцова. – М. : Наука, 1973. – 174 с.

152. Zolotov M. S. Technology of at anchor bolts embedment into concrete by acrylic glues / M. S. Zolotov, O. Y. Suprun // European Applied Sciences. – Stuttgart, 2014. – № 5. – P. 81–83.

153. Бабаев В. Н. Технология закрепления в бетон арматурных стержней серповидного профиля класса А500С акриловыми клеями / В. Н. Бабаев, М. С. Золотов, А. Х. Дауд // Комунальне господарство міст : наук.-техн. зб. – Харків : ХНУМГ, 2014. – Вып. 112. – С. 9–16.

154. Професійний електроінструмент : каталог продукції фірми BOSCH. – 2012. – 416 с.

155. Профессиональное строительное оборудование : каталог фирмы HILTI. – 2013. – 262 с.

156. Drilling tools. Catalogue. – Poland : Gonar, 2008. – 120 s.

157. Воздвиженский Б. И. Современные способы бурения скважин / Б. И. Воздвиженский, А. К. Сидоренко, А. Л. Скортеков. – М. : Недра, 2006. – 246 с.

158. Ряшенцев Н. П. Ручные электрические машины ударного действия / Н. П. Ряшенцев и др. – М. : Недра, 2002. – 192 с.

159. Золотов М. С. Технические средства образования скважин в бетоне для заделки анкеров с помощью клеев / М. С. Золотов, Л. А. Нохрина // Коммунальное хозяйство городов : науч.-техн. сб. – Київ : Техніка, 1997. – Вип. 10. – С. 81–84.

160. Хрулев В. М. Прочность и долговечность клеевых соединений в строительных конструкциях и деталях / В. М. Хрулев. – М. : Стройиздат, 1961. – 134 с.

161. Нейбер Г. Концентрация напряжений / Г. Нейбер. – М–Л. : Гостехиздат, 1947. – 204 с.

162. Золотов М. С. Экспериментальные исследования анкерных соединений на эпоксидном клее / М. С. Золотов // Водоснабжение, канализация, гидротехнические сооружения. – Київ : Будівельник, 1971. – Вип. XVI. – С. 68–71.

163. Мулин Н. М. Об исследовании сцепления арматуры с бетоном / Н. М. Мулин // Методика лабораторных исследований деформации и прочности бетона, арматуры и железобетонных конструкций. – М. : НИИЖБ, 1962. – С. 103–107.

164. Скляров В. А. Прочность и расчетные характеристики анкерных болтов на модифицированных акриловых клеях: дисс. ... канд. техн. наук : 05.23.01 / В. А. Скляров. – Харьков, 2003. – 159 с.

165. Холмянский М. М. Методика экспериментальных исследований сцепления арматуры с бетоном / М. М. Холмянский // Методика лабораторных исследований и прочности бетона, арматуры и железобетонных конструкций : ВНИИЖБ. – М. : Госстройиздат, 1962. – С. 46–52.

166. Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений / Ю. В. Линник. – М. : Физматгиз, 1958. – 102 с.

167. Макеев А. И. Погрешности тензометрии при прочностных испытаниях летательных аппаратов : дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.01 / А. И. Макеев. – Харьков, 1978. – 144 с.

168. Митропольский А. К. Техника статических вычислений / А. К. Митропольский. – М. : Физматгиз, 1961. – 152 с.
169. Рушимский Л. З. Элементы теории вероятности / Л. З. Рушимский. – М. : Наука, 1970. – 202 с.
170. Золотов М. С. Прочность и деформативность клеевой анкеровки арматурных стержней / М. С. Золотов, Л. Н. Шутенко, В. В. Душин // X Всесоюзная конференция по бетону и железобетону. – Киев, 1988. – С. 80–86.
171. Опыт применения клеевых соединений в строительстве / [Л. Н. Шутенко, М. С. Золотов, В. В. Душин, Н. А. Псурцева]. – Харьков, 1985. – 98 с.
172. ДБН В.2.6-98:2009. Конструкції будинків і споруд. Бетонні та залізобетонні конструкції. Основні положення. – Чинний від 2011-06-01. – Київ : Мінрегіонбуд, 2011. – 75 с. – (Державні будівельні норми України).
173. Негматов С. С. Адгезионные и прочностные свойства полимерных материалов и покрытий на их основе / С. С. Негматов, Ю. М. Евдокимов, Х. У. Седыков. – Ташкент : Изд-во при ФАН Узбекской ССР, 1979. – 168 с.
174. Термопласты конструкционного назначения ; под ред. Е. Б. Тростянской. – М. : Химия, 1975. – 240 с.
175. Хрулев В. М. Прочность клеевых соединений / В. М. Хрулев. – М. : Стройиздат, 1973. – 80 с.
176. Хрулев В. М. Синтетические клеи и мастики (применение в строительстве) / В. М. Хрулев ; под ред. Д. А. Кардашова. – М. : Высшая школа, 1970. – 368 с.
177. Золотов М. С. Соединение бетонных и железобетонных элементов акриловыми клеями / М. С. Золотов, Н. А. Псурцева, В. В. Душин. – Харьков : НТО Стройиндустрии, 1989. – 72 с.
178. Фам Минь Ха. Длительная прочность и напряженно-деформированное состояние анкеровки арматурных стержней периодического профиля акриловыми клеями : дисс. ... канд. техн. наук : 05.23.01 / Фам Минь Ха. – Харьков, 2000. – 162 с.
179. Шилдз Дж. Клеящие материалы: справочник / Дж. Шилдз – М. : Машиностроение, 1990. – С. 368.
180. Крепление оборудования к готовым фундаментам / [М. С. Золотов, Л. Н. Шутенко, Ю. М. Смолянинов и др.]. – Харьков : НТО Стройиндустрия, 1982. – 57 с.

181. Александрян Э. Я. К вопросу применения синтетических клеев в строительных конструкциях / Э. Я. Александрян // Всесоюзная конференция по клеям и технологии склеивания : труды конф. – Таллин, 1986. – С. 42–44.

182. Клеевые соединения древесины и бетона в строительстве / [М. С. Золотов, Л. Н. Шутенко, В. З. Клименко и др.]. – Київ : Будівельник, 1990. – 136 с.

183. Морковская Н. Г. Технология безанкерного крепления оборудования и инженерных коммуникаций акриловыми композициями : дис. ... канд. техн. наук / Н. Г. Морковская. – Харьков, 1999. – 118 с.

184. Zolotov S. Compositions on the basis of acrylic polymers for repairing cement – concrete pavements and reinforced concrete bridge structures / S. Zolotov, L. Shutenko, M. Zolotov // 1-st Polish Road Congress «Better roads – better life» Warsaw, October 4-6, 2006. – С. 443–450.

185. Zolotov S. Strength and deformation of acrylic glues under temporary and permanent static loading / S. Zolotov // Proceedings of the 3rd International Conference on Dynamics of Civil Engineering. – Slovak Republic, Zilina, 2005. – P. 123–126.

186. 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 : ПГАБА, 2004. – Вып. 30. – С. 192–196.

Наукове видання

ЗОЛОТОВ Сергій Михайлович,
ПУСТОВОЙТОВА Оксана Михайлівна,
ФІРСОВ Павло Михайлович

**ТЕРМОРЕАКТИВНІ СМОЛИ ХОЛОДНОГО
ЗАТВЕРДІННЯ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ТА РЕКОНСТРУКЦІЇ
ПРОМИСЛОВИХ І ЦИВІЛЬНИХ БУДІВЕЛЬ**

МОНОГРАФІЯ

Відповідальний за випуск *А. В. Набока*

Редактор *О. В. Михаленко*

Комп'ютерний набір *О. М. Пустовойтова*

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

Дизайн обкладинка *Т. А. Лазуренко*

Підп. до друку 25.06.2018. Формат 60 × 84/16
Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 8,7
Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач:
Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ДК № 5328 від 11.04.2017.