

С.М. Золотов, Хусаїн Каїс

Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

## ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ АКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ З РЕГУЛЬОВАНОЮ ЖИТТЄЗДАТНІСТЮ

*Специфіка ремонтно-відновлювальних робіт у будівництві робить необхідним розробку полімерних матеріалів. Авторами наведено, що такі матеріали можуть бути розроблені на базі акрилових сполучних, переважно метилметакрилату, композити на основі якого характеризуються високими швидкостями набору міцності, механічними та фізико-хімічними властивостями, а також довговічністю.*

**Ключові слова:** акриловий мономер, технологічність, набір міцності, модифікація акриловими похідними

### Постановка проблеми

Збільшена інтенсивність експлуатації об'єктів будівельної інфраструктури, несприятливі для проведення якісного ремонту природно-кліматичні умови України та висока ймовірність виникнення надзвичайних ситуацій зумовлюють потребу у вітчизняних імпортозамінних конструкційних композитах для відновлювальних робіт із регульованою життєздатністю. Такі склади можуть бути розроблені на базі акрилових сполучних, переважно метилметакрилату (ММА), полімерні композиційні матеріали (ПКМ) на основі якого характеризуються високими швидкістю набору міцності, механічними та фізико-хімічними властивостями, а також довговічністю [1].

Специфіка ремонтно-відновлювальних робіт - обмежений час проведення, екстремальні температурно-вологі умови, проблеми у забезпеченні повноцінної технології та інших. - робить необхідним розробку ПКМ, які враховують ці особливості. Останнє є особливо актуальним і у зв'язку з тим, що для цілого ряду аварійних робіт використання таких матеріалів є практично можливим технічним рішенням.

Розробка ПКМ на основі ММА та продуктів його модифікації, що відповідають сучасним вимогам ремонтних робіт, пов'язана з необхідністю забезпечення:

- забезпечення необхідної технологічності при досягненні мінімально необхідних експлуатаційних характеристик у стислий термін (2-4 години);
- підвищених характеристик міцності в умовах інтенсивних навантажень;
- високої міцності зчеплення та довговічності адгезійного контакту ПКМ -цементобетонна підкладка в умовах експлуатації.

### Аналіз останніх досліджень у публікацій

Сучасні дослідження в галузі конструкційних композитів на основі акрилових сполучних пов'язані з пошуком ефективних шляхів поліпшення технології застосування та отримання фізико-механічних властивостей композитів: встановлення впливу наповнювачів на характеристики полімерної матриці, що формується в їх присутності (молекулярна маса, щільність упаковки макромолекул та ін.); розробкою складів та технологій застосування для спеціальних видів робіт. Однак на даний момент практично не вивчено вплив температури на швидкість набору в'язкості та фізико-механічні властивості ПКМ, що утворюються, а також не виявлено можливості підвищення та спрямованого регулювання експлуатаційних характеристик при несприятливих умовах затвердіння [2-4].

Відомо, що вирішення такого питання традиційно пов'язують із можливістю модифікування реакційної акрилової системи відповідними домішками [5]:

- пасивними (нереакціоспроможними) модифікаторами;
- реакційноздатними домішками;
- запровадженням допустимої кількості наповнювачів;
- структуруючими компонентами, шляхом повної заміни або зміни їх співвідношення в реакційній акриловій клейовій композиції.

Це особливо актуально у питаннях адаптації до можливих відхилень від рекомендованої технології проведення робіт, а також екстремальних (аварійних) ситуацій, що виникають безпосередньо під час їх виконання. Ефективність застосування зазначених способів модифікування безпосередньо

пов'язана з наявністю високоякісних матеріалів із однорідними властивостями [6].

Відомо, що композити з урахуванням органічних сполучних характеризуються високої інтенсивністю набору міцності. Традиційно в роботах обмежувалися визначенням міцнісних характеристик (руйнівної напруги при стисканні, згинанні та ін.) через однакові для різних температур затвердіння (структурування) відрізки часу; пізніше було знайдено аналітичні висловлювання, що описують зміну міцності композитів у широкому проміжку часу. Було встановлено, що використовуються для органічних композитів (на основі поліефірних смол, фурфурол-ацетонного мономеру, метилметакрилату та ін) аналітичні вирази мають приватний характер і не враховують специфіку процесу міцності композитами на основі інших сполучних.

Ефективне застосування полімерних композиційних матеріалів (ПКМ), у тому числі і на основі метилметакрилату (ММА), для ремонтно-відновлювальних робіт на різних об'єктах транспортної інфраструктури можливе лише за умови їхнього швидкого затвердіння без підведення тепла ззовні [7].

Для виконання цієї вимоги для ПКМ на основі ММА у загальному випадку можуть бути використані бінарні окисно-відновні системи, ініціюючі вільно-радикальні процеси, які включають власне ініціатор полімеризації (перекису, гідроперекису тощо) та прискорювач розпаду ініціатора (третинні аміни, поліетиленполіамін та ін) [8]. Найбільш широке застосування знайшла система пероксид бензоїлу (ПБ) – N,N-диметиланілін (ДМА), взаємодія між якими призводить до утворенню бензоатного радикалу, що ініціює полімеризацію.

### Формулювання мети статті

Композити на основі деяких органічних сполучних затверджуються у ширшому (що включає температури нижче 0°C) температурному інтервалі та характеризуються вищою, проте недостатньою для відповідності вимогам ремонтних робіт швидкістю набору міцності. Найбільш високою інтенсивністю зростання міцності при різних температурах мають композити на основі акрилових сполучних. Це обумовлено низькою (близькою до нуля) енергією активації процесу радикальної полімеризації акрилового сполучного в присутності бінарних окислювально-відновлювальних систем.

Зазначена особливість робить перспективним використання саме цих матеріалів. Однак, для композитів на основі акрилових сполучних слабо вивчено вплив основних температурних та рецептурних факторів на зміну властивостей

міцності, особливо на початкових стадіях процесу набору міцності. Виявлення даних закономірностей дозволить встановити принципи спрямованого регулювання швидкості набору міцності та фізико-механічних властивостей для різних температур затвердіння, що необхідне ефективного практичного застосування таких композитів [9, 10].

Тому у цьому дослідженні розглядаються питання розробки конструкційних композиційних матеріалів на основі акрилових сполучних з регульованими швидкістю набору міцності та комплексом високих фізико-механічних властивостей для ремонтно-відновлювальних робіт у широкому температурному інтервалі.

### Виклад основного матеріалу

Об'єктом дослідження у роботі є полімерні матеріали (ПМ) на основі акрилових поєднуючих для ремонтно-відновлювальних робіт цементобетонних покриттів різних об'єктів будівельної інфраструктури. У якості «базового» акрилового сполучного ПМ був прийнятий метилметакрилат (метиловий ефір метакрилової кислоти), матеріали на основі якого характеризуються високими швидкістю набору міцності, механічними та фізико-хімічними властивостями, а також довговічністю.

Основним завданням у роботі - встановити вплив температури затвердіння та рецептурних факторів на швидкість набору міцності ПМ з метою прогнозування досягнення мінімально необхідних фізико-механічних властивостей у вузькому часовому інтервалі (1,5-2,0 год).

Для регулювання життєздатності та підвищення адгезійних властивостей ПМ як модифікатори застосовували функціоналізовані акрилати, такі як гліцидилметакрилат, 3-метакрилопропілтриметоксисилан, гідроксипропілметакрилат, метакрилова кислота, діметакриловий ефір триетиленгліколю.

Досліджено закономірності впливу вмісту пероксиду бензоїлу (ПБ) і N,N-диметиланіліну (ДМА) (інтервали варіювання 1,0 - 12,0 та 0,5 - 8,0 мас.%, відповідно) на граничну міцність на вигін ПМ на основі ММА та його суміші з метакриловою кислотою (акрилового сполучного) при температурі затвердіння близькою до +20°C, а також процес набору міцності.

Встановлено, що за будь-якого вмісту ДМА ( $C_{\text{DMA}}$ ) з вищевказаного діапазону для полімерного матеріалу на основі ММА характерна екстремальна залежність (з максимумом) граничної міцності на вигін ( $\sigma_{\text{виг}}$ , МПа) від вмісту ПБ ( $C_{\text{ПБ}}$ , мас.%) – рисунок 1.

Було встановлено, що для ПМ на основі акрилового сполучного - суміші ММА та

метакрилової кислоти (МАК, інтервал вмісту від 1 до 25 мас.%) – характерні аналогічні залежності.

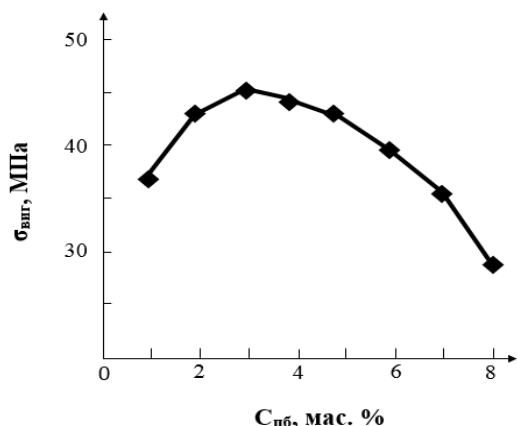


Рис. 1. Залежність граничної міцності ПКМ на основі MMA на вигін  $\sigma_{виг}$  (МПа) від вмісту пероксиду бензоїлу СПБ (мас.%) на прикладі Сдма = 2,5 мас.%

У таблиці 1 наведені експериментальні данні стосовно часу набору припустимої міцності.

Таблиця 1  
Характеристики процесу набору міцності ПМ на основі MMA

Кількість ПБ, мас.%	Значення показників при температурі отвердження, °C			
	+ 25		0	
	T, хвил	σ <sub>виг</sub> , МПа	T, хвил	σ <sub>виг</sub> , МПа
2	102	42	1050	43
3	86	46	270	46
4	65	49	270	49
5	72	41	320	42

Примітка: T - час досягнення мінімальної експлуатаційної міцності, що дорівнює 40 МПа.

Таким чином, досліджено затвердіння ПМ на основі MMA у присутності бінарної окиснювально-відновної системи пероксид бензоїлу (ПБ) - діметиланілін (ДМА) при низьких позитивних температурах (близько до 0 °C) дозволяє прогнозувати набір міцності при різних змістах компонентів системи, що ініціює. Встановлено, що при різних температурах затвердіння максимально міцні ПМ можуть бути отримані при використанні невеликих кількостей ПБ (2 -4 мас.%) та ДМА (2,5 мас. %). Показано, що зниження температури затвердіння веде до істотного збільшення часу втрати плинності та досягнення мінімальної експлуатаційної міцності на вигін (40 МПа).

Для оцінки впливу досліджуваних модифікаторів на зміну рухливості макромолекулярних ланцюгів методом лінійної дилатометрії були визначені температури скловання T<sub>c</sub> (°C) полімерних матриць ПМ (зниження температури скловання зазвичай пов'язують з підвищенням рухливості сегментів полімерних ланцюгів) [11].

Таблиця 2  
Температури скловання полімерних матриць ПМ на основі MMA та продуктів його модифікації

Вміст модифікатора, мас. %	Температура структурного склування, °C				
	ГМА	ТГМ-3	МПТСМ	ГПМА	МАК
-	87				
5	85	101	88	90	114
10	83	104	91	85	118
15	81	105	91	84	121

Примітка:

ГМА – гліциділметакрилат;  
ТГМ-3 – діметилловий ефір триетиленгліколя;  
МПТСМ - 3-Метакрилоксипропілтриметоксілан;  
ГПМА – Гідроксипропілметакрилат (суміш гідроксипропіл- та гідроксиізопропіл-метакрилатів)  
МАК – метакрилова кислота

Слід зазначити, що найбільше підвищення міцності зчеплення з субстратом досягається при використанні модифікатора метакрилової кислоти, введення якої призводить до істотного підвищення температури скловання сополімерних матриць.

Це можна пов'язувати з більш сильною взаємодією за рахунок водневих зв'язків у сополімерах, ніж у відповідних сумішах гомополімерів [12]. Ймовірно, у порівнянні з гідроксипропілметакрилатом, при використанні метакрилової кислоти як модифікатора метилметакрилатного сполучного формуються міцніші водневі зв'язки не тільки в сополімерній матриці, але і з ОН-групами поверхні субстрату, що і призводить до збільшення міцності зчеплення. Однак слід зазначити, що з підвищенням вмісту метакрилової кислоти адгезійна міцність, проходячи через максимум (при ~ 10 мас.% метакрилової кислоти), знижується. Це може бути пов'язано зі збільшенням розвиваючої при затвердінні акрилового зв'язуючого напруги на межі контакту ПМ з субстратом, ймовірно, внаслідок зниження гнучкості макромолекулярних ланцюгів, так і підвищення швидкості затвердіння

високонаповнених ПМ. При 7 мас.% МАК час досягнення мінімальної експлуатаційної міцності (40 МПа) залежно від температури затвердіння скорочується у 1,5-4,7 рази).

### Висновки

У роботі проведено комплексні дослідження впливу умов формування полімерного матеріалу (температура затвердіння) та рецептурно-технологічних факторів (хімічна модифікація сполучного, спосіб введення пероксиду бензоїлу та ін.) на його міцність. Виявлено ефективні засоби підвищення останніх.

Встановлено, що із ряду досліджених модифікаторів- 3-метакрилоксипропілтриметок силан (МПТМС), гліцидилметакрилат (ГМА), диметакриловий ефір триетиленгліколю (ТГМ-3), гідроксипропілметакрилат (ГПМА), метакрилова кислота (МАК) – найбільш ефективними виявилися два останніх.

Показано доцільність проведення процедури коригування вмісту ПБ та ДМА для прискорення набору міцності при низьких позитивних та негативних температурах затвердіння. Встановлено оптимальні змісти ПБ та ДМА, які дозволяють скоротити час досягнення мінімальної експлуатаційної (40 МПа) та граничної міцності на вигін ПМ на основі ММА.

### Література

1. Katsikisa, N. *Thermal stability of poly(methyl methacrylate)/silica nanoand microcomposites as investigated by dynamic-mechanical experiments* / N. Katsikisa, F. Zahradnika, A. Helmschrotta, H. Münstedta, A. Vitalb // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – V. 92, Is. 11. – P. 1966–1976.
2. Essawy, H. *Synthesis of poly(methylmethacrylate)/montmorillonite nanocomposites via in situ intercalative suspension and emulsion polymerization* / H. Essawy, A. Badran, A. Youssef, Abu El-Fetoh Abd El-Hakim // *Polymer Bulletin*. – 2004. V. 53, Is. 1. – P.9-17.
3. Li, Y. *Synthesis and properties of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite (PMMA/MMT)nanocomposites* / Y. Li, B. Zhao, S. Xie, S. Zhang // *Polymer International*. – 2003. – V. 52, Is. 6. – P. 892–898.
4. Achilias, D.S. *PMMA/organomodified montmorillonite nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization* / D.S. Achilias, A.K. Nikolaidis, G.P. Karayannidis // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2010. – V.102, Is. 2. – P.451-460.
5. Dhibar, A. K. *Effect of clay platelet dispersion as affected by the manufacturing techniques on thermal and mechanical properties of PMMA-clay nanocomposites* / A. K. Dhibar, S. Mallick, T. Rath, B. B. Khatua // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – V. 113, Is. 5. – P. 3012–3018.
6. Lee, D.C. *Preparation and characterization of PMMA–Clay hybrid composite by emulsion polymerization* / D.C. Lee, L.W. Jang // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1996. – V. 61, Is. 7. – P. 1117–1122.
7. Zanotto, A. *Macro-micro relationship in nanostructured functional composites* / A. Zanotto, A. Spinella, G. Nasillo,

8. Caponetti, A. S. Luyt // *eXPRESS Polymer Letters*. – 2012. – V. 6, № 5. – P. 410–416.
8. Annala, M. *The effect of MWCNTs on molar mass in situ polymerization of styrene and methyl methacrylate* / M. Annala, M. Lahelin, J. Seppälä // *European Polymer Journal*. – 2012. – V. 48. – P. 1516–1524.
9. Nikolaidis, A.K. *Synthesis and Characterization of PMMA / Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Prepared by in Situ Bulk Polymerization* / A.K. Nikolaidis, D.S. Achilias, G.P. Karayannidis // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – V. 50, Is. 2. – P. 571–579.
10. Ash, B.J. *Mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polymethylmethacrylate nanocomposites* / B.J. Ash, D.F. Rogers, C.J. Wiegand, L.S. Schadler, R.W. Siegel, B.C. Benicewicz, T. Apple // *Polymer Composites*. – 2002. – V. 23, Is. 6. – P. 1014-1025.
11. Золотов С.М. *Акрилові клеї для підсилення, відновлення і ремонту бетонних і залізобетонних конструкцій [Текст]* / С.М. Золотов // *Збірник наукових праць "Будівельні конструкції"*. – Київ: НДІБК, 2003. – Вип. 59. – С. 440-447.
12. Золотов С.М. *Акриловые клеи для соединения строительных конструкций [Текст]: монография* // С.М. Золотов. – Харьков: Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова, 2016. – 185 с.

### References

1. Katsikisa, N., Zahradnika, F., Helmschrotta, A., Münstedta, H., Vitalb, A. (2007) Thermal stability of poly(methyl methacrylate)/silica nanoand microcomposites as investigated by dynamic-mechanical experiments. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 11, 1966–1976.
2. Essawy, H., Badran, A., Youssef, A., Abu El-Fetoh Abd El-Hakim (2004) Synthesis of poly(methylmethacrylate)/montmorillonite nanocomposites via in situ intercalative suspension and emulsion polymerization. *Polymer Bulletin*, 53, 1, 9-17.
3. Li, Y., Zhao, B., Xie, S., Zhang, S. (2003) Synthesis and properties of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite (PMMA/MMT) nanocomposites. *Polymer International*, 52, 6, 892–898.
4. Achilias, D.S., Nikolaidis, A.K., Karayannidis, G.P. (2010) PMMA/organomodified montmorillonite nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 102, 2, 451-460.
5. Dhibar, A. K., Mallick, S., Rath, T., Khatua, B.B. (2009) Effect of clay platelet dispersion as affected by the manufacturing techniques on thermal and mechanical properties of PMMA-clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 5, 3012–3018.
6. Lee, D.C., Jang, L.W. (1996) Preparation and characterization of PMMA–Clay hybrid composite by emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 7, 1117–1122.
7. Zanotto, A., Spinella, A., Nasillo, G., Caponetti, E., Luyt, A. S. (2012) Macro-micro relationship in nanostructured functional composites. *eXPRESS Polymer Letters*, 6, 5, 410–416.
8. Annala, M., Lahelin, M., Seppälä, J. (2012) The effect of MWCNTs on molar mass in situ polymerization of styrene and methyl methacrylate. *European Polymer Journal*, 48, 1516–1524.
9. Nikolaidis, A.K., Achilias, D.S., Karayannidis, G.P. (2011) Synthesis and Characterization of PMMA / Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Prepared by in Situ Bulk Polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 2, 571–579.

10. Ash, B.J., Rogers, D.F., Wiegand, C.J., Schadler, L.S., Siegel, R.W., Benicewicz, B.C., Apple, T. (2002) Mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polymethylmethacrylate nanocomposites. *Polymer Composites*, 23, 6, 1014-1025.
11. Zolotov, S.M. (2003) Acrylic adhesives for reinforcement, restoration and repair of concrete and reinforced concrete structures. *Collection of scientific works "Building Structures"*. Kyiv: NDIBK, 59, 440-447.
12. Zolotov, SM (2016) Acrylic adhesives for joining building structures : monograph. Kharkiv: O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, 185.

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф. кафедри механіки ґрунтів, фундаментів та інженерної геології О.В. Кічаєва, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

**Автор:** ЗОЛОТОВ Сергій Михайлович  
кандидат технічних наук, доцент  
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова  
E-mail - zolotovsergej963@gmail.com

**Автор:** ХУСАІН Каіс  
аспірант  
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова  
E-mail – hn\_kais@gmail.com

## POLYMERIC MATERIALS BASED ON ACRYLIC MONOMERS WITH ADJUSTABLE SUSTAINABILITY

S. Zolotov, Husain Kais

O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine

*Increased intensity of operation of construction infrastructure, unfavorable for quality repairs of natural and climatic conditions of Ukraine and a high probability of emergencies necessitate the need for domestic import-substituting structural composites for restoration work with regulated viability. The specifics of repair and restoration works - limited time, extreme temperature and humidity conditions, problems in ensuring full-fledged technology and others. - makes it necessary to develop PKM that take into account these features.*

*The authors state that such compositions can be developed on the basis of acrylic binders, mainly methyl methacrylate (MMA), polymer composite materials (PCM) based on which are characterized by high rates of strength, mechanical and physicochemical properties, as well as durability. comprehensive study of the influence of the conditions of formation of the polymer material (curing temperature) and prescription-technological factors (chemical modification of the binder, the method of introduction of benzoyl peroxide, etc.) on its strength. Effective means of increasing the latter have been identified.*

*To assess the effect of the studied modifiers on the change in the mobility of macromolecular chains by linear dilatometry, the glass transition temperatures  $T_c$  (° C) of PM polymer matrices were determined (decrease in glass transition temperature is usually associated with increased mobility of polymer chain segments).*

*It was found that among a number of studied modifiers - 3-methacryloxypropyltrimethoxylan (MPTMS), glycidyl methacrylate (GMA), dimethacrylate ether of triethylene glycol (TGM-3), hydroxypropyl methacrylate (GPMA) (the two most effective) (methacrylate).*

*The expediency of adjusting the content of PB and DMA to accelerate the set of strength at low positive and negative curing temperatures is shown. The optimal contents of PB and DMA have been established, which allow to reduce the time of reaching the minimum operational (40 MPa) and ultimate strength for bending of PM based on MMA.*

**Keywords:** acrylic monomer, manufacturability, strength set of acrylic systems, modification with acrylic derivatives.