



На правах рукописи

Дьяченко Павел Борисович

**Быстротвердеющие конструкционные
композиционные материалы на основе
акриловых связующих**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Киреев Вячеслав Васильевич
заведующий кафедрой химической
технологии пластических масс ФГБОУ ВО
«Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Морозов Юрий Львович
советник генерального директора
по научным вопросам ООО «Научно-
исследовательский институт эластомерных
материалов и изделий»

кандидат технических наук, доцент
Скопинцев Игорь Викторович
заведующий кафедрой «Полимерное
машиностроение» ФГБОУ ВО «Московский
государственный машиностроительный
университет (МАМИ)»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный
исследовательский Московский
государственный строительный университет»

Защита состоится « 21 » сентября 2016 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале ауд. 443.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru/author/140/>.

Автореферат диссертации разослан « » мая 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01



Биличенко Ю.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Возросшая интенсивность эксплуатации объектов транспортной инфраструктуры (дороги, взлетно-посадочные полосы аэродромов, мосты, эстакады и пр.), неблагоприятные для проведения качественного ремонта природно-климатические условия РФ и высокая вероятность возникновения чрезвычайных ситуаций обуславливают потребность в отечественных импортзамещающих быстротвердеющих конструкционных композитах для восстановительных работ. Такие составы разработаны на базе акриловых связующих, преимущественно метилметакрилата (ММА), полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе которого характеризуются необходимыми механическими и физико-химическими свойствами, а также долговечностью.

Специфика ремонтно-восстановительных работ – ограниченное время проведения, экстремальные температурно-влажностные условия, трудности в обеспечении полноценной технологии и др. – делает необходимым разработку ПКМ, учитывающих эти особенности. Последнее особенно актуально и в связи с тем, что для целого ряда аварийных работ использование таких материалов является практически единственно возможным техническим решением.

Разработка ПКМ на основе ММА и продуктов его модификации, отвечающих современным требованиям ремонтных работ, связана с необходимостью обеспечения:

- высокой скорости набора прочности в температурном интервале от минус 30 до +35°C и достижением минимально необходимых эксплуатационных характеристик в сжатые сроки – не более 1,5–2 ч;
- повышенных прочностных характеристик в условиях интенсивных нагрузок;
- высокой прочности сцепления и долговечности адгезионного контакта ПКМ – цементобетонная подложка в условиях эксплуатации.

Диссертационная работа выполнена в рамках Федеральных целевых программ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (Госконтракт № 16.513.11.3127) и «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (Соглашение № 14.574.21.0001), а также соответствует Перспективным направлениям научных исследований согласно Прогнозу научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2030 года (утв. Правительством РФ 03.01.2014 г.), Плану мероприятий («дорожной карте») «Развитие отрасли производства композитных материалов» (утв. распоряжением Правительства РФ № 1307-р от 24.07.2013 г.), Приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и критическим технологиям Российской Федерации (утв. Указом Президента РФ № 899 от 07.07.2011 г.).

Степень разработанности темы. Современные исследования в области конструкционных композитов на основе акриловых связующих связаны с поиском

эффективных путей дальнейшего улучшения физико-механических свойств композитов: установлением влияния наполнителей на характеристики формирующейся в их присутствии полимерной матрицы (молекулярная масса, плотность упаковки макромолекул и др.); разработкой составов и технологий применения для специальных видов работ. Однако на настоящий момент практически не изучено влияние температуры на скорость набора прочности и физико-механические свойства образующихся ПКМ, а также не выявлены возможности повышения и направленного регулирования эксплуатационных характеристик при неблагоприятных условиях отверждения.

Цели и задачи исследования. Цель диссертационной работы заключается в разработке конструкционных композиционных материалов на основе акриловых связующих с регулируемой скоростью набора прочности и комплексом высоких физико-механических свойств для ремонтно-восстановительных работ в широком температурном интервале.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- установить влияние температуры отверждения* и рецептурных факторов на скорость набора прочности ПКМ с целью прогнозирования достижения минимально необходимых физико-механических свойств в узком временном интервале – до 1,5–2,0 ч;
- выявить возможности повышения прочностных свойств модификацией связующего наноразмерными наполнителями;
- установить взаимосвязь условий формирования адгезионного контакта в системе «ПКМ – цементобетонная подложка» с его прочностью и долговечностью, выявить возможности регулирования последних;
- провести оценку прикладных свойств разработанных ПКМ в качестве ремонтных материалов.

Научная новизна. При исследовании отверждения высоконаполненных (90,5 мас.%) ПКМ на основе ММА и продуктов его модификации в присутствии бинарной окислительно-восстановительной системы пероксид бензоила (ПБ) – N,N-диметиланилин (ДМА) выявлено существенное влияние содержания и соотношения компонентов иницирующей системы на предельную прочность на сжатие высоконаполненных ПКМ и получены статистически эффективные математические модели, позволяющие прогнозировать набор прочности при различных температурах и содержаниях компонентов иницирующей системы.

Установлено, что модификация метилметакрилатного связующего высоконаполненных ПКМ функционализированными акрилатами при отверждении в температурном интервале от минус 30 до +25°C позволяет повысить прочность сцепления

* Здесь и далее под термином «отверждение» следует понимать достижение композитом твердого недеформируемого состояния.

с цементобетонной подложкой в 1,7–3,0 раза и долговечность адгезионного контакта более чем в 2,5 раза, а также снизить отрицательное влияние влажности субстрата на адгезионные характеристики ПКМ.

Найдено, что нанопорошки кремния, оксидов титана, алюминия и железа, карбидов кремния и бора, углеродные нановолокна и нанотрубки, алюмосиликатные нанотрубки, графеновые частицы, природный и органомодифицированный монтмориллониты способствуют повышению молекулярной массы и температуры стеклования полимерной матрицы, формирующейся при радикальной полимеризации ММА в массе (*in situ*). Углеродные нанонаполнители, отличающиеся высокими значениями удельной поверхности, ингибируют радикальную полимеризацию, что проявляется в симбатном увеличении, более чем в 1,5 раза, времени достижения стеклообразного состояния и молекулярной массы полимерной матрицы при одновременном понижении конверсии ММА.

Выявлены наномодификаторы, оказывающие существенное влияние на физико-механические свойства высоконаполненных ПКМ, полученных в их присутствии; так использование нанопорошка оксида титана и графеновых частиц позволяет повысить прочность на сжатие на 15 и 22 %, соответственно, при сохранении приемлемой скорости набора прочности; прочность на растяжение при изгибе в присутствии углеродных нанотрубок (с удельной поверхностью 1250 м²/г) повышается на 35 %.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в создании методов прогнозирования и расчета физико-механических свойств высоконаполненных акриловых композитов в зависимости от их состава и условий формирования.

Практическая значимость диссертации состоит в разработке путей регулирования скорости набора прочности высоконаполненными акриловыми композитами в широком температурном интервале, в эффективной модификации этих композитов наноразмерными наполнителями и в успешных опытно-промышленных испытаниях при проведении ремонтно-восстановительных работ отдельных элементов верхнего слоя цементобетонных покрытий аэропортов, расположенных в различных природно-климатических зонах России.

Методология и методы исследования. В ходе выполнения работы использованы современные методы исследования свойств полимеров и материалов на их основе: дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-Фурье-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, вискозиметрия. Физико-механические свойства высоконаполненных ПКМ определены в соответствии с требованиями межгосударственных стандартов. Одним из методологических подходов в диссертации является сочетание экспериментальных методов исследования высоконаполненных полимерных композитов с расчетом полученных результатов в

рамках уравнений формальной кинетики и разработка статистически эффективных математических моделей, позволяющих прогнозировать свойства композитов в зависимости от состава и условий отверждения в широких интервалах варьирования последних.

Положения, выносимые на защиту:

- Закономерности процессов набора прочности высоконаполненными ПКМ на основе акриловых связующих в различных условиях и оптимизация содержания компонентов иницирующей системы для ускорения отверждения в широком температурном интервале.
- Влияние природы и количества наноразмерных модификаторов на полимеризацию метилметакрилата в массе (*in situ*), а также на физико-механические свойства высоконаполненных композитов на его основе.
- Зависимости прочности и долговечности адгезионного контакта в системе «ПКМ – цементобетонная подложка» от условий его формирования и состава связующего.
- Результаты испытаний разработанных ПКМ при ремонтно-восстановительных работах элементов транспортной инфраструктуры.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждена воспроизводимостью и взаимной дополняемостью статистически обработанных экспериментальных данных, полученных с использованием современных методов исследования, а также сопоставимостью и соответствием данным других авторов. Работа прошла апробацию на национальных и международных симпозиумах, конференциях и конгрессах: Russian-French Symposium on Composite Materials (Saint Petersburg, 2012); IX Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2013» (Москва, 2013); XII International Conference on Nanostructured Materials NANO-2014 (Москва, 2014); Выставка-семинар «Презентация разработок российских университетов и исследовательских инфраструктур» (Гаага, 2014); 47-ая Московская международная конференция «Инновационные решения в деятельности аэропортов» (Москва, 2015); 18-ая Международная выставка химической промышленности и науки «Химия-2015» (Москва, 2015); III ежегодная национальная выставка ВУЗПРОМЭКСПО-2015 (Москва, 2015).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 8 научных работ, в том числе 6 статей в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 172 наименований и 5 приложений. Работа изложена на 269 страницах, содержит 40 рисунков, 22 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, отражена степень разработанности темы, сформулированы цели и задачи исследования, представлены сведения о научной новизне, теоретической и практической значимости работы, методологии и методах исследования, определены положения, выносимые на защиту, представлены данные о степени достоверности и апробации результатов.

Глава 1. Литературный обзор

Проведен анализ особенностей выполнения планового и аварийного ремонта цементобетонных покрытий объектов транспортной инфраструктуры и, с учетом специфики таких мероприятий, определены требования к конструкционным композитам; выявлено несоответствие применяемых материалов современным техническим задачам. Обоснована перспективность разработки конструкционных композитов на основе акриловых связующих (ММА и продуктов его модификации) и показана целесообразность использования некоторых наноразмерных модификаторов для улучшения комплекса физико-механических свойств ПКМ; определены основные направления исследований.

Глава 2. Объекты и методы исследования

В качестве связующего высоконаполненных ПКМ, содержащих крупно- и мелкозернистые минеральные наполнители (90,5 мас.%), был использован ММА; отверждение композитов проводили в интервале температур от минус 25÷30 до +25°С в условиях редокс-инициирования (система ПБ – ДМА). Для модификации применяли функционализированные акрилаты (3-метакрилоксипропилтриметоксисилан, диметакриловый эфир триэтиленгликоля, метакриловую кислоту, гидроксипропилметакрилат, глицидилметакрилат), а также изодиаметрические (нанодисперсные порошки кремния, оксидов титана, алюминия и железа, карбидов кремния и бора) и анизодиаметрические (углеродные и алюмосиликатные) нанонаполнители.

Температуру стеклования полиметилметакрилата (ПММА), а также полимерной матрицы высоконаполненных ПКМ определяли на универсальном дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix ®. Конверсию ММА определяли гравиметрическим методом; средневязкостную молекулярную массу ПММА – с использованием вискозиметра Уббелюде. Инфракрасные спектры нарушенного полного внутреннего отражения регистрировали в диапазоне частот 4000–600 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380. Рентгеноструктурный анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3, электронно-микроскопическое исследование (×1000 ÷ 60000) – с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 6510LV. Физико-механические показатели высоконаполненных ПКМ определяли с использованием склерометра «ОНИКС-2.4» и испытательного пресса C040N Matest.

Глава 3. Закономерности отверждения конструкционных полимерных композиционных материалов на основе метилметакрилата при температурах от минус 25 до +25°С

На первом этапе необходимо было оценить возможности получения ПКМ на основе ММА, оптимально сочетающих высокие скорость набора прочности и предельную прочность на сжатие при низких положительных и отрицательных (вплоть до минус 25°С) температурах.

Известно, что для получения максимально прочных ПКМ на основе ММА, отверждаемых при +25°С, необходимо использовать количества ПБ и ДМА ($C_{ПБ}$ и $C_{ДМА}$, мас.%, соответственно), согласно следующему условию:

$$C_{ДМА}/C_{ПБ}^{1,46} = 0,314, \quad \text{где } C_{ПБ} = 1 \div 12 \text{ мас.}\% \quad (1)$$

При сопоставительном анализе данных, ранее установленных для отверждения при +25°С, и результатов, полученных в настоящей работе при исследовании процесса набора прочности высоконаполненными ПКМ на сжатие при температурах +4 и минус 25°С с использованием различных содержаний ПБ и ДМА, удовлетворяющих уравнению (1), выявлено следующее. Для всех трех температур экспериментальные данные по изменению прочности на сжатие σ (МПа) во времени τ (мин) могут быть аппроксимированы уравнениями формальной кинетики второго порядка (2), параметры которых – предельная прочность на сжатие σ_∞ (МПа), эффективная константа скорости набора прочности $k_{эф}$ ([МПа·мин]⁻¹) и время потери текучести τ_a (мин) – определяются, как температурой отверждения, так и содержанием ПБ в связующем:

$$\sigma = \sigma_\infty \cdot \left(1 - \frac{1}{k_{эф} \cdot \sigma_\infty \cdot (\tau - \tau_a) + 1} \right), \quad \text{где} \quad (2)$$

$$\sigma_\infty = \sigma_\infty^0 + \frac{\sigma_\infty^\infty - \sigma_\infty^0}{1 + A \cdot \exp(b_1 \cdot C_{ПБ}^{n_1})} \quad - \sigma_\infty^0 \text{ и } \sigma_\infty^\infty - \text{границные значения предельной прочности на сжатие } \sigma_\infty \text{ при } C_{ПБ} \rightarrow 0 \text{ и } C_{ПБ} \rightarrow \text{max, соответственно, МПа; } A, b_1, n_1 - \text{коэффициенты уравнения;}$$

$$k_{эф} = k_{эф}^0 + \frac{k_{эф}^\infty - k_{эф}^0}{1 + B \cdot \exp(b_2 \cdot C_{ПБ}^{n_2})} \quad - k_{эф}^0 \text{ и } k_{эф}^\infty - \text{границные значения эффективной константы скорости } k_{эф} \text{ при } C_{ПБ} \rightarrow 0 \text{ и } C_{ПБ} \rightarrow \text{max, соответственно, ([МПа} \cdot \text{мин}]^{-1}, B, b_2, n_2 - \text{коэффициенты уравнения;}$$

$$\tau_a = d_0 + \sum_{i=1}^3 d_i \cdot (C_{ПБ})^{m_i} \quad - d_0, d_i, m_i - \text{параметры уравнения.}$$

Для температуры отверждения +25°С:

$$\sigma_\infty = 85,6 + \frac{33,7 - 85,6}{1 + 7,03 \cdot 10^7 \cdot \exp(-8,35 \cdot C_{ПБ}^{0,41})}; \quad k_{эф} = 25,00 \cdot 10^{-4} + \frac{(0,36 - 25,00) \cdot 10^{-4}}{1 + 9,47 \cdot 10^8 \cdot \exp(-11,30 \cdot C_{ПБ}^{0,34})}; \quad (3)$$

$$\tau_a = -8,10 + 292,75 \cdot C_{ПБ}^{-1,043} + 1,29 \cdot 10^{-7} \cdot C_{ПБ}^{9,1} + 1,21 \cdot 10^{-8} \cdot C_{ПБ}^{10}$$

для температуры отверждения +4°C:

$$\sigma_{\infty} = 91,64 + \frac{0 - 91,64}{1 + 105,94 \cdot \exp(-0,99 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,69})}; k_{\text{эф}} = 23,50 \cdot 10^{-4} + \frac{(0 - 23,50) \cdot 10^{-4}}{1 + 6,12 \cdot 10^3 \cdot \exp(-0,297 \cdot C_{\text{ПБ}}^{1,89})}; \quad (4)$$

$$\tau_a = 68,44 + 6,059 \cdot 10^7 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-11,62}$$

для температуры отверждения минус 25°C:

$$\sigma_{\infty} = 75,25 + \frac{0 - 75,25}{1 + 1530 \cdot \exp(-0,159 \cdot C_{\text{ПБ}}^{1,49})}; k_{\text{эф}} = 61,31 \cdot 10^{-4} + \frac{(1,99 - 61,31) \cdot 10^{-4}}{1 + 1,55 \cdot 10^6 \cdot \exp(-0,229 \cdot C_{\text{ПБ}}^{2,40})}; \quad (5)$$

$$\tau_a = 26,88 + 3,98 \cdot 10^4 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-4,43}$$

Общим для всех трех температур отверждения является возможность получения максимально прочных ПКМ при использовании небольших количеств ПБ и ДМА (до 3,0 и 1,6 мас.%, соответственно), причем ПКМ с наибольшей прочностью (≥ 85 МПа) получены отверждением при +25 и +4°C (табл. 1).

Согласно современным требованиям оперативного ремонта (ввод в эксплуатацию в течение 1,5–2 ч) время достижения минимальной эксплуатационной прочности на сжатие, равной 40 МПа (параметр T_{40}), должно быть не более 1 ч после смешения компонентов. В случае отверждения при +25°C композиты, оптимально сочетающие высокую скорость набора прочности и предельную прочность на сжатие, могут быть получены при использовании 5,0÷6,0 мас.% ПБ и 3,3÷4,3 мас.% ДМА (табл. 1, оптимальные рецептуры выделены полужирным шрифтом). Однако использование этих количеств ПБ и ДМА не позволяет обеспечить необходимую скорость набора прочности при низкотемпературном отверждении. Понижение температуры, незначительно влияя на величину σ_{∞} , ведет к увеличению T_{40} , а также к образованию материалов, не отверждающихся в течение 1 ч, или с низкой 1-часовой прочностью на сжатие ($\sigma^{1ч}$, МПа) (табл. 1).

Таблица 1 – Характеристики процесса набора прочности ПКМ на основе ММА

Содержания компонентов иницирующей системы, мас.%, согласно уравнению (1)		Значения показателей при температурах отверждения, °C								
		+25			+4			минус 25		
		σ_{∞} , МПа	T_{40} , мин	$\sigma^{1ч}$, МПа	σ_{∞} , МПа	T_{40} , мин	$\sigma^{1ч}$, МПа	σ_{∞} , МПа	T_{40} , мин	$\sigma^{1ч}$, МПа
С _{ПБ}	С _{ДМА}									
2,5	1,1	85,4	107	– ¹⁾	86,4	1550	–	75,2	1100	–
3,0	1,6	85,2	89	–	85,0	280	–	75,1	350	–
4,0	2,4	83,8	66	–	81,5	80	–	75,1	117	–
5,0	3,3	78,9	54	50,2	77,0	76	–	75,0	65	26,7
6,0	4,3	67,9	57	43,0	71,3	85	–	74,8	67	34,2
7,0	5,4	53,6	126	25,4	64,6	290	–	74,4	113	20,7

Примечание: 1) Композиты, не отверждающиеся через 1 час после смешения компонентов.

Для повышения скорости набора прочности при низкотемпературном отверждении исследованы возможности корректировки (оптимизации) соотношения ПБ и ДМА. Установлено, что независимо от температуры отверждения зависимость предельной

прочности на сжатие от содержания ПБ носит экстремальный характер, положение оптимума (максимума) которой определяется содержанием ДМА.

Получены статистически эффективные математические модели, в том числе и устанавливающие соотношения ПБ и ДМА, при использовании которых могут быть получены максимально прочные (в данных условиях отверждения) композиты – «координаты» так называемого «хребта прочности»:

$$\text{для температуры отверждения } +4^{\circ}\text{C: } C_{\text{ДМА}}/C_{\text{ПБ}}^{2,87} = 0,02 \quad (6)$$

$$\text{для температуры отверждения минус } 25^{\circ}\text{C: } C_{\text{ДМА}}/C_{\text{ПБ}}^{6,86} = 0,00062 \quad (7)$$

Согласно уравнениям (1), (6) и (7) понижение температуры отверждения приводит к значительному сужению интервала содержаний ПБ в связующем, соответствующего «хребту прочности»: так, если, при постоянных содержаниях ДМА от 0,3 до 8 мас.%, для отверждения при $+25^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{ПБ}}$ лежит в интервале 1,0–9,0 мас.%, для $+4^{\circ}\text{C}$ – в интервале 3,0–8,0 мас.%, то для минус 25°C интервал $C_{\text{ПБ}}$ составляет 2,5–4,0 мас.%

Исследование низкотемпературного отверждения высоконаполненных ПКМ на основе ММА при использовании количеств ПБ – ДМА, удовлетворяющих условиям (6) и (7), показало, что процесс набора прочности также, как и при $+25^{\circ}\text{C}$, подчиняется уравнениям формальной кинетики второго порядка (уравнение (2)), параметры которых определяются следующими моделями:

для температуры отверждения $+4^{\circ}\text{C}$:

$$\sigma_{\infty} = 94,2 + \frac{0 - 94,2}{1 + 2867 \cdot \exp(-1,92 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,63})}; \quad k_{\text{эф}} = 72,13 \cdot 10^{-4} + \frac{(5,13 - 72,13) \cdot 10^{-4}}{1 + 2,334 \cdot \exp(-1,58 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{ПБ}}^{4,74})}; \quad (8)$$

$$\tau_a = 21,43 + 1,90 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{ПБ}}^{-4,17}$$

для температуры отверждения минус 25°C :

$$\sigma_{\infty} = 80,9 + \frac{68,1 - 80,9}{1 + 9370 \cdot \exp(-2,76 \cdot 10^{-5} \cdot C_{\text{ПБ}}^{9,79})}; \quad k_{\text{эф}} = 13,00 \cdot 10^{-4} + \frac{(4,91 - 13,00) \cdot 10^{-4}}{1 + 1,16 \cdot 10^8 \cdot \exp(-0,752 \cdot C_{\text{ПБ}}^{2,52})}; \quad (9)$$

$$\tau_a = -2,27 + 3,68 \cdot 10^7 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-10,44}$$

Анализ полученных результатов позволил установить, что наиболее эффективным для повышения скорости набора прочности при низких положительных и отрицательных температурах является использование следующих количеств ПБ и ДМА, удовлетворяющих условиям (6) и (7):

для температуры отверждения $+4^{\circ}\text{C}$: $C_{\text{ПБ}} = 5 \div 6$ мас.%, $C_{\text{ДМА}} = 2,1 \div 3,5$ мас.%;

для температуры отверждения минус 25°C : $C_{\text{ПБ}} = 4$ мас.%, $C_{\text{ДМА}} = 8$ мас.%

Оптимизация соотношения ПБ – ДМА позволила существенно сократить время достижения минимальной эксплуатационной (T_{40}) и предельной (T_{∞}) величин прочности ПКМ на сжатие (рис. 1) при сохранении высоких значений предельной прочности σ_{∞} .

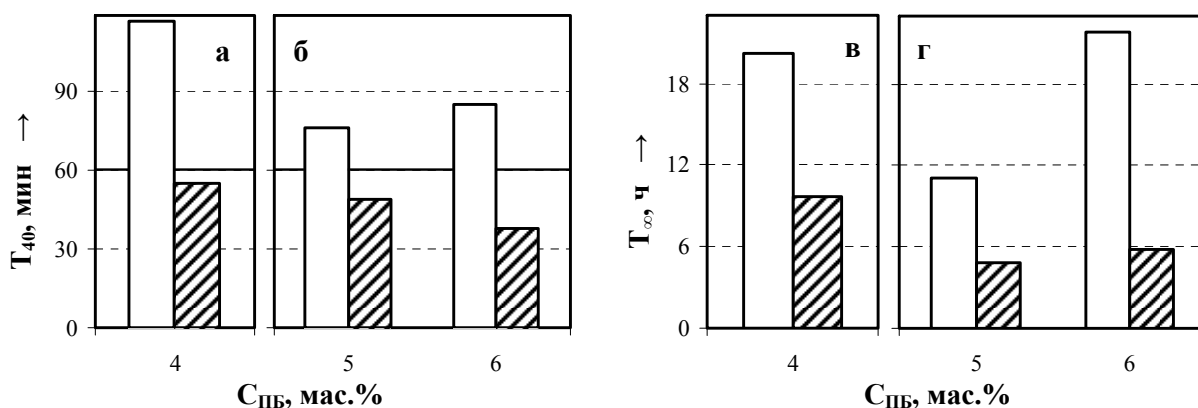


Рисунок 1 – Время достижения минимальной эксплуатационной (а, б) и предельной (в, г) величин прочности ПКМ на сжатие при температурах минус 25 (а, в) и +4°С (б, г):

□ – до оптимизации; ▨ – после оптимизации

Глава 4. Регулирование адгезионных свойств высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе метилметакрилата

Одним из обязательных условий эффективного использования высоконаполненных ПКМ для ремонтно-восстановительных работ на объектах транспортной инфраструктуры является обеспечение высокой прочности и долговечности адгезионного контакта в системе «ПКМ – цементобетонная подложка».

При исследовании влияния условий формирования адгезионного контакта для ПКМ на основе ММА было показано, что повышение влажности субстрата более критично сказывается на прочности адгезионного контакта на растяжение при раскалывании R_{tt} (МПа), чем понижение температуры отверждения (табл. 2). Так, если для «сухого» субстрата (влажность 0,5%) понижение температуры с +25 до +4°С не влияет на R_{tt} , то для субстрата с влажностью 5% – приводит к уменьшению прочности адгезионного контакта более чем на 20%.

Введение в состав метилметакрилатного связующего функционализированных акрилатов, способствующих как изменению подвижности сегментов образующихся макромолекулярных цепей, так и формированию прочных химических связей в сочетании с регенерируемыми лабильными физическими (все это создает условия для релаксации напряжений, возникающих при быстром экзотермическом отверждении ПКМ), является эффективным способом регулирования адгезионных свойств высоконаполненных ПКМ. Так, например, в случае отверждения при +25°С (влажность субстрата 0,5%) использование 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана (МПТМС), диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3), метакриловой кислоты (МАК), гидроксипропилметакрилата (ГПМА), глицидилметакрилата (ГМА) позволяет повысить R_{tt} более чем на 30% (интервалы оптимального содержания в связующем для каждого из изученных акрилатов совпадают и составляют 7-15 мас. %).

Таблица 2 – Влияние содержания ГПМА и МАК на прочность на растяжение при раскалывании адгезионного контакта в системе «ПКМ – цементобетонная подложка»

Влажность субстрата, %	Температура отверждения, °С	Прочность на растяжение при раскалывании R_{tt} , МПа, при содержании модификатора, мас.%				
		0	7	10	15	20
0,5	+25	1,9	2,9 / 3,6 ¹⁾	3,3 / 3,8	3,1 / 3,1	2,8 / 2,8
	+4	1,9	3,0 / 3,1	3,2 / 3,7	3,0 / 3,1	2,7 / 2,8
	минус 30	1,4	2,7 / 2,7	3,1 / 3,6	2,9 / 3,1	2,3 / 2,9
5	+25	1,4	2,5 / 2,9	2,5 / 3,3	2,3 / 2,8	2,0 / 2,6
	+4	1,1	2,4 / 2,6	2,5 / 3,1	2,2 / 2,8	1,8 / 2,5
	минус 30	0,9	1,9 / 2,1	2,0 / 2,5	1,9 / 2,7	1,7 / 2,4

Примечание: 1) В числителе данные при использовании ГПМА, в знаменателе – МАК.

По способности увеличивать прочность адгезионного контакта модификаторы располагаются в ряд: МАК > ГПМА > МПТМС > ГМА > ТГМ-3. Использование наиболее эффективных ГПМА и МАК позволяет независимо от влажности субстрата повысить R_{tt} в 1,7–3,0 раза при отверждении в интервале температур от минус 30 до +25°С (табл. 2). Наряду с этим снижается отрицательное влияние на прочность адгезионного контакта влажности субстрата, что особенно сильно выражено при модифицировании ПКМ метакриловой кислотой (табл. 2).

Установлено, что предварительное растворение в связующем пероксида бензоила позволяет повысить прочность адгезионного контакта для ПКМ на основе как немодифицированного, так и модифицированных связующих (рис. 2).

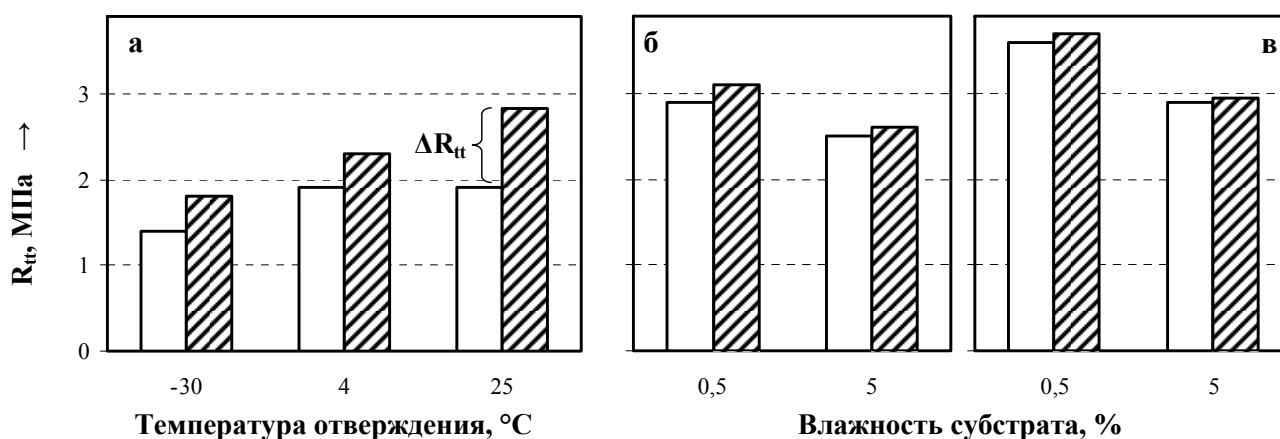


Рисунок 2 – Влияние способа введения ПБ, температуры отверждения и влажности субстрата на прочность адгезионного контакта:

□ – введение ПБ в смесь наполнителей; ▨ – предварительное растворение ПБ в связующем
 а – ПКМ на основе ММА, влажность субстрата 0,5%;
 б, в – ПКМ, модифицированные 7 мас.% ГПМА (б) и 7 мас.% МАК (в), температура отверждения +25°С

Наиболее сильный рост прочности адгезионного контакта (ΔR_{tt}) характерен для немодифицированных ПКМ (рис. 2): при влажности субстрата 0,5% рост R_{tt} более чем на 20% при +4 и минус 30°C и более чем на 45% при +25°C ($R_{tt} = 2,8$ МПа). При отверждении при +25°C и влажности субстрата 0,5% достигаемый при предварительном растворении ПБ уровень величин R_{tt} для модифицированных ПКМ выше (3,1 и 3,7 МПа, рис. 2б и 2в, соответственно). В то же время использование этого приема для композитов, модифицированных ГПМА и МАК, представляется нецелесообразным вследствие значительного сокращения сроков начала отверждения ПКМ (до 10 мин) и высокой скорости набора прочности, затрудняющей релаксацию развивающихся при отверждении внутренних напряжений.

Модификация связующего введением ГПМА и МАК способствует повышению долговечности адгезионного контакта при совместном действии агрессивных сред и знакопеременных температур, оказывающих наиболее сильное разрушающее действие при попеременном замораживании-оттаивании от минус 50 и до +25°C в 5%-ном водном растворе NaCl. После 50 циклов такого воздействия понижение прочности адгезионного контакта модифицированных композитов не превышает 14%, тогда как для ПКМ на основе ММА – более 36%; величина R_{tt} при оптимальном содержании модификаторов в связующем, составляет не менее 2,5 МПа.

Исследование набора прочности ПКМ на основе метилметакрилатного связующего, модифицированного 7 мас.% МАК, показало, что при использовании этой добавки скорость процесса при температурах отверждения минус 25, +4 и +25°C существенно увеличивается: время достижения минимальной эксплуатационной прочности на сжатие сокращается в 1,5–4,7 раза, а образующиеся композиты отличаются высокой 1-часовой прочностью на сжатие ($\sigma^{1ч} = 50–60$ МПа).

Глава 5. Использование нанонаполнителей для модификации высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе акрилового связующего

Значительные внутренние напряжения, развивающиеся при быстром отверждении высоконаполненных ПКМ на основе акриловых связующих, могут отрицательно сказаться на их длительной прочности, что обуславливает необходимость поиска резервов повышения физико-механических свойств таких композитов.

Одним из эффективных способов модификации полимерных материалов является использование наноразмерных наполнителей, выполняющих роль структурообразующих элементов. В связи с отсутствием литературных данных по воздействию выбранных для исследования изодиаметрических (нанопорошки кремния, оксидов титана, алюминия и железа, карбидов кремния и бора) и анизодиаметрических (углеродные и алюмосиликатные) нанонаполнителей на полимеризацию ММА в присутствии редокс-системы ПБ – ДМА вначале было изучено влияние этих нанообъектов на время

достижения твердого, стеклообразного состояния (время стеклования t_c) при полимеризации *in situ* в массе ММА и на свойства формирующегося полимера (полимеризацию проводили при $+20^\circ\text{C}$).

В исследованном диапазоне содержания ($0,025 \div 0,5$ мас.%) нанопорошки кремния (нано-Si), оксида железа (нано- Fe_2O_3), карбидов кремния (нано-SiC) и бора (нано- B_4C) оказывают ингибирующее действие на радикальную полимеризацию ММА; это проявляется в симбатном увеличении времени стеклования (с 127 до $155 \div 167$ мин) и молекулярной массы M (с 206×10^3 до $\sim (270 \div 350) \times 10^3$) формирующегося ПММА. При этом, если с повышением содержания нано-Si время стеклования только увеличивается (до ~ 160 мин), то для нано- Fe_2O_3 , нано-SiC и нано- B_4C характерны экстремальные зависимости (с максимумами при $0,05 \div 0,2$ мас.%), как для времени стеклования, так и для молекулярной массы ПММА. По мере увеличения содержания нанопорошков оксидов титана (нано- TiO_2) и алюминия (нано- Al_2O_3) от 0,1 до 0,5 мас.% молекулярная масса полимерной матрицы понижается с $\sim (230 \div 240) \times 10^3$ до $\sim (180 \div 190) \times 10^3$, что, с учетом незначительного повышения времени стеклования (до ~ 130 -140 мин), может быть связано с вырожденной передачей цепи через гидроксильные группы поверхности наночастиц, наличие которых подтверждено данными ИК-Фурье-спектроскопии.

Использование всех исследованных нанопорошков приводит к увеличению температуры стеклования T_c ПММА более чем на 10°C (для полимера, полученного без использования нанонаполнителей, $T_c = 89^\circ\text{C}$), а наиболее сильное влияние (повышение на $\sim 20^\circ\text{C}$) оказывают нано- TiO_2 , нано- Al_2O_3 и нано-Si, что может быть обусловлено образованием водородных связей между сложноэфирными группами ПММА и гидроксильными группами на поверхности нанонаполнителей.

Углеродные анизодиаметрические нанобъекты, отличающиеся высокими значениями удельной поверхности ($S_n = 280 \div 1670$ м²/г) (одномерные – нанотрубки (УНТ) и двумерные – графеновые частицы (УНЧ)), проявляют сильный ингибирующий эффект. В то время как углеродные нановолокна (УНВ, $S_n = 24$ м²/г) практически не влияют на t_c , повышение содержания УНТ и УНЧ приводит к симбатному увеличению времени стеклования (с 127 до $\sim 200 \div 280$ мин) и молекулярной массы (с 206×10^3 до $\sim (440 \div 570) \times 10^3$) формирующегося ПММА при одновременном понижении конверсии ММА с 89 до $77 \div 84\%$. Это вероятно связано с гибелью иницирующих радикалов при взаимодействии с парамагнитными центрами на поверхности таких нанобъектов. Показано, что «критическое» содержание УНТ и УНЧ, выше которого образование твердых застеклованных полимеров не происходит, зависит от величины их удельной поверхности – чем выше значения S_n , тем ниже это критическое содержание: до 0,15 мас.% при использовании УНТ-287 ($S_n = 287$ м²/г) и до 0,015 мас.% для УНТ-1250 (1250 м²/г) и УНЧ (1670 м²/г).

В то время как при содержании УНВ от 0,025 до 0,5 мас.% T_c постоянна и составляет $98 \div 100^\circ\text{C}$, то с увеличением содержания УНТ и УНЧ температура

стеклования, проходя через максимум (~ 107 и 114°C , соответственно), понижается, что, вероятно, связано с повышением количества оказывающих пластифицирующее действие остаточного ММА и низкомолекулярных жидких олигомеров.

Введение в реакционную систему анизодиаметрических алюмосиликатных нанонаполнителей – нанотрубок (АНТ), природного (ММТ-1Н1) и органомодифицированного (ММТ-1О1) монтмориллонитов – приводит к понижению содержания иницирующих радикалов, вероятно, из-за взаимодействия ПБ (и образующихся при его распаде радикалов) с апротонными кислотными центрами на поверхности таких материалов. В основном это отражается в увеличении молекулярной массы формирующейся полимерной матрицы. Так при использовании 2 мас.% АНТ молекулярная масса повышается с 206×10^3 до 241×10^3 при незначительном росте времени стеклования (с 127 до 138 мин), при добавке 7,5 мас.% ММТ-1Н1 эти показатели увеличиваются до 258×10^3 и 153 мин. Наиболее сильно молекулярная масса увеличивается при использовании 7,5 мас.% ММТ-1О1 (до 337×10^3), при одновременном незначительном сокращении времени образования твердого продукта (с 127 до 109 мин). Вероятно, это связано с увеличением вязкости реакционной системы вследствие лучшей диспергируемости органомодифицированного ММТ-1О1 (по сравнению с АНТ и ММТ-1Н1) и более высокой его степени взаимодействия с ММА и продуктами его полимеризации, что выражается в усилении гель-эффекта и/или в более раннем его проявлении, и соответственно, в уменьшении времени стеклования.

Использование алюмосиликатных нанонаполнителей приводит к повышению температуры стеклования ПММА на $\sim 10^\circ\text{C}$ при введении 0,05 мас.% АНТ и 0,5 мас.% ММТ, дальнейшее увеличение содержания этих нанообъектов практически не влияет на этот показатель.

Предельная прочность на сжатие высоконаполненных ПКМ, модифицированных 7 мас.% МАК, по мере повышения содержания нано- TiO_2 , нано- Al_2O_3 и графеновых частиц σ_∞ , проходя через максимум, понижается (рис. 3). Вероятно, это связано с частичной агрегацией и с ростом размеров агрегатов по мере увеличения содержания нанонаполнителей, а также, в случае УНЧ, с ингибирующим влиянием на радикальную полимеризацию. Оптимальные содержания нанообъектов составляют: 0,2 мас.% нано- TiO_2 (увеличение σ_∞ на 15%), 0,025 мас.% нано- Al_2O_3 (12%) и УНЧ (22%).

Нанопорошки кремния, оксида железа, карбидов кремния и бора, УНВ, АНТ и природный ММТ-1Н1 в исследованных диапазонах содержания не влияют на σ_∞ высоконаполненных ПКМ. В то же время добавки УНТ и органомодифицированного ММТ-1О1, вероятно из-за их ингибирующего действия на радикальную полимеризацию, приводят к плавному понижению σ_∞ с 74,7 до ~ 60 МПа (при 0,15 мас.% УНТ-287 или 0,025 мас.% УНТ-1250) и до 47,2 МПа (для 7,5 мас.% ММТ-1О1) (рис. 3).

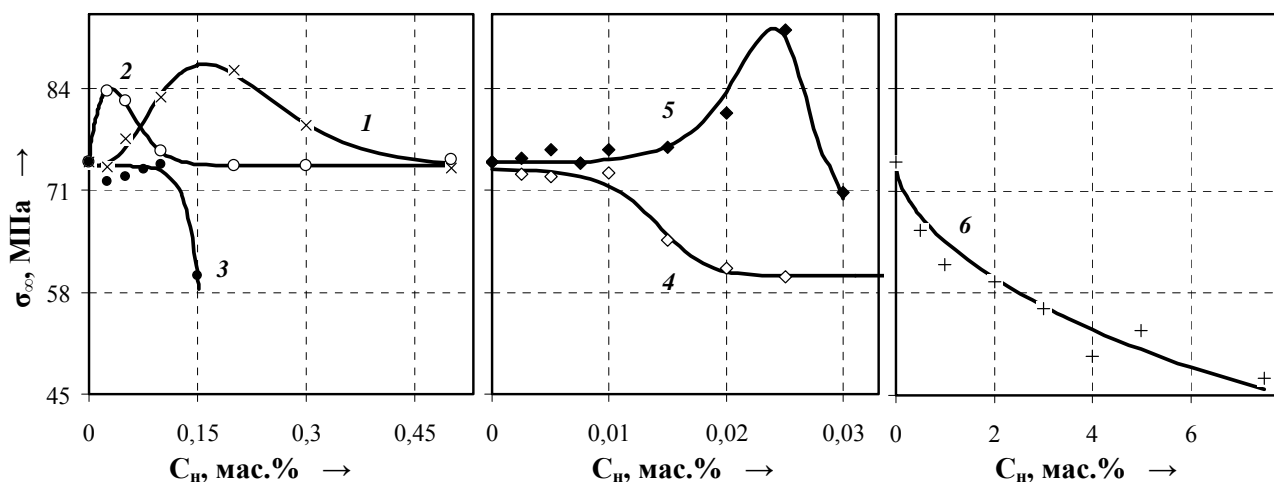


Рисунок 3 – Влияние содержания нанонаполнителей C_n (мас.%) на предельную прочность высоконаполненных ПКМ на сжатие σ_∞ (МПа):

1 – нано- TiO_2 ; 2 – нано- Al_2O_3 ; 3 – УНТ-287; 4 – УНТ-1250; 5 – УНЧ; 6 – ММТ-1001
Температура отверждения $+20^\circ C$.

Различное влияние на σ_∞ углеродных анизодиаметрических нанонаполнителей с относительно близкими значениями удельной поверхности – УНЧ и УНТ-1250 (рис. 3) – вероятно связано с различным характером взаимодействия полимерной матрицы и нанонаполнителей, в том числе и из-за отличий в химическом составе их поверхности.

Следует отметить, что если введение УНЧ в количестве 0,025 мас.% повышает прочность на растяжение при изгибе $R_{тб}$ с 10,73 до 13,61 МПа, то при 0,01 мас.% УНТ-1250 (содержание, при котором еще отсутствует отрицательное влияние на σ_∞) $R_{тб} = 14,48$ МПа (увеличение на $\sim 35\%$). Немаловажно, что использование указанных количеств углеродных нанобъектов не оказывает отрицательного влияния на процесс отверждения: время потери текучести ~ 25 мин, 1-часовая прочность на сжатие ~ 50 –55 МПа (отверждение при температуре $20^\circ C$).

Исследовано изменение прочности высоконаполненных ПКМ, модифицированных 7 мас.% МАК, на сжатие и на растяжение при изгибе при температурах от минус 25 до $+90^\circ C$. Наиболее существенное влияние повышение температуры оказывает на прочность на сжатие, которая понижается с 84,3 до 44,2 МПа (особенно интенсивное изменение наблюдается выше $+50^\circ C$). Добавка нанопорошка оксида титана и графеновых частиц приводит к повышению T_c полимерной матрицы высоконаполненных ПКМ (с 116 до 119 и $123^\circ C$, соответственно), но не оказывает существенного влияния на прочность на сжатие при $+90^\circ C$ (42,4–45,7 МПа). Однако следует подчеркнуть, что даже при $+90^\circ C$ этот показатель соответствует требованиям СП 121.13330.2012 «Аэродромы. Актуализированная версия СНиП 32-03-96» (не ниже 40 МПа).

Глава 6. Оценка свойств быстротвердеющих полимерных композиционных материалов на основе акриловых связующих в качестве ремонтных материалов на реальных объектах

Промышленную апробацию разработанных ПКМ проводили при изготовлении Контрольных участков по ремонту цементобетонного аэродромного покрытия в различных аэропортах России (гг. Москва, Казань, Ярославль, Минеральные Воды и др.). По результатам проведенных исследований были выбраны рецептуры композитов, характеризующиеся высокой скоростью набора прочности для осенне-весеннего и летнего периода проведения работ.

Доказана воспроизводимость результатов лабораторных исследований и апробации в реальных условиях ремонтно-восстановительных мероприятий, а также соответствие разработанных ПКМ требованию оперативного ремонта (обеспечение величины прочности на сжатие 40 МПа через 1 ч).

Мониторинг изготовленных Контрольных участков (период действия эксплуатационных нагрузок на различных объектах от 5 до 24 месяцев) показал отсутствие дефектов (шелушения, раковин, трещин), а также соответствие ПКМ на основе акриловых связующих требованию СП 121.13330.2012 по величине прочности на сжатие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны быстротвердеющие импортозамещающие конструкционные высоконаполненные (90,5 мас.%) полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе акриловых связующих, адаптированные к круглогодичному проведению ремонтно-восстановительных работ при температурах от минус 25°C и выше. Выявлены возможности прогнозирования и направленного регулирования скорости набора прочности и физико-механических свойств этих композитов.

2. В рамках уравнений формальной кинетики получено количественное описание процесса набора прочности высоконаполненными ПКМ на основе ММА при различном содержании компонентов иницирующей системы пероксид бензоила (ПБ) и N,N-диметиланилин. Показана целесообразность проведения процедуры корректировки (оптимизации) содержания ПБ и ДМА для ускорения набора прочности при низких положительных и отрицательных температурах отверждения. Установлены оптимальные содержания ПБ и ДМА, которые позволяют сократить время достижения минимальной эксплуатационной (40 МПа) и предельной прочности на сжатие ПКМ в 1,5-3,5 раза при +4 и минус 25°C.

3. При исследовании влияния условий формирования адгезионного контакта в системе ПКМ – цементобетонная подложка выявлены такие эффективные рецептурно-технологические способы повышения прочности и долговечности адгезионного контакта,

как модификация связующего функционализированными акрилатсодержащими соединениями и способ введения ПБ в связующее.

4. Из ряда исследованных модификаторов – 3-метакрилоксипропил-триметоксисилан, глицидилметакрилат, диметакриловый эфир триэтиленгликоля, гидроксипропилметакрилат, метакриловая кислота – наиболее эффективными оказались два последних: введение их в количестве 7-15 мас.% позволяет в 1,7-3,0 раза повысить прочность сцепления ПКМ ($R_{\text{ц}}$) с цементобетонной подложкой и более чем в 2,5 раза долговечность адгезионного контакта. Предварительное растворение ПБ в связующем повышает прочность сцепления на 20% при низкотемпературном отверждении ($R_{\text{ц}} \geq 1,8$ МПа) и на 45% при температуре +25°C ($R_{\text{ц}} = 2,8$ МПа).

5. Изодиаметрические, одномерные и двумерные нанонаполнители различной природы оказывают существенное влияние на время достижения твердого стеклообразного состояния при радикальной полимеризации метилметакрилата в массе (in situ), на молекулярную массу и температуру стеклования формирующейся полимерной матрицы. Наибольший эффект отмечен при использовании углеродных нанотрубок и графеновых частиц в количестве 0,01–0,1 мас.-%: молекулярная масса ПММА возрастает в 2,1–2,8 раза, при этом наблюдается повышение температуры стеклования полиметилметакрилатной матрицы более чем на 10-15°C.

6. Установлены оптимальные содержания нанонаполнителей для повышения прочности ПКМ на сжатие (σ_{∞}) и на растяжение при изгибе ($R_{\text{чб}}$). Наиболее эффективными являются нанопорошок оксида титана (рост σ_{∞} на 15%), графеновые частицы (рост σ_{∞} на 22%) и углеродные нанотрубки (рост $R_{\text{чб}}$ на 35%).

7. Разработанные составы высоконаполненных ПКМ на основе акриловых связующих с регулируемой скоростью набора прочности и высокими прочностными и адгезионными свойствами прошли успешные испытания при изготовлении контрольных участков отдельных элементов верхнего слоя цементобетонных покрытий аэропортов, расположенных в различных природно-климатических зонах России.

Список публикаций

1. Дьяченко, П. Б. Влияние органомодифицированного монтмориллонита на физико-механические свойства конструкционных композитов на основе метилметакрилата / В. П. Рыбалко, А. И. Никитюк, Е. И. Писаренко, П. Б. Дьяченко, В.В. Киреев // Пластические массы. – 2012. – №6. – С.47-51.
2. Дьяченко, П. Б. Конструкционные композиты на основе акрилового связующего для строительных и ремонтных работ / В. П. Рыбалко, А. И. Никитюк, Е. И. Писаренко, П. Б. Дьяченко, В.В. Киреев // Химическая промышленность сегодня. – 2013. – № 6. – С. 46-49.

3. Дьяченко, П. Б. Некоторые закономерности набора прочности конструкционными композиционными материалами на основе акрилового связующего / В. П. Рыбалко, А. И. Никитюк, Е. И. Писаренко, П. Б. Дьяченко, В. В. Киреев // Химическая промышленность сегодня. – 2014. – № 2. – С. 36-39.
4. Дьяченко, П. Б. Высокопрочный быстротвердеющий полимерный композиционный материал / В. П. Рыбалко, А. И. Никитюк, Е. И. Писаренко, П. Б. Дьяченко, А. С. Корчмарек, В. В. Киреев // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т.87, № 9. – С. 1362-1367.
5. Дьяченко, П. Б. Влияние неорганических нанопорошков на свойства акриловых композитов / В. П. Рыбалко, А. И. Никитюк, Е. И. Писаренко, Т. И. Кузнецова, П. Б. Дьяченко, Ш. Л. Гусейнов, А. С. Малашин, А. С. Корчмарек, В. В. Киреев // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т.88, № 5. – С. 785-791.
6. Дьяченко, П. Б. Углеродные нанонаполнители для модификации холоднотвердеющих композитов на основе метилметакрилата / В. П. Рыбалко, А. И. Никитюк, Е. И. Писаренко, П. Б. Дьяченко, А. С. Корчмарек, В. В. Киреев // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т.88., № 9. – С. 1348-1352.
7. Rybalko, V. P. Structural composites based on methyl methacrylate / V. P. Rybalko, A. I. Nikitsiuk, E. I. Pisarenko, P. B. D'yachenko, V. V. Kireev // Russian-French Symposium on Composite Materials. – Saint Petersburg, 2012. – P. 155-156.
8. Дьяченко, П. Б. Современные высокопрочные быстротвердеющие композиты для оперативной ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера / П. Б. Дьяченко, А. И. Никитюк, В. П. Рыбалко, Е. И. Писаренко, А. С. Корчмарек // Успехи в химии и химической технологии: Статья в сб. научн. трудов IX Междунар. конгресса молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2013». – Москва, 2013. – Т. XXVII, № 3. – С. 53–58.