

С.М. Золотов, Амір Шахін

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

ДОСЛІДЖЕННЯ СУМІШЕВИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ АКРИЛОВОГО МОНОМЕРУ

Проведено дослідження структурно-механічних властивостей акрилових композицій на основі метилметакрилату, що модифіковані полімерами вінілового ряду. Встановлено, композиції сумішевого типу на основі метилметакрилату мають підвищений модуль пружності в склоподібному і вискоеластичному стані. Ефект, що спостерігається, обумовлений антипластифікацією в результаті хімічного щеплення полімерного модифікатора до макромолекул поліметилметакрилату. У широкому інтервалі концентрацій досліджено вплив модифікуючих полімерних добавок на динамічний модуль пружності, швидкість звуку, тангенс кута механічних втрат при кімнатній температурі. Встановлено, що концентраційні залежності структурно-механічних властивостей мономер-полімерних композицій мають екстремальний характер. В області малих концентрацій спостерігаються максимуми, яких залежить від виду та складу полімерних модифікаторів.

Наводяться додаткові рекомендації щодо технології отримання та застосування мономер-полімерних акрилових композицій як клейових складів з урахуванням кількості полімерного модифікатора, що вводитьься.

Ключові слова: сумішові композиції, метилметакрилат, полімерні модифікатори, антипластифікація.

Постановка проблеми

Відомо, що фізико-механічні властивості, включаючи і адгезійні характеристики полімерних матеріалів повністю визначаються їх будовою і структурними параметрами на макромолекулярному рівні [1].

Пластифікація є одним з найбільш ранніх методів структурної модифікації полімерів, який почали застосовувати у промисловості, коли практичне використання знайшли хімічно модифіковані природні полімери, такі, як нітрати та ацетати целюлози. Проте, незважаючи на довгу історію, цей метод зміни структури полімерів не втратив свого значення і до теперішнього часу і дозволяє, варіюючи склад і природу пластифікатора, істотно покращувати перероблюваність півмірів, змінювати їх релаксаційні характеристики, а отже, весь комплекс їх властивостей [2, 3].

Пластифіковані системи є концентрованими розчинами мономерів у пластифікаторах. У зв'язку з цим підхід до створення стабільних/рівноважних систем повинен здійснюватися з позицій їхнього термодинамічного розгляду, що застосовується до розчинів мономерів [4].

Однак, через високу в'язкість пластифікаторів, які можуть бути не тільки в'язкими рідинами, а й твердими низькоплавними речовинами або олігомерами, була потрібна розробка спеціального підходу до таких систем. В цьому плані особливий інтерес

представляють полімерні суміші на основі мономерів, зокрема, метилметакрилату.

Аналіз останніх досліджень у публікаціях

Вплив модифікаторів полімерно типу на властивості полімерного матеріалу відбивається насамперед на температурах його переходу з одного фізичного стану до іншого [5].

Оскільки одне із завдань модифікації пов'язане зі зміною умов переробки полімерного матеріалу, необхідно було вивчити вплив будови пластифікаторів на в'язкість і релаксаційні властивості полімерів. Ці питання вирішуються зазвичай емпірично, тому виявлення загальних закономірностей впливу будови пластифікаторів (полімерних модифікаторів) на реологічні та релаксаційні характеристики обґрунтованого підходу, що дозволяє прогнозувати властивості пластифікації систем [6].

Введення модифікаторів в полімер призводить зазвичай до зниження еґс міцності за рахунок зменшення числа контактів полімер-полімер. Аномальне підвищення міцності в ряді пластифікованих систем, що отримало назву антипластифікації, є її зв'язком явищем, що має не тільки науковий, але і практичний інтерес. Системічне дослідження впливу особливостей будови пластифікаторів на антипластифікацію проведено на спеціально підібраних системах, що дозволяють судити про роль будівельних речовин, що вводяться

в полімер, у зв'язку з їх здатністю викликати антипластифікаційний ефект [7].

Всі зазначені вище проблеми виникають при введенні другого компонента пластифікатора в полімер. У той же час при внутрішній пластифікації, що призводить до зміни рухливості ланцюга за рахунок зміни будови її фрагментів шляхом сополімеризації або спільної конденсації, можна уникнути частини проблем, що виникають насамперед у сумісності полімеру і пластифікатора. У зв'язку з цим була досліджена роль зміни гнучкості ланцюга полімеру при внутрішній пластифікації на релаксаційні властивості температури переходів сополімерів метилметакрилату та ряду сітчастих елементоорганічних полімерів.

Модифікатор, введений у полімер, викликає насамперед зниження його температури скловання T_g . Тому ефективність дії пластифікатора оцінюють по депресії T_g , хоча не тільки ця характеристика може визначати практичну цінність застосування конкретного пластифікатора, на зниження T_g явно відбито лише у теоретичних роботах [7, 8]. Систематичні експериментальні роботи у цьому плані нечисленні.

Модифікатори, введені в полімер, зменшуючи в'язкість системи, впливають на весь комплекс властивостей, пов'язаних з наданням ланкам та сегментам полімеру більшої свободи руху. Тому дослідження релаксаційних властивостей таких систем дозволяє глибше проникнути в механізм процесів, виявити відмінності у впливі пластифікаторів, що глічаються за будовою, на рухливість структурних одиниць полімеру, а, отже, дозволяє зрозуміти причини розбіжності у їх пластифікованій дії, на основі чого можна обґрунтовано підбирати пластифікатор для модифікації властивостей конкретного полімеру [9].

Релаксаційні властивості ряду модифікованих систем були досліджені діелектричним методом у широкому діапазоні температур, що охоплюють області релаксаційних переходів у полімерах, частот електричного поля, складів полімерних систем. Були вивчені властивості аморфних полярних полімерів типу ПММА, ПВХ, ПВА, кристалічних поліаміду-12 та сітчастих полімерів на основі епоксидних смол (типу ЕД-20), затверджених олігоефіртитанатами. Полімерні модифікатори для кожного типу полімерів підбирали таким чином, щоб досягти найбільш помітних відмінностей у впливі на полімер, для чого спеціально синтезували ряд сполук, ефективність дії яких була заздалегідь прогнозована. В усіх випадках виміри вели області складів, у яких спостерігали поєднання компонентів, тобто вивчені системи були типовими для молекулярної пластифікації. Про наявність фазового поділу при надлишку пластифікатора судили за появою перегинів або виявлення самостійного піку

пластифікатора на кривих температурно частотних залежностей тангенса кута механічних втрат або фактора втрат, дипольно-орієнтаційної поляризації модифікованих полімерів [10].

Формулювання мети статті

У роботі були проведені динамічні механічні випробування та на їх основі докладно вивчені релаксаційні характеристики модифікованих поліакрилових систем із описом особливостей їх структурної будови на топологічному рівні.

Виклад основного матеріалу

У якості об'єкта дослідження використовували форполімери на основі метилметакрилату, стабілізований дифенілолпропаном. Сіндіотактичний суспензійний полістирол (ПС) та його сополімери: з метилметакрилатом (ПСМ) і з метилметакрилатом та акрилонітрилом (ПСМА) використовувалися як модифікатори, що забезпечували допустиму технологічну в'язкість акрилового форполімеру.

Форполімери отримували шляхом компаундування (змішування) мономерного та полімерного компонентів при кімнатній температурі.

Зразки для випробувань були виготовлені шляхом заповнення відкритих форм та затверджені (полімеризовані) при кімнатній температурі протягом 24 годин.

Динамічні механічні випробування експериментальних зразків виконували у режимі вимушених резонансних коливань на частотах 20-200 Гц.

Судячи з експериментальних даних, представлених у таблиці, показники динамічного модуля пружності в присутності трьох видів полімерних модифікаторів істотно відрізняються. Причому характер зміни пружної складової при модифікації полімерами має певні відмінності. Так при збільшенні частки полістиролу та сополімеру стирола з метилметакрилатом в мономерній основі спостерігається підвищення модуля пружності, як у склоподібному, так і вискоеластичному стані. Однак після досягнення 20 мас. ч. значення цього показника знижуються. Така зміна механічних властивостей полімеру в першому наближенні може бути охарактеризована з точки зору антипластифікуючої дії оскільки, крім зростання модуля пружності зростають і показники міцності (рис. 1). При цьому має бути введена суворя умова про те, що випробуваний матеріал повинен перебувати в склоподібному стані та його застосування як адгезив до різномірних субстратів може бути обмежене.

Виходячи з наведених факторів слід більш детально зупинитися на питанні пластифікуючої або антипластифікуючої дії запропонованих полімерних модифікаторів в мономер-полімерних складах. Основне питання, яке має бути розглянуте – це роль

міжмолекулярних взаємодій у пластифікованих чи «антипластифікованих» полімерних системах.

Таблиця 1
Фізичні властивості модифікованих акрилових композицій

Вміст модифікатора, мас.ч.	Щільність, г/см ³	G' ₂₉₃ , ГПа	G' _{Ta+50°} , ГПа
ПС: 5	1,088	1,48	1,39
10	1,086	1,48	1,41
15	1,079	1,51	1,41
20	1,076	1,50	1,38
ПСМ: 5	1,143	1,54	1,57
10	1,147	1,55	1,64
15	1,131	1,56	1,53
20	1,132	1,54	1,58
ПСМА: 5	1,072	1,5	1,43
10	1,078	1,48	1,43
15	1,084	1,51	1,44
20	1,071	1,5	1,39
-	1,109	1,48	1,44



Рис. 1. Залежність руйнуючої напружки при статичному вигині від кількості полімерного модифікатора: ПС - 1, ПСМ - 2

Звернемося до отриманих розрахункових величин швидкості звуку та експериментальних показників тангенсу кута механічних втрат $\tan \delta$ при кімнатній температурі залежно від складу композицій: MMA – ПС та MMA – ПСМ. Система MMA з модифікатором ПСМА не розглядалася, оскільки дія останнього не дає явної зміни модуля пружності та характеристик міцності.

Як очевидно з даних, наведених на рисунку 2, особливий інтерес представляє залежність швидкості звуку від кількості масових часток полімерного модифікатора ПСМ, що припадають на 100 мас. ч. метилметакрилату. З рисунка видно, що введення невеликої кількості (5 мас. ч) полімерного модифікатора не тільки не знижує швидкість звуку, а навпаки, суттєво підвищує її, що перебуває у симпатній залежності від концентрації модифікатора до зростання динамічного модуля пружності. Цей результат можна пояснити тим, що невелика

кількість (до 15 мас.ч.) полімерного модифікатора призводить до деякого впорядкування і щільнішої упаковки макромолекул поліметилметакрилату. Це також підтверджується зниженням механічних втрат ($\tan \delta$). Аналогічний ефект спостерігається для модифікованої системи полістиролом.



Рис. 2. Залежність швидкості звуку та тангенса угла механічних втрат від кількості полімерного модифікатора ПСМ

За подальшого підвищення кількості полімерного модифікатора до 20 мас. ч. відбувається падіння швидкості звуку та деяке зростання механічних втрат ($\tan \delta$ зростає). При концентрації, що становить 50 мас. на 100 мас. ч. поліметилметакрилату, швидкість звуку дещо зростає, а $\tan \delta$ проходить через мінімум. Подальше підвищення кількості полімерного модифікатора призводить до монотонного спадання швидкості звуку та збільшення втрат.

Відомо, що швидкість звуку в органічних сполуках сильно визначається величиною і характером міжмолекулярної взаємодії. Звідси випливає, що збільшення швидкості звуку або її сталість при введенні речовини, що модифікує, пояснюється посиленням міжмолекулярної взаємодії або зміною його типу. Очевидно, при введенні полімерних модифікаторів можуть одночасно протікати два процеси: звичайна міжмолекулярна пластифікація і хімічне щеплення полімерного модифікатора до макромолекул поліметилметакрилату, яка, мабуть, при різних концентраціях полімерного модифікатора надає різний вплив на полімеру.

Виходячи з цього очевидно, що при малих концентраціях полімерного модифікатора (до 15 мас. ч.) і при концентраціях приблизно 50 мас. ч. процеси впорядкування та хімічного щеплення призводять до ущільнення молекулярної упаковки в системі (швидкість звуку зростає, а механічні втрати падають). Ці процеси переважають над процесом класичної пластифікації, що призводить до зниження величини міжмолекулярної взаємодії. При інших концентраціях полімерних модифікаторів ПС

і ПСМ превалює другий процес, що призводить до зменшення швидкості звуку та збільшення механічних втрат, зумовлених зростанням молекулярної рухливості. Все це віднесено до зразків, що знаходяться при кімнатній температурі, тобто у склоподібному стані.

Виходячи з отриманих експериментальних даних слід провести обмеження щодо прикладного використання вищенаведених композицій як клейових матеріалів. Це стосується в першу чергу кількості полімерного модифікатора, що вводиться. Так, у ході технологічних випробувань було встановлено, що введення полімерного модифікатора у вихідний мономер робить композицію малоприматною в плані нанесення на поверхні елементів, призначених для подальшого склеювання. Крім цього, у разі введення мінеральної добавки у високов'язкій системі утворюється велика кількість повітряних включень, що не дає змоги провести якісне склеювання представленими адгезивами. Тому, на наш погляд, є доцільним обмежитися введенням полімерної добавки не більше 20 мас. ч. на 100 мас. ч. вихідного мономера – метилметакрилату. Модифікація в такому обмеженні (діапазоні від 5 до 15 мас. ч) сприяє не тільки збереженню технологічних переваг але й забезпечує порівняно з немодифікованим складом підвищеної пружності клейового матеріалу, що є дуже важливою умовою для мінімізації деформацій клейового шва залізобетонних конструкцій, що несуть.

Висновки

Таким чином, при малих концентраціях полімерного модифікатора (до 15 мас. ч.) і при концентраціях приблизно 50 мас. ч. процеси впорядкування та хімічного щеплення призводять до ущільнення молекулярної упаковки в системі (швидкість звуку зростає, а механічні втрати падають). Ці процеси переважають над процесом класичної пластифікації, що призводить до зниження величини міжмолекулярної взаємодії. При інших концентраціях полімерних модифікаторів ПС і ПСМ превалює другий процес, що призводить до зменшення швидкості звуку та збільшення механічних втрат, зумовлених зростанням молекулярної рухливості.

Введення полімерного модифікатора у вихідний мономер робить композицію малоприматною в плані нанесення на поверхні елементів, призначених для подальшого склеювання. Тому, на наш погляд, є доцільним обмежитися введенням полімерної добавки не більше 20 мас. ч. на 100 мас. ч. вихідного мономера – метилметакрилату. Модифікація в такому обмеженні (діапазоні від 5 до 15 мас. ч) сприяє не тільки збереженню технологічних переваг

але й забезпечує порівняно з немодифікованим складом підвищеної пружності клейового матеріалу, що є дуже важливою умовою для мінімізації деформацій клейового шва залізобетонних конструкцій, що несуть.

Література

1. Li X. Mapping Brittle and Ductile Behaviors of Polymeric Glasses under Large Extension / Li X., Wang S.-Q. // *ACS Macro Letters*. – 2015. – Vol. 4(10). – Pp. 1110–1113. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00554>
2. Eyring H. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates // *The Journal of chemical physics*. – 1936. – Vol. 4(4). – Pp. 283–291. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1749836>
3. Wang S.-Q. A phenomenological molecular model for yielding and brittle-ductile transition of polymer glasses / Wang S.-Q., Cheng S., Lin P., Li X. // *The Journal of chemical physics*. – 2014. – Vol. 141(9). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4893765>
4. Immergut E.H. Principles of plasticization / Immergut E.H., Mark H.F. – 1965.
5. Schmeling N. Functionalized copolyimide membranes for the separation of gaseous and liquid mixtures / Schmeling N., Konietzny R., Sieffert D., Röling P., Staudt C. // *Beilstein journal of organic chemistry*. – 2010. – Vol. 6(1). – Pp. 789–800. DOI: <https://dx.doi.org/10.3762/bjoc.6.86>
6. Delcambre S.P. Mechanical properties of antiplasticized polymer nanostructures / Delcambre S.P., Riggleman R.A., de Pablo J.J., Nealey P.F. // *Soft Matter*. – 2010. – Vol. 6(11). – Pp. 2475–2483. DOI: <https://doi.org/10.1039/B926843J>
7. Lee J.S. Antiplasticization-based enhancement of poly (ethylene terephthalate) barrier properties / Lee J.S., Leisen J., Choudhury R.P., Krieger R.M., Beckham H.W., Koros W.J. // *Polymer*. – 2012. – Vol. 53(1). – Pp. 213–222. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.11.006>
8. Razinskaya I. Anti-plasticization of polymethylmethacrylate / Razinskaya I., Shtarkman B., Izvozhikova V., Averbakh N.Y., Monich I., Bubnova L., Pupukina N. // *Polymer Science USSR*. – 1984. – Vol. 26(8). – Pp. 1806–1813. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(84\)90356-3](https://doi.org/10.1016/0032-3950(84)90356-3)
9. Золотов С.М. Акрилові клеї для підсилення, відновлення і ремонту бетонних і залізобетонних конструкцій / С.М. Золотов // *Будівельні конструкції : зб. наук. пр.* – 2003. – Вип. 59. – С. 440–447.
10. Золотов С.М. Акриловые клеи для соединения строительных конструкций : моногр. // С.М. Золотов. – Харьков : Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова, 2016. – 185 с.

References

1. Li, X., Wang, S.-Q. (2015). Mapping Brittle and Ductile Behaviors of Polymeric Glasses under Large Extension. *ACS Macro Letters*, 4(10), 1110–1113. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00554>
2. Eyring, H. (2016). Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *The Journal of chemical physics*, 4(4), 283–291. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1749836>
3. Wang, S.-Q., Cheng, S., Lin, P., Li, X. (2014). A phenomenological molecular model for yielding and brittle-ductile transition of polymer glasses. *The Journal of chemical physics*, 141(9). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4893765>

4. Immergut, E.H., Mark, H.F. (2015). *Principles of plasticization*.
5. Schmeling, N., Konietzny, R., Sieffert, D., Rölling, P., Staudt, C. (2010). Functionalized copolyimide membranes for the separation of gaseous and liquid mixtures. *Beilstein journal of organic chemistry*, 6(1), 789–800. DOI: <https://dx.doi.org/10.3762%2Fbjoc.6.86>
6. Delcambre, S.P., Riggleman, R.A., de Pablo, J.J., Nealey, P.F. (2010). Mechanical properties of antiplasticized polymer nanostructures. *Soft Matter*, 6(11), 2475–2483. DOI: <https://doi.org/10.1039/B926843J>
7. Lee, J.S., Leisen, J., Choudhury, R.P., Kriegel, R.M., Beckham, H.W., Koros, W.J. (2012). Antiplasticization-based enhancement of poly (ethylene terephthalate) barrier properties. *Polymer*, 53(1), 213–222. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.11.006>
8. Razinskaya, I., Shtarkman, B., Izvozchikova, V., Averbakh, N.Y., Monich, I., Bubnova, L., Pupukina, N. (2004). Antiplasticization of polymethylmethacrylate. *Polymer Science USSR*, 26(8), 1806–1813. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(84\)90356-3](https://doi.org/10.1016/0032-3950(84)90356-3)
9. Zolotov, S.M. (2003). Acrylic adhesives for reinforcement, restoration and repair of concrete and reinforced concrete structures. *Building Structures*, 59, 440–447. [in Ukrainian]
10. Zolotov, S.M. (2016). *Acrylic adhesives for joining building structures*. Monograph. Kharkiv, A.N. Beketov Kharkiv National University of Urban Economy. [in Russian]

Рецензент: д-р техн. наук, професор В.Ф. Харченко, 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: ШАХІН Амір
аспірант
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail – chaamin@gmail.com

RESEARCH OF MIXED POLYMER COMPOSITIONS BASED ON ACRYLIC MONOMER

S. Zolotov, A. Shahin

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

The study of structural and mechanical properties of acrylic compositions based on methyl methacrylate, modified with polymers of the vinyl series. It was found that compositions of the mixed type based on methyl methacrylate have a high modulus of elasticity in the vitreous and highly elastic state. The observed effect is due to antiplastification as a result of chemical grafting of a polymeric modifier to macromolecules of polymethyl methacrylate. The effect of modifying polymer additives on the dynamic modulus of elasticity, speed of sound, tangent of the angle of mechanical losses at room temperature was studied in a wide range of concentrations. It is established that the concentration dependences of the structural and mechanical properties of monomer-polymer compositions are extreme. In the region of low concentrations, maxima are observed, which depend on the type and composition of polymer modifiers.

At low concentrations of polymer modifier (up to 15 wt. h.) and at concentrations of about 50 wt. including the processes of ordering and chemical grafting lead to the compaction of molecular packaging in the system (the speed of sound increases and mechanical losses fall). These processes predominate over the process of classical plasticization, which leads to a decrease in the amount of intermolecular interaction. At other concentrations of polymer modifiers PS and PSM the second process prevails, which leads to a decrease in the speed of sound and an increase in mechanical losses due to increased molecular mobility.

The introduction of the polymer modifier in the original monomer makes the composition unsuitable in terms of application to the surface of the elements intended for subsequent bonding. Therefore, in our opinion, it is advisable to limit the introduction of polymer additives not more than 20 wt. hours per 100 wt. including the original monomer – methyl methacrylate. Modification in this limitation (range from 5 to 15 wt. H) not only maintains technological advantages but also provides compared to the unmodified composition of high elasticity of the adhesive material, which is a very important condition for minimizing deformation of the adhesive seam of reinforced concrete structures.

Additional recommendations on the technology of production and use of monomer-polymer acrylic compositions as adhesive compositions are given, taking into account the amount of polymer modifier introduced.

Keywords: mixed compositions, methyl methacrylate, polymer modifiers, antiplastification.