

На правах рукописи

**Киселева Татьяна Сергеевна**

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ (СО)ПОЛИМЕРОВ  
БУТИЛМЕТАКРИЛАТА С ПОРИСТЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2013

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

**Научный руководитель:** **Емельянов Даниил Николаевич**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Мельникова Нина Борисовна**  
доктор химических наук, профессор,  
заведующая кафедрой фармакологии и  
фармакогнозии,  
Государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального  
образования «Нижегородская медицинская  
академия Министерства здравоохранения РФ»

**Троицкий Борис Борисович**  
доктор химических наук, профессор,  
ведущий научный сотрудник,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки «Институт  
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева  
Российской академии наук»

**Ведущая организация:** ФГУП «Научно-исследовательский институт  
химии и технологии полимеров имени  
академика В.А. Каргина» (г. Дзержинск)

Защита состоится «23» октября 2013 года в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп.2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «20» сентября 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент



Замышляева О.Г.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### ***Актуальность проблемы***

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) получили заметное распространение в промышленности, в народном хозяйстве, строительстве и в такой специфической области как консервация и реставрация произведений искусства из пористых материалов, в том числе из камня. В процессе старения памятники из камня становятся пористыми и разрушаются. Современные методы консервации монументальных сооружений памятников из пористого камня основаны на их пропитке связующими - клеящими растворами полимеров. При консервации полимерами происходят сложные коллоидно-химические процессы, что необходимо учитывать реставраторам для поиска методов и способов реставрации, выборе реставрационных консервантов и доделочных масс. Систематических исследований физико-химических процессов реставрации и консервации памятников полимерами не проводится. Разрабатываются лишь методики применительно к определенным реставрационным объектам. В связи с этим важными и актуальными становятся исследования коллоидно-химических и физико-механических свойств ПКМ, получаемых методами прямого и обратного наполнения.

В соответствии с изложенным выше основная ***цель диссертационной работы*** состояла в выявлении характерных закономерностей пропитки и укрепления пористых памятников из камня растворами полиметакрилатов. Для этого исследовали, как проникают макромолекулы из растворов с различной растворяющей способностью среды в поры твердых тел, как полимер распределяется в объеме памятника и, соответственно, как происходит укрепление последнего.

***Задачами диссертационной работы*** являлись:

- установление влияния размеров макроклабков на скорость и глубину их проникновения в поры камня;

- установление влияния структурированности растворов полиметакрилатов на скорость пропитки и смачивание ими поверхности пористых камней, на сорбцию полимера минеральными наполнителями;
- исследование реологических свойств наполненных полимерных растворов;
- выявление роли структурно-реологических состояний растворов (со)полимеров бутилметакрилата с механическими свойствами ПКМ, полученных методами прямого (доделочные массы) и обратного наполнения пористого камня.

**Объектами исследования** служили пористые тела из камней различных пород, отличающиеся пористостью и размером пор материалов. Основными моделями памятников из пористого камня служили цементные и цементно-песчаные образцы, гипс, кусковой мел, мрамор, керамика, гранит.

Полимерными объектами исследований являлись наиболее часто используемые в практике реставрации промышленные образцы полибутилметакрилата (ПБМА) и сополимер бутилметакрилата (БМА) с 5 мас.% метакриловой кислоты (МАК) (марки БМК-5).

#### ***Методы исследования***

Исследования проводили коллоидно-химическими, реологическими, механическими методами. Применяли метод сорбции полимеров из растворов на мелкодисперсных частицах наполнителей, методы смачивания и капиллярного поглощения жидкостей порами твердых тел. Взаимодействие компонентов полимер-наполнитель-растворитель дополнительно оценивали методом ИКС. Применяли растворы полимеров от разбавленных до высококонцентрированных. Реологические свойства разбавленных растворов полимеров оценивали методом капиллярной вискозиметрии, а концентрированных и наполненных композиций оценивали методом ротационной вискозиметрии. Для оценки механических свойств композиций использовали методы механики: сжатие, удар, пенетрацию.

### ***Научная новизна***

Впервые показано определяющее влияние реологических характеристик полимерного раствора на физико-механические и коллоидные свойства ПКМ, полученных методами прямого и обратного наполнения (на примере камня).

Впервые установлено влияние размера макроklubка на скорость и глубину его проникновения в поры камня. Показано, что способность макроklubка в набухшем состоянии изменять свою форму под действием капиллярного давления впитывания приводит к более быстрому и глубокому его проникновению в пористое тело.

### ***Практическая ценность работы***

Значимость работы - это повышение эффективности реставрации и консервации памятников из камня полимерными материалами за счет создания научных основ этих процессов. Выработаны критерии и принципы использования поли(мет)акрилатов для реставрации памятников из камня, имеющих пористую структуру.

***Обоснованность и достоверность*** полученных результатов обеспечивалась их воспроизводимостью и комплексным подходом к решению поставленных задач с использованием современных методов экспериментальных исследований.

***На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.***

### ***Апробация работы***

Основные результаты работы были доложены на XIV Нижегородской сессии молодых ученых (Нижний Новгород, 2010), Международном молодежном форуме «Ломоносов» (Москва, 2011), Международной конференции «Сохранность и доступность культурных ценностей. Современные подходы» (2009), Международной научно-методической конференции «Исследования в консервации культурного наследия» (2010).

По результатам исследований, выполненных в рамках диссертации, автору была присуждена стипендия имени академика Г.А. Разуваева (2010).

***Личный вклад автора*** заключается в непосредственном участии во всех этапах работы – от постановки задач, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления полученных результатов.

### ***Публикации***

Материал, изложенный в диссертации, опубликован в 12 работах, включающих 5 статей в научных журналах и 7 тезисов докладов.

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)», проекта 2.1.1/2983 «Создание фундаментальных коллоидно-химических основ глубинной консервации материалов памятников истории и изобразительного искусства полиакрилатными композициями».

### ***Объем и структура диссертации***

Диссертационная работа состоит из введения, 3-х глав, выводов, списка цитируемой литературы из 101 наименований, изложена на 159 страницах машинописного текста, включает 22 таблицы, 62 рисунка.

Диссертационная работа по своим целям и задачам соответствует п. 7, п. 9 паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

## ***ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ***

**Во введении** обосновывается актуальность темы, выбор объектов, цели исследования, кратко излагается структура работы.

### **Глава 1. Литературный обзор**

Обзор состоит из четырех разделов. В первом разделе рассмотрены классификация наполнителей, способы получения наполненных композиций, приведены характеристики пористых тел. Второй раздел содержит обзор литературных данных по изучению физико-химических свойств систем растворитель-полимер-наполнитель: рассмотрены факторы, влияющие на капиллярное впитывание жидкостей в пористые тела, смачивание минеральных твердых тел растворами полимеров, механизм образования адсорбционных слоев на поверхности минерального наполнителя. В третьем

разделе рассмотрены данные по влиянию на реологические свойства различных факторов: концентрации, химической природы полимера и растворителя, молекулярной массы полимера. Рассмотрено влияние наполнителя на реологические свойства растворов полимеров.

Четвертый раздел посвящен анализу методов реставрации и консервации произведений искусства из камня с использованием полимеров.

## **Глава 2. Экспериментальная часть**

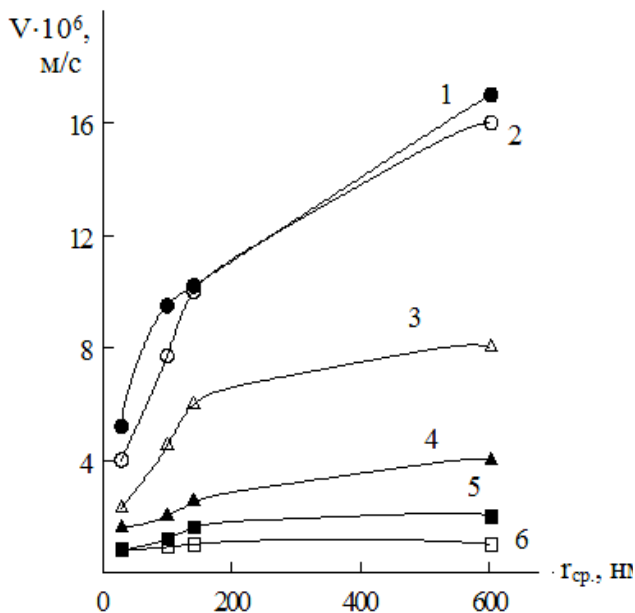
В данной главе приведены характеристики объектов исследования, описание условий проведения типовых экспериментов и основных методов исследования.

## **Глава 3. Результаты и обсуждения**

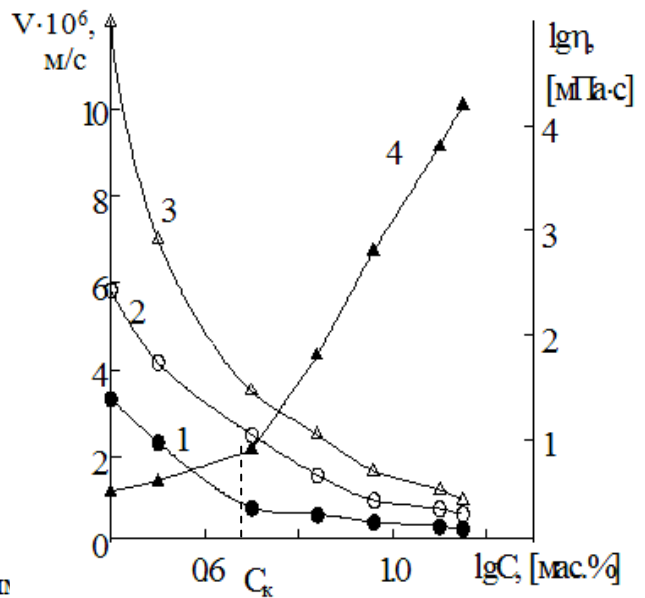
### ***1. Капиллярная пропитка твердых пористых тел растворами полиакрилатов***

Полимернаполненные композиционные материалы получают двумя основными способами: 1 – путем пропитки твердого пористого наполнителя растворами полимеров (обратное наполнение) и 2 – смешиванием мелкодисперсных наполнителей с растворами полимеров с последующим удалением растворителя при сушке (прямое наполнение).

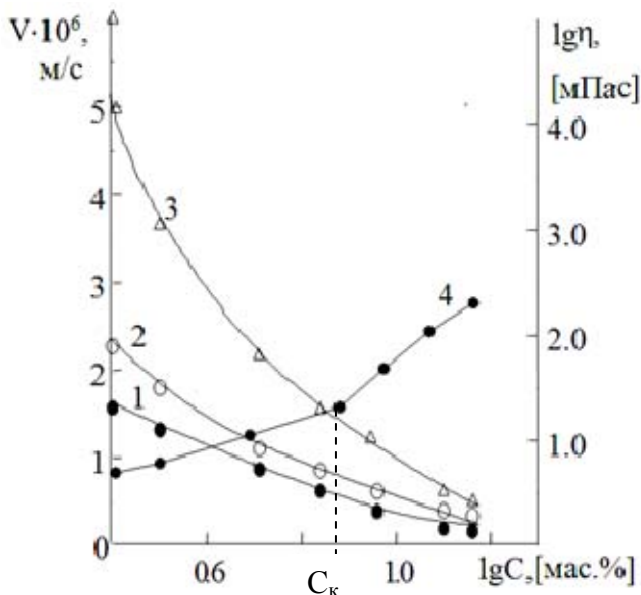
Выяснены условия пропитки пористых тел в зависимости от размера пор растворами полимеров, оценено влияние реологического состояния раствора полимера на скорость и глубину его проникновения в поры. С увеличением размера пор скорость поднятия растворителя - изопропилового спирта и раствора ПБМА в изопропиловом спирте в образцы возрастает (рис.1) , что согласуется с уравнением Уошбурна  $dh/dt=2\sigma\cdot r\cdot\cos\theta/8\eta h$ , по которому скорость( $dh/dt$ ) капиллярного поднятия жидкости прямо пропорциональна радиусу капилляра( $r$ ) и обратно пропорциональна ее вязкости( $\eta$ ). Закономерно, что скорость пропитки пористых образцов снижается с ростом концентрации пропитывающего раствора (рис.2,3, кр. 1-3) и, как следствие, повышением вязкости раствора с увеличением содержания в нем полимера (рис.2,3, кр.4).



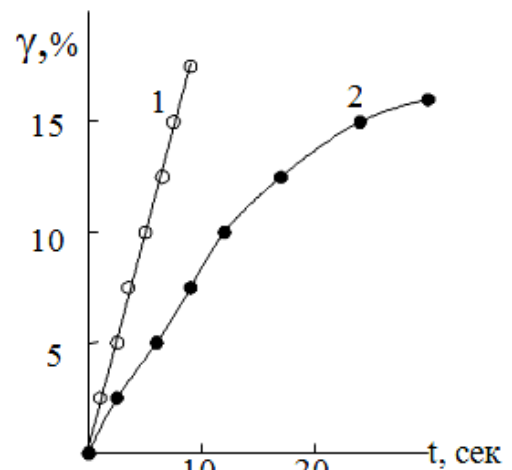
**Рис.1.** Зависимость скорости капиллярного поднятия растворов ПБМА в изопропиловом спирте от размера пор цементно-песчаных образцов (ЦПО).  
Концентрация пропитывающего раствора, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 14



**Рис.2.** Влияние концентрации (С) ПБМА в изопропиловом спирте на: 1 – 3 - скорость (V) капиллярного поднятия его растворов в ЦПО и 4- на вязкость (η) этих растворов. Содержание речного песка в цементно – песчаном образце, мас. %: 1 – 0 (ЦПО-0); 2 – 60 (ЦПО-60); 3 – 90 (ЦПО-90)



**Рис.3.** Влияние концентрации (С) БМК-5 в изопропиловом спирте на 1 – 3 - скорость (V) капиллярного поднятия его растворов в ЦПО и 4- на вязкость (η) этих растворов. Содержание речного песка в цементно – песчаном образце, мас. %: 1 – 0 (ЦПО-0); 2 – 60 (ЦПО-60); 3 – 90 (ЦПО-90)



**Рис.4.** Развитие деформации (γ) во времени (t) в зависимости от концентрации растворов ПБМА в изопропиловом спирте.  
Концентрация растворов, мас. %: 1 – 5; 2 – 12



Такая зависимость носит общий характер для всех полимеров. Это показано как для ПБМА (рис.2), так и для сополимера бутилметакрилата - БМК-5 (рис.3).

При достижении критической концентрации ( $C_k$ ) происходит увеличение интенсивности роста вязкости раствора, а скорость пропитки образцов резко уменьшается, приближаясь к нулевому значению. Это связано с появлением структурированности раствора при переходе его из вязко-ньютоновского состояния, где макро клубки находятся в изолированном друг от друга состоянии, в структурно-вязкое, где происходит перекрывание макро клубков и образование их ассоциатов, а затем флуктуационной сетки зацеплений макромолекул. Об этом свидетельствует отклонение кривой развития деформации во времени от прямолинейной зависимости (рис.4, кр.2). Раствору, имеющему флуктуационную сетку зацеплений макромолекул, труднее подняться в поры твердого тела, чем отдельным макро клубкам.

Установлено, что на скорость капиллярного проникновения раствора полимера будет оказывать влияние не только концентрация растворов, но и «качество» растворителей по отношению к полимеру, влияющее на размер макро клубка. «Качество» растворителей по отношению к используемому полимеру оценивали по сравнению их параметров растворимости ( $\delta$ ) (таблица 1). При переходе от толуола и о-ксилола к спиртам разница в значениях параметров растворимости ( $\Delta\delta$ ) между растворителем и полимером возрастает. Это означает, что качество растворителя по отношению к ПБМА ухудшается. При переходе от «хорошего» растворителя – о-ксилола к «плохому» – изопропиловому спирту среднее квадратичное расстояние между концами макромолекулы ПБМА уменьшается в 1,5 – 2 раза.

**Таблица 1**

Влияние «качества» растворителя ( $\Delta\delta$ ) на характеристическую вязкость ( $[\eta]$ ) растворов ПБМА, коэффициент набухания ( $\alpha^3$ ) макро клубков, среднее квадратичное расстояние между концами макромолекулы  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ , на скорость ( $V$ ) капиллярного поднятия 3%-ных растворов ПБМА в ЦПО-90 и на влагоемкость ( $W$ ) этих образцов

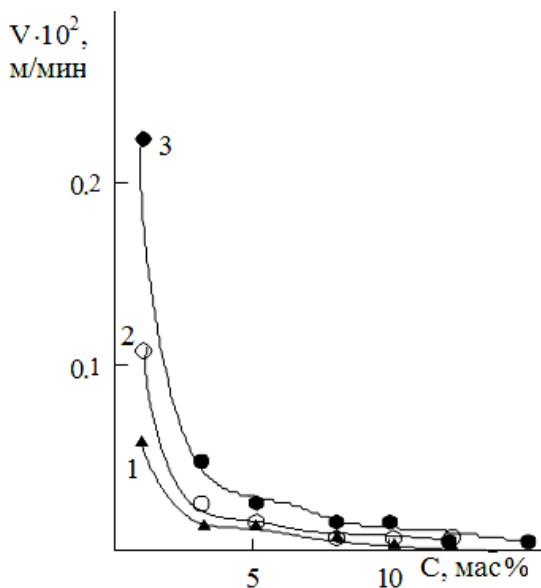
Растворитель	$\delta, (\text{кал/см}^3)^{1/2}$	$\Delta\delta$	$[\eta], \text{л/г}$	$\alpha^3$	$(\bar{h}^2)^{1/2}, \text{нм}$	$V \cdot 10^3, \text{м/мин}$	$W_{\text{ср.}}, \text{мас.}\%$
о-ксилол	9,03	0,6	0,083	5,5	46,7	2,3	5
бутиловый спирт	10,77	2,07	0,025	1,7	31,3	1,2	10
изопропиловый спирт	12,06	3,36	0,015	1,0	26,4	0,6	30

$\delta_{\text{ПБМА}}$  составляет 8,70  $(\text{кал/см}^3)^{1/2}$

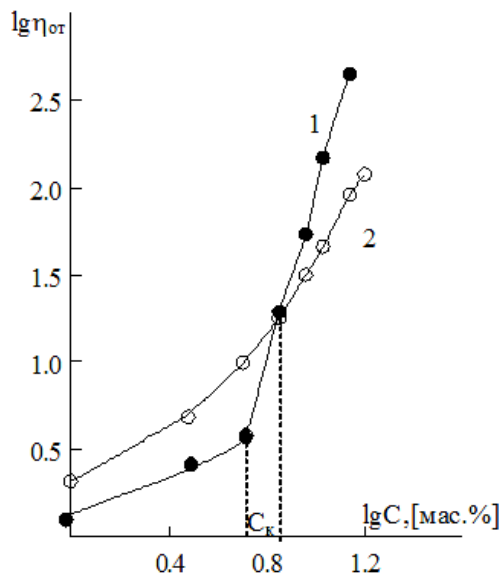
$W_{\text{ср}}$  необработанных раствором полимера образцов ЦПО-90 равна 55 мас.%

Казалось очевидным, что чем меньше клубок, тем легче и быстрее он может проникнуть в поры (капилляры) твердого тела. Однако, как показали исследования, скорость капиллярного поднятия разбавленного раствора (при  $C < C_k$ ) выше (рис.5 и табл.1), а степень проникновения полимера в поры цементно-песчаных образцов (ЦПО) больше тогда, когда макро клубки ПБМА находятся в более набухшем состоянии (табл.1), при этом вязкость такого раствора выше (рис.6, кр.2). Такое поведение является отклонением от уравнения Уошбурна  $dh/dt = 2\sigma \cdot r \cdot \cos\theta / 8\eta h$ , по которому скорость ( $dh/dt$ ) капиллярного поднятия жидкости обратно пропорциональна ее вязкости ( $\eta$ ). О степени проникновения полимера в поры образцов камня судили по количеству воды ( $W$ ), поглощенной свободными от полимера порами: чем меньше была влагоемкость образцов, тем больше полимера проникло в поры камня. Причиной более быстрого проникновения макро клубка в набухшем состоянии является, вероятно, вытягивание и ориентация макромолекул по потоку под действием капиллярного давления впитывания. Сжатые макро клубки ПБМА в изопропиловом спирте, проникая лишь в поверхностные поры каменного образца, очевидно, закупоривают их и тем

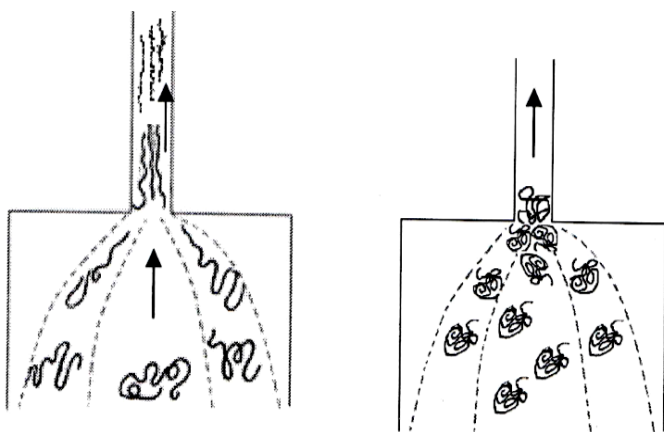
самым препятствуют дальнейшему проникновению полимера внутрь твердого образца (рис.7).



**Рис.5.** Влияние концентрации (С) пропитывающих растворов ПБМА в различных растворителях на скорость их капиллярного поднятия (V) в ЦПО-90. Растворители: 1—изопропиловый спирт, 2 – н-бутиловый спирт, 3 – о-ксилол



**Рис.6.** Зависимость относительной вязкости ( $\eta_{от}$ ) растворов ПБМА в различных растворителях от концентрации (С). Растворители: 1 – изопропиловый спирт; 2 – о-ксилол



1

2

**Рис.7.** Схематичное изображение капиллярного впитывания макроklubка в поры каменного образца из растворителей:

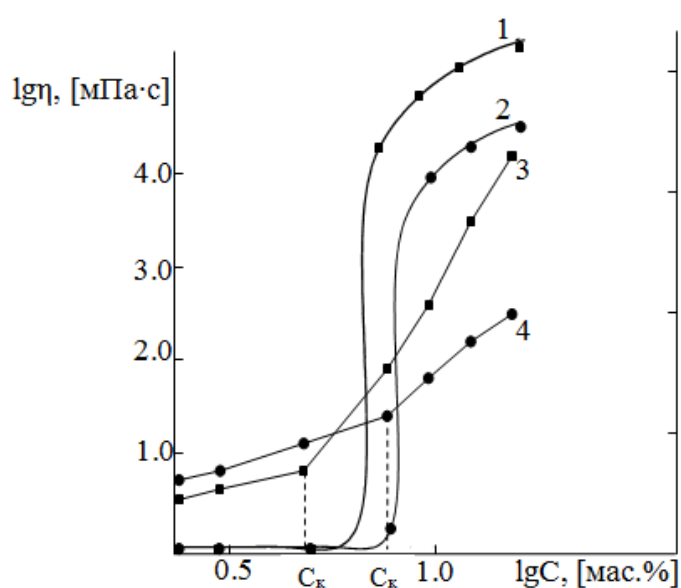
1 – о-ксилол; 2—изопропиловый спирт

## 2. Смачивание камня растворами полиакрилатов

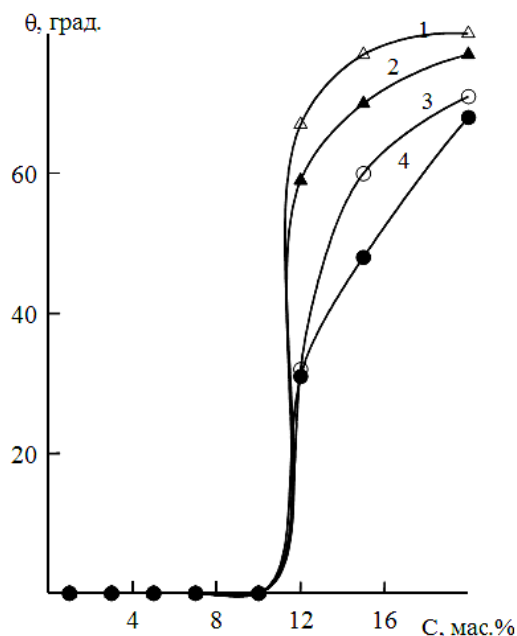
Существенным фактором капиллярного впитывания жидкостей в поры камня является хорошее смачивание пор тела жидкостью.

В данной главе выяснено как влияет, во-первых, концентрация полимера в растворе, во – вторых, «качество» растворителя на смачивание поверхности камня растворами ПБМА и БМК-5.

Из данных рис. 8, 9 и 11 видно, что краевой угол смачивания ( $\theta$ ) поверхности камней из цемента (ЦПО-0 и ЦПО-90), гипса и глины растворами (со)полимеров, концентрация которых меньше критической, близок к нулевым значениям.



**Рис.8.** Зависимость краевого угла смачивания ( $\theta$ ) ЦПО-0 (кр. 1,2) и вязкости ( $\eta$ ) (кр. 3,4) от концентрации (С) растворов полимеров: 1,3 – ПБМА; 2,4 – БМК-5 в изопропиловом спирте



**Рис.9.** Зависимость краевого угла смачивания ( $\theta$ ) поверхности образцов из: гипса (1,2) и ЦПО-90 – (3,4) от концентрации растворов ПБМА в: 1,3 – изопропиловом спирте; 2,4 - о-ксилоле

Когда же в полимерном растворе создается структура за счёт образования ассоциатов макромолекул и затем из-за их переплетений образуется структурная сетка (при  $C > C_k$ ), краевой угол смачивания начинает резко возрастать, т.е. смачивание поверхности камня такими растворами ухудшается. Аналогичные результаты были получены и для пористых камней другой породы: мрамора, гранита. То есть, данная закономерность носит общий характер для камней разной породы.

Выше показано (рис.6), чем хуже «качество» растворителя, тем сильнее при  $C > C_k$  происходит структурирование раствора полимера и тем

самым выше его вязкость И, как следует из данных рисунка 9 и таблицы 2, смачивание камней растворами полиметакрилатов из плохого растворителя хуже, чем из хорошего.

**Таблица 2**

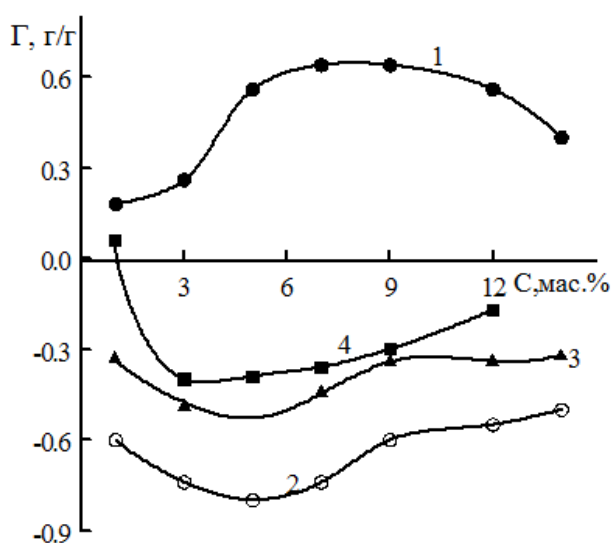
Значения краевого угла смачивания ( $\theta$ ) поверхности камня 12% растворами БМК-5 в о-ксилоле и изопропанол

Растворитель, $[\eta]$ раствора	Мрамор монолит	Мрамор прессованный	Серый гранит	ЦПО-90	Гипс
о-ксилол, $[\eta]=0,307$	74	57	36	31	59
изопропанол, $[\eta]=0,172$	78	59	84	32	67

О «качестве» растворителя по отношению к сополимеру БМК-5 судили по значениям характеристической вязкости ( $[\eta]$ ) их растворов. Чем меньше  $[\eta]$  раствора, тем хуже «качество» растворителя по отношению к полимеру.

### 3. Сорбция полимеров на поверхности минеральных наполнителей.

Взаимодействие полимерных макро клубков или их ассоциатов с поверхностью твёрдого образца проявляется через сорбцию полимера на этой поверхности. Изучено влияние концентрации полимера в растворе, «качества» растворителя на равновесную сорбцию ПБМА на цементе, глине и речном песке.



**Рис.10.** Зависимость величины равновесной сорбции (Г) ПБМА на цементе от концентрации (С) растворов полимера в: 1 – о-ксилоле; 2 – ацетоне; 3 – н-бутаноле; 4 – изопропиловый спирт

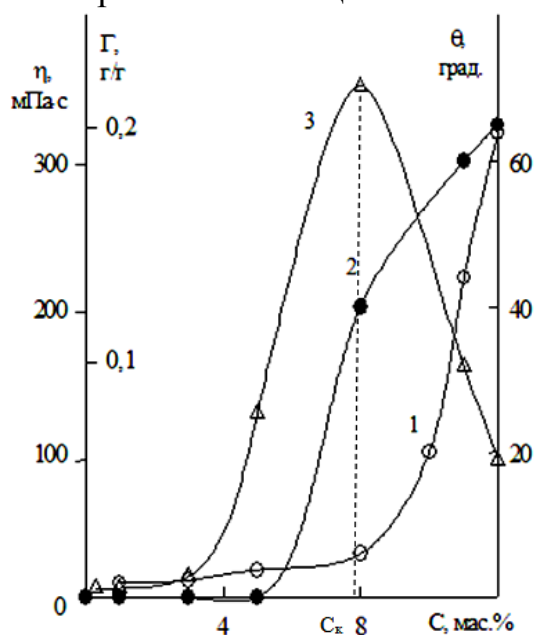
**Таблица 3**

Дипольные моменты ( $\mu$ ) растворителей и полимера

Вещество	$\mu$ , Д
о-ксилол	0,55
изопропиловый спирт	1,58
н-бутанол	1,66
ацетон	2,95
ПБМА	0,74 - 0,77

Для всех наполнителей сорбция ПБМА, как это видно из данных рис.10 на примере цемента, положительна во всем интервале изученных концентраций только из о-ксилола. Для всех остальных растворителей: ацетона, бутанола и изопропилового спирта сорбция имеет отрицательные значения. Это значит, что на поверхности наполнителя сорбируется и находится в порах в большей степени растворитель, нежели полимер. Причём, чем полярнее (чем больше дипольный момент  $\mu$ ) растворитель, тем в большей степени он сорбируется на поверхности наполнителя. Значения дипольных моментов приведены в таблице 3. Так как основными компонентами исследуемых наполнителей являются оксиды кальция, алюминия, железа, кремния, то можно их считать по химической природе полярными. Поэтому сорбция полимера на поверхности наполнителя протекает согласно правилу выравнивания полярности фаз по Ребиндеру.

Как видно из данных рисунков 10 и 11, сорбция полимера на поверхности наполнителя зависит от структурированности раствора, которая в свою очередь, характеризуется вязкостными свойствами растворов полимеров. Исследования показали, что при концентрации раствора полимера  $C=C_k$  наблюдается максимальное значение сорбции, а после  $C_k$  происходит резкое снижение величины равновесной сорбции полимера на поверхности частиц наполнителя.



**Рис.11.** Влияние концентрации (C) растворов ПБМА в о-ксилоле на: 1 – вязкость ( $\eta$ ) ; 2 – краевой угол смачивания ( $\theta$ ) поверхности глины растворами полимера; 3 – величину равновесной сорбции ( $\Gamma$ ) полимера частичками красной глины

В хорошем растворителе клубки в разбавленных растворах, сохраняют подвижность сегментов макромолекул, что позволяет им сегментально проникать в поры наполнителя. В результате величина сорбции повышается. В умеренно концентрированных растворах макроклубки образуют ассоциаты, причём, чем хуже качество растворителя, тем сильнее взаимодействие макромолекул в этих ассоциатах, и сегменты в них менее подвижны. В результате способность макромолекул сорбироваться на поверхности наполнителя снижается.

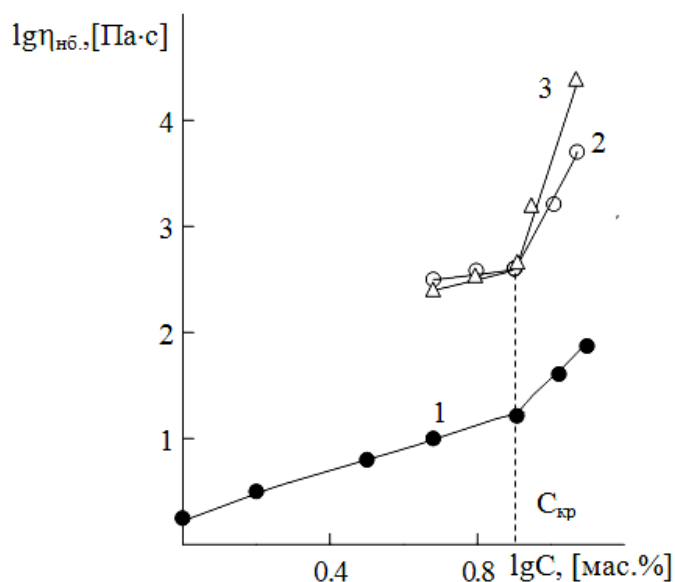
Взаимодействие полимеров ПБМА и БМК-5 с наполнителями были оценены методом ИК-спектроскопии. Сравнение спектров ПБМА и ПБМА с наполнителем показало, что присутствие наполнителя не оказывает влияние на картину спектра ПБМА. Вероятно, с данными наполнителями (глина, цемент, мел) полимер взаимодействует лишь за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил. При сравнении спектров БМК-5 и БМК-5 с теми же наполнителями, наблюдали изменение в полосе поглощения, соответствующее валентным колебаниям связи О-Н в RCOOH группах, присутствующих в сополимере БМК-5 в звеньях метакриловой кислоты.

Вероятнее всего, за счет водородных взаимодействий О-Н групп полимера с поверхностью наполнителя, происходит затруднение колебаний О-Н групп и в спектре пропадает полоса поглощения, соответствующая этой группе.

#### ***4. Реологические свойства высоконаполненных мелкодисперсными порошками камня растворов полиметакрилатов***

Реставрация памятников из камня включает в себя не только пропитку их растворами полимеров, но также заделку выбоин, трещин, восполнение утрат доделочными массами, которые в жидком состоянии представляют собой высоко наполненные растворы полимеров. Было выяснено, какое влияние оказывает наполнитель на реологические свойства полимерного раствора.

Исследованы вязкостно-тиксотропные свойства не наполненных и наполненных мелкодисперсными минеральными наполнителями умеренно- и высоко - концентрированных растворов метакриловых полимеров в зависимости от качества растворителя и от содержания в растворе как полимера, так и наполнителя. При введении наполнителя структурированность раствора увеличивается (рис.12). Это связано с тем,



что частички наполнителя являются центрами образования пространственной структурной сетки.

**Рис.12.** Зависимость вязкости ( $\eta$ ) 1 – не наполненного, 2,3 – наполненных растворов ПБМА от его содержания ( $C$ ) в изопропиловом спирте. Наполнители: 2 – необожженная, 3 – обожженная глина. Содержание наполнителя 50 об.%

Следует заметить, что вязкость наполненных растворов также как и не наполненных с ростом концентрации полимера в растворе возрастает не монотонно. Существует критическая концентрация ( $C_k$ ), начиная с которой интенсивность роста вязкости наполненного раствора резко возрастает. Причем, как видно из рис.12, значения критических концентраций в не наполненном и наполненном растворах практически совпадают. Это свидетельствует о том, что структура в наполненном растворе образуется между частичками наполнителя, вероятнее всего, через прослойки полимера, сорбированного на поверхности частиц наполнителя.

Таким образом, реологические свойства наполненных растворов полимеров определяются реологическим поведением их не наполненных растворов. Присутствие наполнителя лишь увеличивает вязкость раствора и усиливает интенсивность ее роста.



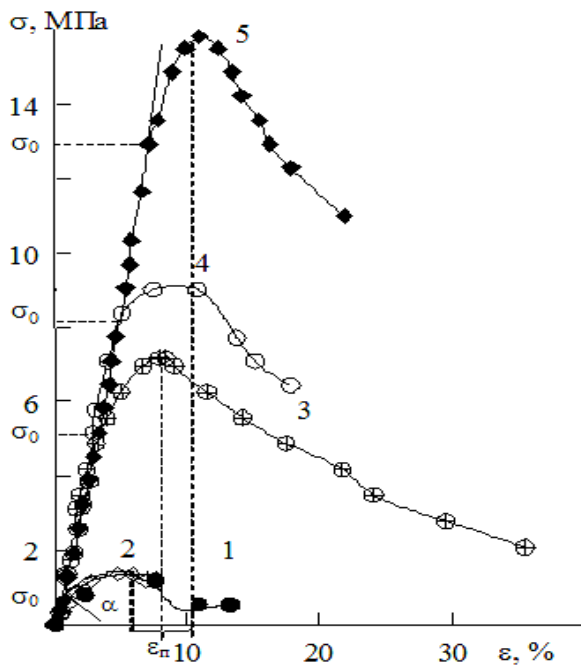
## ***5.Механические свойства твердых полимерных композиционных материалов***

К полимерным композитам прямого наполнения можно отнести доделочные массы для памятников из камня, которые должны обладать высокой адгезионной и механической прочностью. Изучены прочностные свойства при ударе и одноосном сжатии твердых доделочных масс из порошков глины, цементно-песчаных смесей, гипса и мела, содержащие в качестве связующих ПБМА и БМК-5. Так как морфология исследуемых образцов доделочных масс отличается друг от друга, то и характер разрушения этих образцов различен. Из данных рисунка 13 видно, что цементно-песчаные доделочные массы, разрушаясь обладают пределом прочности ( $\sigma_{пр}$ ) (аналогичным образом разрушаются и гипсовые образцы), в то время как глиняные образцы (рис.14) ведут себя как упруго-пластичные материалы, обладающие пределом текучести ( $\sigma_T$ ) и накапливающие большую остаточную деформацию до момента разрушения.

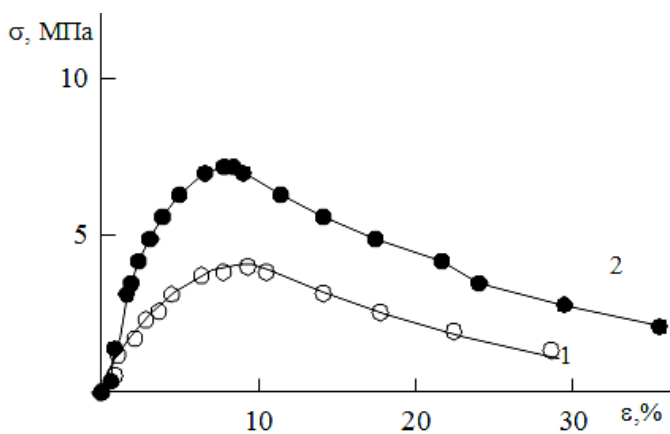
С повышением содержания полимера в образцах доделочных масс их прочность и упругая деформация ( $\epsilon_{упр}$ ) возрастают (табл.4).

ЦПО, укрепленные сополимером БМК-5, обладают более высокой прочностью по сравнению с прочностью образцов, укрепленных ПБМА (рис.15). Растворы БМК-5 лучше смачивают поверхность камня, чем растворы ПБМА (рис.8), что обеспечивает более высокую адгезию полимера к поверхности камня и как следствие высокие прочностные характеристики.

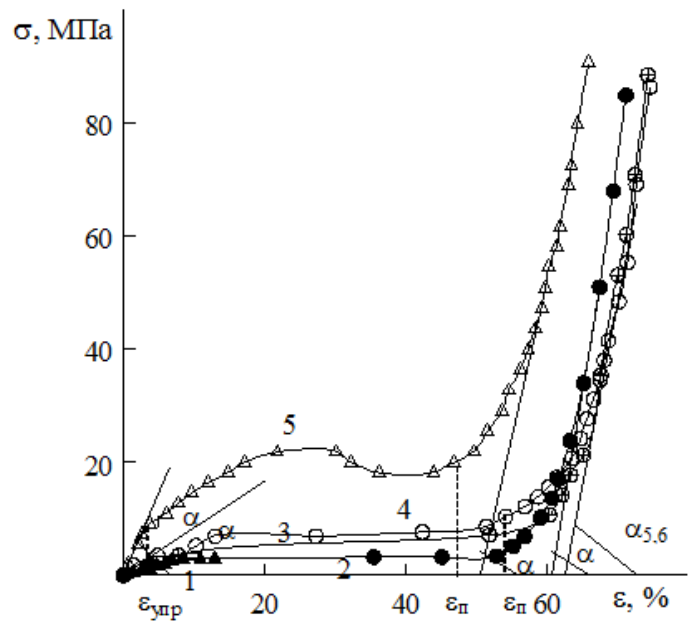
Оказалось, что предел текучести для глиняных и предел прочности для ЦПО с ростом содержания в них полимера изменяется немонотонно (Рис.16). Начиная с концентрации раствора полимера равной критической ( $C_k$ ), интенсивность роста этих параметров резко возрастает, что связано с усилением структурированности наполненного раствора полимера.



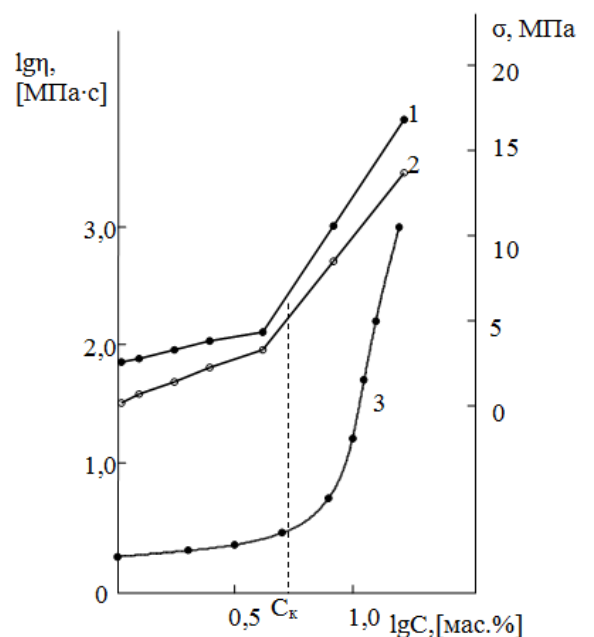
**Рис.13.** Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от величины деформации ( $\epsilon$ ) при сжатии цементно-песчаных образцов (ЦПО-90), полученных из растворов БМК-5 в ацетоне. Концентрация полимера в растворе, мас. %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 9; 4 – 12; 5 – 16



**Рис.15.** Влияние состава полимера на зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от величины деформации ( $\epsilon$ ) при сжатии цементно-песчаных образцов (ЦПО-90), полученных из 9 мас. % растворов 1 – ПБМА; 2 – БМК-5; Содержание наполнителя 60 % от объема раствора полимера



**Рис.14.** Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от величины деформации ( $\epsilon$ ) при сжатии образцов глины, полученных из растворов БМК-5 в ацетоне. Концентрация полимера в растворе, мас. %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 9; 4 – 12; 5 – 16



**Рис.16.** Зависимость предельного напряжения (кр.1,2) и вязкости (кр.3) от концентрации раствора ( $C$ ) БМК-5 при одноосном сжатии твердых доделочных масс: 1- предел текучести ( $\sigma_T$ ) для образцов из глины; 2- предел прочности ( $\sigma_{пр}$ ) для образцов из ЦПО-90

**Таблица 4**

Деформационно-прочностные характеристики при одноосном сжатии образцов твердых доделочных масс, содержащих сополимер БМК-5

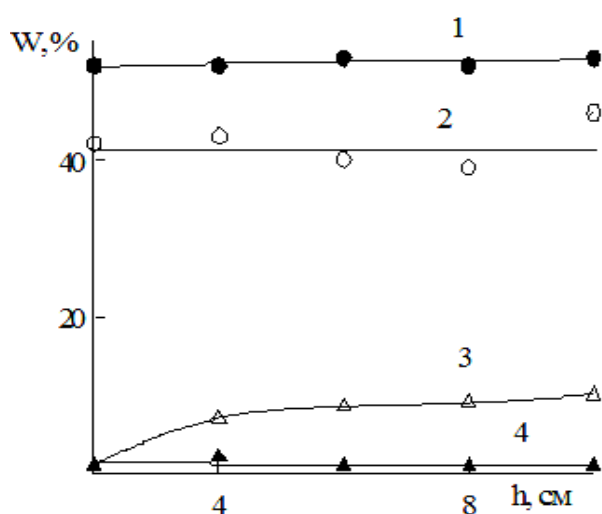
С р-ра, мас. %	Образцы	$E_0 \cdot 10^2$ МПа	$E_{ок} \cdot 10^2$ МПа	$\sigma_{пр}$ , Мпа	$\sigma_T$ , МПа	$\varepsilon_{упр}$ , %	$\varepsilon_{полз}$ , %	$\varepsilon_{п}$ , %
0	Глиняные	-	-		3,0	-		15,0
5		-	730		3,0	-		52,0
9		-	1000		5,0	-		52,0
12		70	1000		6,0	3,0		52,0
16		300	1000		21,0	3,0		50,0
0	Цементно-песчаные	160		1,5		0,4	4,6	5,0
5		160		1,5		0,4	4,6	5,0
9		160		7,0		3,1	4,9	8,0
12		160		9,0		5,1	4,9	10,0
16		160		16,0		8,1	1,9	10,0
0	Гипсовые	100		14,5		8,0	21,0	29,0
5		-		1,0		-	15,0	15,0
9		-		1,2		-	8,0	8,0
12		100		3,0		4,0	2,0	6,0
16		100		3,5		4,0	3,0	7,0

С р-ра – концентрация раствора полимера, из которого получены образцы;  
 $E_0, E_{ок}$  – мгновенные модули упругости в начальный и конечный момент деформации;  
 $\sigma_{пр}$  – предел прочности;  
 $\sigma_T$  – предел текучести;  
 $\varepsilon_{упр}$  – деформация упругости;  
 $\varepsilon_{полз}$  – деформация ползучести;  
 $\varepsilon_{п}$  – полная деформация,  $\varepsilon_{п} = \varepsilon_{уп} + \varepsilon_{полз}$

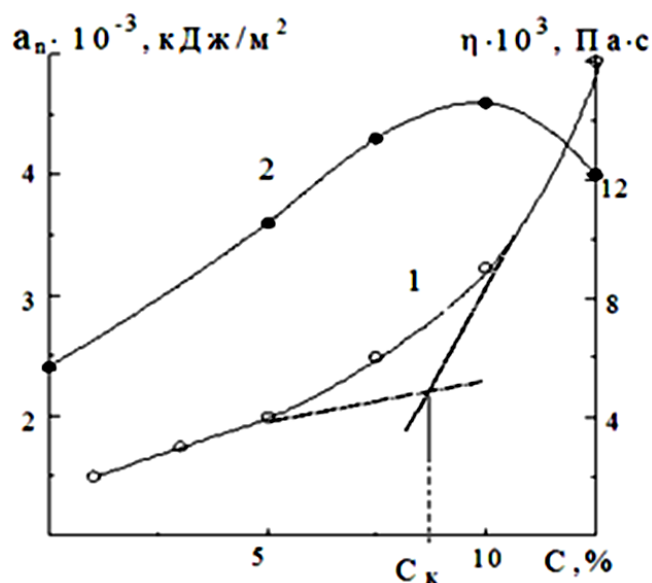
Таким образом, прочностные свойства твердых композитов, полученных методом прямого наполнения, зависят от структурно-реологического состояния полимерных растворов, из которых они были получены.

Были изучены также механические свойства твердых пористых образцов камня, укрепленных пропиткой растворами полимеров.

Прочностные свойства пропитанных полимером твердых образцов определяются тем, насколько полно и равномерно полимер распределен в объеме пористого тела. Количество пор в камне, оставшихся пустыми после пропитки раствором полимера и последующей сушки, оценивали по влагопоглощению. Способность макромолекул полимера проникать в пористые тела зависит от реологического состояния пропитывающего раствора. Из низко концентрированных растворов (в вязко-ньютоновском реологическом состоянии), когда макро клубки находятся в растворителе отдельно друг от друга, то они легко и глубоко проникают в поры твердых образцов, укрепляя их. Однако, свидетельство того, что влагоемкость ( $W$ ) такого образца близка к влагоемкости исходного образца (рис.17; кр.1), говорит о том, что большая часть пор в образце осталась незаполненной полимером. Также равномерно и глубоко в объем образца проникает полимер из раствора, концентрация которого равна критической  $C_k$  (рис.17, кр.4).



**Рис.17.** Зависимость влагопоглощения ( $W$ ) пластинами ЦПО-90 от высоты ( $h$ ) пропитки этих образцов растворами ПБМА в изопропиловом спирте. Концентрация пропитывающего раствора, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 12; 4 – 9

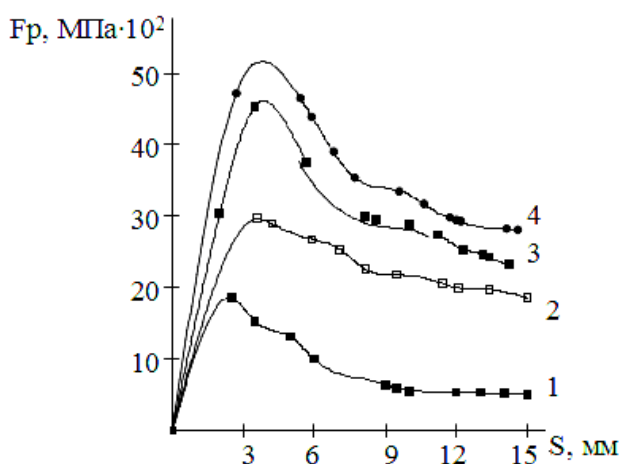


**Рис.18.** Влияние концентрации ( $C$ ) раствора ПБМА в изопропиловом спирте на: 1- его вязкость ( $\eta$ ) и 2 - удельную ударную вязкость ( $a_n$ ) образцов мела, пропитанных этими растворами

Прочность образцов укрепленных растворами, концентрация которых равна критической - максимальна (рис.18). При пропитке пористого образца более концентрированным раствором, в котором полимер находится в структурно-вязком реологическом состоянии, он проникает лишь в поверхностные поры (рис.17; кр.3). Это приводит к снижению прочностных свойств образцов камня (рис.18).

Следовательно, механические свойства твердых композиционных материалов, наполненных полимером методом прямого и обратного наполнения, находятся в прямой зависимости и определяются структурно-реологическим состоянием полимерного раствора.

К методу обратного наполнения твердых тел полимером относится также пропитка твердых материалов мономером и последующая его полимеризация в порах. Исследуемые образцы, как неукрепленные, так и укрепленные полимеризацией растворно-мономерной смеси внутри пор, были испытаны на прочность методом пенетрации конуса и на удар.



**Рис.19.** Зависимость прочности при пенетрации конуса ( $F_p$ ) глиняных образцов, неукрепленных (1) и укрепленных полимеризацией в порах БМА и БМА с о-ксилолом (2-4). Соотношение БМА:о-ксилол, об.ч., соответственно: 2-1:2; 3-1:1; 4-1:0

Из рис.19 видно, что чем больше изначально мономера было в реакционной смеси, тем выше прочность образцов, т.е. полимер, находясь в порах образцов, укрепляет их, препятствуя развитию магистральных трещин, возникающих при наложении нагрузки. Более высокую прочность глиняных образцов, укрепленных полимеризацией мономера в отсутствие растворителей можно объяснить тем, что образовавшийся в процессе синтеза полимер полностью закрывает поровое пространство в образце. В присутствии же растворителей в порах образуется раствор полимера. В

дальнейшем при сушке растворитель улетучивается, а полимер в виде пленки обволакивает лишь стенки пор, оставляя часть порового пространства открытым, т.е. образцы сохраняют пористость. Об этом свидетельствуют данные таблицы 5.

**Таблица 5**

Характеристики образцов глины, укрепленных полимеризацией в порах смесей БМА- растворитель

Состав реакционной смеси, об.ч.		П, %	А, кг·см/см <sup>3</sup>
неукрепленный образец		28	0,9
укрепленный БМА		6	12
БМА	о-ксилол	-	-
1	1	12	8
1	2	15	6
БМА	бутанол	-	-
1	1	13	5
1	2	16	3

П – кажущаяся пористость образцов; А – прочность образцов при ударе.

## **ВЫВОДЫ**

1. Впервые установлено, что скорость капиллярного поднятия растворов поли(мет)акрилатов в каменные образцы выше, если макроклубки находятся в набухом состоянии, так как под действием капиллярного давления впитывания они меняют форму, вытягиваются и ориентируются по потоку.

2. Впервые показано влияние структурно-реологического состояния раствора полимера на комплекс коллоидных и физико-механических свойств наполненных композиций из камня. Установлено, что при переходе полимерного раствора из вязко-ньютоновского в структурно-вязкое реологическое состояние:

а) глубина и равномерность распределения полимера в объеме пористого тела, а также скорость капиллярного поднятия раствора резко снижаются.

б) происходит резкое возрастание краевого угла смачивания поверхности камня раствором полимера;

в) наблюдается снижение сорбции полимера на поверхности минерального наполнителя;

г) прочность композиций, полученных путем пропитки пористого тела раствором полимера снижается, а у композиций, полученных путем введения мелкодисперсного наполнителя в полимерный раствор (доделочных масс) начинает возрастать более интенсивно.

3. Введение наполнителя в полимерный раствор увеличивает вязкость и усиливает интенсивность ее роста. Однако, переход наполненного раствора из вязко-ньютоновского реологического состояния в структурно-вязкое осуществляется при одинаковых с не наполненным раствором критических концентрациях.

4. Показано, что методом пропитки пористого тела мономером с последующей его полимеризацией внутри пор можно укрепить памятник во всем его объеме. Прочность такого композиционного материала определяется степенью заполнения его пор полимером и сорбционным взаимодействием образующегося в процессе полимеризации полимера с поверхностью наполнителя внутри пор: чем они выше, тем прочнее композит.

Автор выражает огромную благодарность к.х.н., старшему научному сотруднику НИЛ «Реставрация памятников полимерами» Волковой Наталье Викторовне за научные консультации.

### ***СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ***

1. Киселева Т.С. Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Пропитка и полимеризационное укрепление пористых материалов жидкими смесями мономер-растворитель // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т.84. – Вып. 3. – С. 478 - 482.

2. Киселева Т.С., Волкова Н.В., Емельянов Д.Н. Влияние растворяющей способности среды на проникновение и распределение полимера в твёрдом пористом теле // Известия Вузов. Химия и химическая технология.- 2010. – Т.53. – №5. – С.68-72.
3. Киселева Т.С., Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Баженова Н.Н. Пути регулирования физико-механических свойств наполненных композиций - доделочных масс на полиакрилатной основе при реставрации памятников из камня // Вестник Нижегородского университета.- 2009.- Сер. «Химия». – №4. - С. 68-75.
4. Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Киселева Т.С., Ананичева Ю.М. Регулирование проникновения макроклабков из раствора полимера в объём пористого твёрдого тела // Журнал прикладной химии. - 2004. - Т. 77. - Вып. 1. - С. 128-131.
5. Емельянов Д.Н., Волкова Н.В., Шеронова О.И., Красильникова Т.С. Роль структурно-реологического состояния растворов поли(мет)акрилатов во впитывании их в капиллярно-пористые тела // Инженерно-физический журнал. - 2003. - Т.76.-№ 3. -С. 96-100.
6. Киселева Т.С. Наполненные полимеризующиеся композиты – модели памятников из камня: получение и их свойства // Пятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2010».- Москва.- 2010.
7. Киселева Т.С., Волкова Н.В., Емельянов Д.Н. Доделочные массы для реставрации памятников из камня // XVII Международный молодежный форум «Ломоносов -2010». – Химия. – Москва. – 2010.
8. Емельянов Д.Н., Волкова Н.В., Киселева Т.С. Пропитка моделей памятников из камня растворами полибутилметакрилата в смеси растворителей // Материалы II Международного конгресса по разрушению и консервации камня. - Турин - 2008.- С. 147.
9. Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Киселева Т.С., Спиридонова Е.П., Аникеева М.В., Физикохимия процесса укрепления памятников из камня сополимеризацией (мет)акрилатов в порах // Материалы Международной



научно-практической конференции «Исследования в консервации культурного наследия». - Москва. - 2005. - С. 41-50.

10. Киселева Т.С., Волкова Н.В., Емельянов Д.Н. Укрепление известняка полимеризацией бутилметакрилата внутри пор // Материалы III молодёжной научно-практической конференции «Будущее технической науки». - Н.Новгород. - 2004. - С. 293-294.

11. Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Киселева Т.С. Коллоидно-химические аспекты консервации памятников искусства из пористых материалов растворами полиакрилатов // Материалы II Международной конференции «Коллоид-2003» - Минск - 2003 – С. 91.

12. Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Киселева Т.С., Баженова Н.Н. Доделочные массы на акрилатной основе для реставрации памятников из камня // Материалы IV международной научно-практической конференции «Реставрация музейных памятников в современных условиях. Проблемы и пути их решения». - Киев.- 2003. - С. 22-23.