

*На правах рукописи*

**Молодова Анна Андреевна**

**ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ  
ЦЕЛЛЮЛОЗНАЯ ТКАНЬ – АКРИЛОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2011

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

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

**Официальные оппоненты:** Доктор химических наук,  
профессор **Троицкий Борис Борисович**

Доктор химических наук,  
доцент **Лачинов Михаил Борисович**

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

Защита состоится « 25 » февраля 2011 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 «22» января 2011 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент

Замышляева О.Г.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность проблемы.** Все более актуальной становится задача сохранения отечественного культурного наследия. Без реставрации общество лишилось бы возможности увидеть знаменитые памятники прошлого, утратив для себя возможность приобщения к культурному наследию человечества. К сожалению, наряду с удачными примерами реставрации, имеются и неудачные, что, как правило, связано с неправильным подбором материалов и методов консервации. Для реставрации и консервации произведений искусства на тканевой основе обычно прибегают к их пропитке полимерами. При этом требуется знание и применение физико-химических закономерностей процессов. Систематические исследования в этом направлении практически отсутствуют.

Многолетней практикой найдены критерии выбора полимеров для консервации памятников. Так для ткани необходимо чтобы полимеры обладали достаточной прочностью и эластичностью, хорошей адгезией, были прозрачны, бесцветны, растворимы, теплостойки, инертны к материалу памятника и долговечны. В качестве консервантов на первое место выходят синтетические полимеры. Широкое применение получили полиакрилаты и, в частности, полибутилметакрилат (ПБМА). Он наиболее полно удовлетворяет требованиям реставраторов, и используется в различных реставрационных работах. Для ткани ПБМА применяется редко, т.к. придает ей жесткость, имеет высокую температуру текучести и не может использоваться как клей-расплав. Беря за основу бутилметакрилат, можно создать разнообразные полимеры, которые наиболее полно будут удовлетворять требованиям реставраторов.

Основная **цель** диссертационной **работы** состояла в 1) синтезе акриловых сополимеров (СПЛ) с необходимым комплексом свойств для консервации тканей; 2) получении коллоидно-химических закономерностей процессов консервации в системе: полиакрилат – ткань; 3) изучении физико-

механических свойств полученных композиций ткань - полиакрилат и 4) исследовании устойчивости их к старению при повышенных температурах.

В соответствии с поставленной целью решались следующие *задачи*:

- выявление оптимальных условий синтеза и составов полиакрилатов, позволяющих получать сополимеры, отвечающие комплексу требований к консервационным материалам для памятников, в частности для тканей;

- разработка условий получения композиций ткань – сополимер, обеспечивающих распределение полимера либо в объеме, либо на поверхности ткани с учётом её пористости и смачивания пропитывающими растворами;

- оценка влияния гибкости цепи и состава макромолекул полимеров, структурно-реологического состояния пропитывающих растворов и качества растворителя на коллоидные и физико-механические свойства композиций сополимер – ткань;

- исследование влияния температурно-влажностного режима старения на физико–механические свойства композиций ткань – акриловый сополимер;

- анализ процессов термической и термоокислительной деструкции композиций ткань – акриловый сополимер.

*Объектами исследования* служили сополимеры бутилметакрилата (БМА) с винилацетатом (ВА), бутилакрилатом (БА), 2-этилгексилакрилатом (2-ЭГА) и метакриловой кислотой (МАК), а также гомополимер полибутилметакрилат (ПБМА). Содержание (мет)акриловых (со)мономеров в исходной реакционной смеси с БМА составляло 10 моль. %, кроме 2-ЭГА и МАК, содержание которых было 5 моль. %. Основной материал - целлюлозная ткань – бязь производства «Красная Талка», г. Иваново (ГОСТ 29298-2005) служила моделью памятников из ткани и выполняла роль армирующего наполнителя полимеров.

*Методы исследования.* Радикальную полимеризацию виниловых мономеров проводили в среде изопропилового спирта при 80°C.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров исследовали методами вискозиметрии и гель-проникающей хроматографии. Для исследования сополимеров и композиций использованы методы: оптические, термомеханические, механические и реологические. Использовали коллоидные методы исследования композиций: смачивание, капиллярное впитывание, адсорбцию и экстракцию. Взаимодействие компонентов композиции ткань - СПЛ оценивали методом микрокалориметрии. Термическую и термоокислительную деструкцию сополимеров, ткани и их композиций изучали методами: ДСК, ТГА и масс-спектрометрии.

### ***Научная новизна***

Впервые показано значительное влияние структурно-реологического состояния пропитывающих растворов сополимеров на основе БМА на коллоидные и физико-механические свойства получаемых композиций целлюлозная ткань - полиакрилат.

Новыми являются результаты исследований по влиянию размера макро клубков на скорость проникновения растворов сополимеров на основе БМА в капилляры ткани. Более набухшие макро клубки под действием капиллярного давления впитывания, меняя форму, вытягиваясь и ориентируясь по потоку, быстрее проникают в капилляры пористого тела.

Установлены температурные интервалы старения композиций ткань – акриловые сополимеры.

### ***Практическая значимость***

В интересах реставрации и консервации художественных экспонатов на тканевой основе проведены систематические исследования условий, способствующих укреплению тканей растворами поли(мет)акрилатов.

Полученные материалы (консерванты) переданы в Государственный научно-исследовательский институт реставрации города Москвы для апробации.

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

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

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на ряде научных конференций, в том числе: III International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics (2008 г.), II-V Санкт-Петербургских конференциях «Современные проблемы науки о полимерах» (2006-2009 г.), XIV, XVI, XVII Международных молодежных форумах «Ломоносов» (2007, 2009, 2010 г.), Пятой Всероссийской каргинской конференции «Полимеры 2010» (2010 г.), 25 симпозиуме по реологии (2010 г.), V, VI Международных конференциях «Сохранность и доступность культурных и исторических памятников. Современные подходы» (2006, 2009 г.), Международных научно-методических конференциях «Исследования в консервации культурного наследия» (2007, 2010 г.), VI Международной практической конференции «Сохранения, консервация, экспертиза музейных экспонатов (2008 г.), а также региональных сессиях молодых ученых (2006-2010 г.).

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

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано в соавторстве 3 статьи и 20 тезисов докладов конференций различного уровня – от всероссийских до международных. Одна статья направлена в печать: А.А. Молодова, Н.В. Волкова, Д.Н. Емельянов, В.И. Фаерман, Т.А. Доронина. Термоокислительная деструкция композиций целлюлозная ткань – акриловый сополимер // Журнал прикладной химии (2011, в печати).

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

искусства полиакрилатными композициями» и проект 1.5.08 «Создание физико-химических основ управления консервацией этнографических, исторических и археологических тканей полиакрилатными композициями (01.01.2008-31.12.2012)».

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 176 наименований, изложена на 159 страницах машинописного текста, включает 25 таблиц, 53 рисунка.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

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

### **Литературный обзор**

Обзор состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен анализу имеющихся в литературе данных по влиянию волокнистых наполнителей на структурные, физико-механические и реологические свойства наполненных полимерных композитов. Во втором разделе основное внимание уделено термической и термоокислительной деструкции наполненных полимеров. Проанализирован механизм термической деструкции целлюлозы и поли(мет)акрилатов. В третьем разделе обсуждаются вопросы, относящиеся к существующим на сегодняшний день синтетическим материалам, используемым в практике реставрации тканей и станковой масляной живописи, а также приводится литература, касающаяся изучения долговечности реставрационных объектов и различным способам дублирования тканей синтетическими адгезивами.

**Экспериментальная часть** посвящена описанию методик проведения типовых экспериментов и основных методов исследования.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ**

### **1. Получение и физико-механические свойства композиций целлюлозная ткань – акриловый сополимер**

Целью исследований, изложенных в данной главе, явилось изучение влияния природы растворителя, состава сополимера и его молекулярной массы, а также структурно-реологического состояния пропитывающего раствора сополимера на коллоидно-химические и физико-механические свойства получаемых композиций целлюлозная ткань - полиакрилат.

В качестве полимерного компонента для решения поставленной практической задачи (разработка методов укрепления пористых структур растворами полимеров с целью реставрации и консервации произведений искусства) наиболее удобными оказались полиакрилаты вследствие их устойчивости к атмосферным воздействиям и возможностью в широких пределах регулировать свойства.

Укрепление произведений искусства на тканевой основе осуществляется двумя способами: 1) пропиткой растворами полимеров и 2) дублированием тканей памятника на новую ткань с помощью склеивания расплавом. Рабочая температура клеев-расплавов не должна быть выше 80-100°C.

Чтобы применять полиакрилаты в качестве клеев-расплавов необходимо было получить полимеры с температурой текучести ( $T_T$ ) меньше 100 °С (табл.1). Этого можно было достичь, получив полимеры с невысокой молекулярной массой (ММ). (Со)полимеры получали методом радикальной полимеризации в среде изопропилового спирта при 80°C. Проведенные синтезы позволили оптимизировать условия реакции, составы полученных сополимеров и значения их физико-механических свойств (таблица 1).

При выбранных условиях синтеза получают сополимеры невысокой молекулярной массы и с температурой текучести ниже 100°C. Введение в макроцепь сополимера БМА звеньев БА или 2-ЭГА способствует по сравнению с ПБМА снижению температуры текучести и вязкости расплава полимера, а также разрывной прочности пленок. При этом почти на порядок возрастает их эластичность, а также повышаются адгезионные характеристики склеенных образцов ткани. Звенья ВА придают пленке сополимера на основе БМА хрупкость. Однако если в состав полимера



наряду со звеньями БМА и ВА ввести звенья БА, то можно получить сополимер из трех сомономеров, который имеет достаточно высокие прочностные, эластические и адгезионные свойства.

Таблица 1

**Термо- и физико-механические свойства ПБМА и сополимеров БМА с  
винилацетатом (ВА), бутилакрилатом (БА), 2-этилгексилакрилатом (2-ЭГА) и  
метакриловой кислотой (МАК)**

Состав полимера, моль %	ММ $10^{-4}$	$[\eta]$ , дл/г	$T_g$ , °С	$\sigma_p$ , кг/см <sup>2</sup>	$\Delta l/l_0$ , %	* $\eta_{p-плава}$ , кПа·с	$\gamma$ , г/см
ПБМА	13.5	0.28	~136	13	240	9772	2000
ПБМА	2.7	0.10	55	20	325	850	650
ПБМА	1.6	0.07	43	8	450	29	520
ПБМА	1.0	0.05	35	3	400	9	450
90 БМА-10 ВА	1.5	0.07	44	Пленка хрупкая		27	500
90 БМА – 10 БА	1.4	0.05	33	0.5	2500	5	700
95 БМА- 5 2-ЭГА	1.4	0.06	35	Вытягивается в нить		7	850
95 БМА- 5 МАК	1.5	0.07	55	Пленка хрупкая		1660	125
85БМА-10ВА-5БА	1.5	0.07	35	3	2000	11	550
85БМА-10ВА-5БА	-	0.09	43	6	420	18	760
85БМА-10ВА-5БА	-	0.1	46	8	480	21	850
85БМА-10ВА-5БА	11.5	0.2	66	22	570	87	2220

\* $\eta_{p-плава}$  определена при напряжении сдвига  $\tau = 32$  кПа.

$[\eta]$ - характеристическая вязкость;  $T_g$  -температура текучести;  $\sigma_p$ - разрывная прочность;

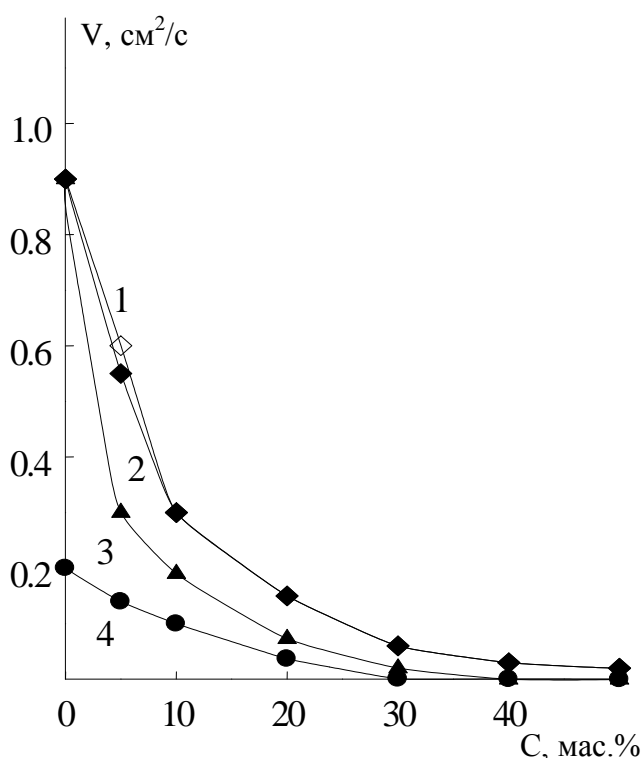
$\Delta l/l_0$  -относительное удлинение;  $\eta_{p-плава}$ - вязкость расплава;

$\gamma$  -сопротивление расслаиванию двух кусков ткани, склеенных расплавом сополимеров.

Т.о. был найден состав сомономерной смеси и условия полимеризации, позволяющие получить полимер, который можно использовать в качестве клея-расплава при укреплении произведений искусства на тканевой основе. Это тройной сополимер состава (мол.%) 85БМА-10ВА-5БА с молекулярной массой  $11.5 \cdot 10^4$ .

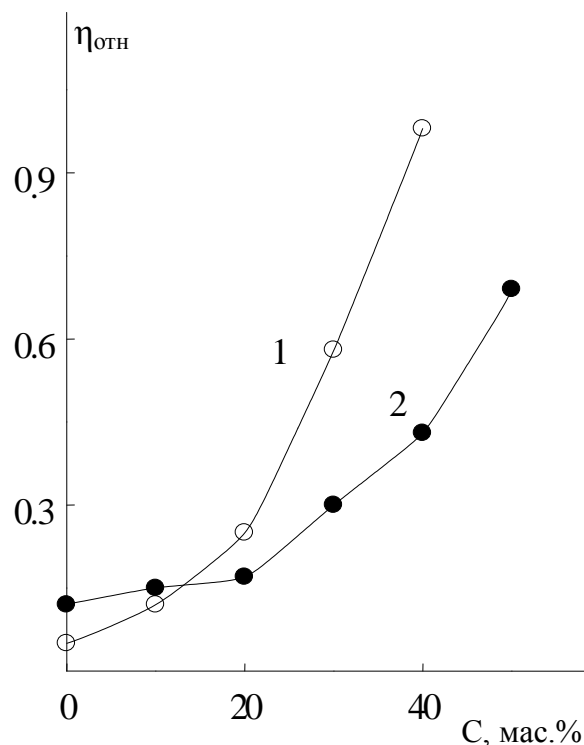
Влияние размера макроklubка полимера на скорость и глубину проникновения растворов полимера в капилляры ткани

Т.к. ткань является капиллярно-пористой системой, необходимо было выявить закономерности её укрепления за счет пропитки растворами акриловых полимеров. Изучена способность исследуемых растворов полимеров к капиллярному проникновению в ткань (рис. 1).



**Рис.1.** Влияние концентрации (С) растворов полимеров в этилацетате (1-3) и изопропиловом спирте (4) на скорость (V) их капиллярного поднятия в ткань.

Полимеры: 1 и 4 - ПБМА ( $M=1,6 \cdot 10^4$ ); 2 и 3 - 85БМА-10ВА-5БА с  $M$ , равной соответственно  $1,5 \cdot 10^4$  и  $11,5 \cdot 10^4$ .



**Рис.2.** Зависимость вязкости ( $\eta_{отн}$ ) от концентрации (С) растворов ПБМА ( $M=1,6 \cdot 10^4$ ) в: 1- изопропиловом спирте; 2 – этилацетате.

Проникновение растворов полимеров в пористое тело подчиняется закону поднятия жидкости в капилляры и может быть описана уравнением Уошбурна  $dh/dt = 2\sigma \cdot r \cdot \cos\theta / 8\eta h$ , согласно которому скорость поднятия ( $V = dh/dt$ ) жидкости в капилляр обратно пропорциональна вязкости ( $\eta$ ) этой жидкости. Об этом свидетельствуют данные приведенные на рис. 1 и 2.

Скорость капиллярного поднятия растворов полимеров в ткань практически не зависит от состава сополимеров (рис.1, кр. 1, 2), а зависит от их мо-

лекулярной массы (рис.1, кр. 2,3), а также от "качества" растворителя (рис.1, кр. 1,4). Чем меньше молекулярная масса сополимера, тем выше скорость пропитки ткани раствором сополимера. О "качестве" растворителя судили по сравнению параметров растворимости ( $\delta$ ) полимера и растворителя и оценивали по значению размеров макроклубков для гомополимера – ПБМА. Скорость поднятия раствора ПБМА в ткань из хорошего растворителя – этилацетата выше, чем из плохого – изопропилового спирта, хотя, как видно из рисунка 2, вязкость разбавленного раствора ПБМА в этилацетате (ЭА) больше чем в изопропиловом спирте (ИПС). Чтобы выяснить причину, отклонения от уравнения Уошбурна, было изучено влияние размера макроклубков в растворе на скорость капиллярного впитывания. Так как содержание в макромолекуле СПЛ других акриловых звеньев по сравнению с БМА мало, то о "качестве" растворителя к СПЛ судили по качеству растворителя к ПБМА. Конформацию макроклубков оценивали по значениям их размеров ( $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ ) (табл. 2).

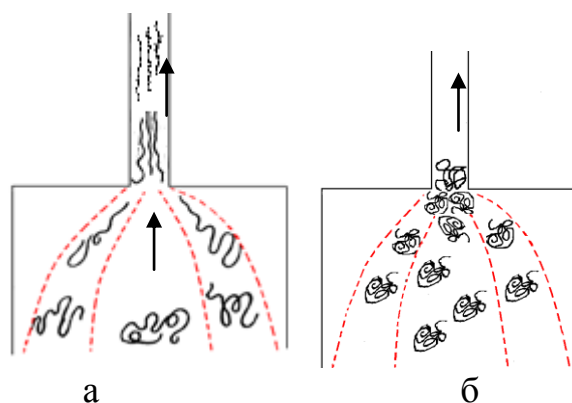
Таблица 2

Влияние молекулярной массы (ММ) ПБМА на среднее квадратичное расстояние между концами клубка  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$  и коэффициент набухания ( $\alpha^3$ ) в различных растворителях

	ПБМА с ММ·10 <sup>-4</sup>	Растворитель			
		Толуол	Этилацетат	Ацетон	ИПС
$\langle h^2 \rangle^{1/2}, \text{нм}$	8.5	23.5	20.5	18.2	17.0
	3.7	14.5	15.0	12	11.0
	1.6	8.5	7.0	6	4.7
$\alpha^3$	8.5	2.6	1.75	1.25	1
	3.7	2.8	2.25	1.4	1
	1.6	3.8	3.25	2.8	1

Впервые было установлено, что более набухший клубок быстрее проникает в капилляры пористого тела. Причиной этого является то, что набухший

клубок под действием капиллярного давления впитывания способен менять форму, вытягиваться и ориентироваться по потоку. Плотнo сжатый клубок лишен такой возможности, поэтому ему труднее подняться по капилляру (рис.3).



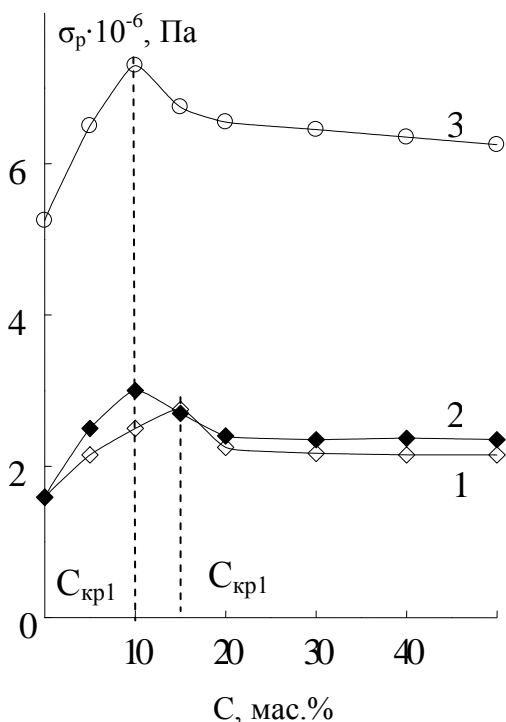
**Рис.3.** Схематическое изображение впитывания макро клубков ПБМА в капилляры целлюлозной ткани в виде растворов в этилацетате (а) и изопропиловом спирте (б).

*Влияние структурно-реологического состояния пропитывающего раствора полимера на физико-механические свойства композиций*

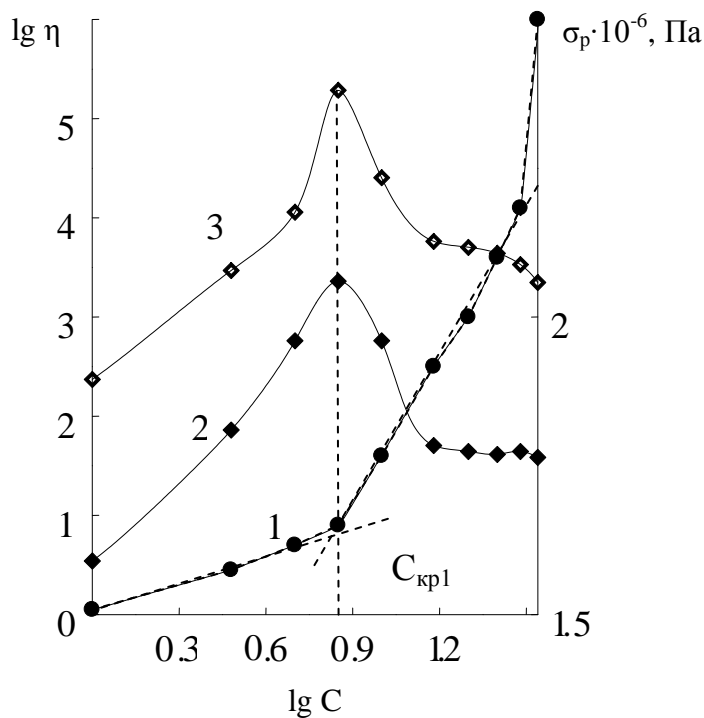
Впервые была выявлена общая зависимость разрывной прочности композиции ткань – полиакрилат от концентрации пропитывающих растворов. Для любых исследованных составов сополимеров и их молекулярных масс, а также от "качества" растворителя и от характеристик ткани (пористость, природа волокна: бязь, лен, шерсть) эта зависимость экстремальна (рис.4,5).

Композиция ткань – сополимер представляет собой армированный полимерный материал. Среднее разрушающее напряжение для композиций полимер-ткань, т.е. армированного полимера состоит из трех составляющих, связанных с разрушением арматуры, связующего и контактного слоя. Как видно из рис.4 и 5, прочность неармированных сополимеров и тканей меньше по сравнению с прочностью их армированных композиций. Отсюда вытекает, что эффект усиления в композиции связан с образованием контактного слоя, под которым понимается адсорбционный слой и приповерхностные слои. Ясно, что относительное количество этого контактного слоя будет определяться долей удельной поверхности ткани, смоченной раствором. Максимум разрывной прочности композиций соответствует концентрации рас-

твора равной  $C_{кр1}$ , что отвечает переходу раствора из вязко-ньютоновского в структурно-вязкое реологическое состояние. При низких концентрациях пропитывающего раствора в вязко-ньютоновском состоянии макро клубки проникают в поры нитей ткани и укрепляют их. Поэтому прочность композиции выше по сравнению с прочностью исходной ткани.



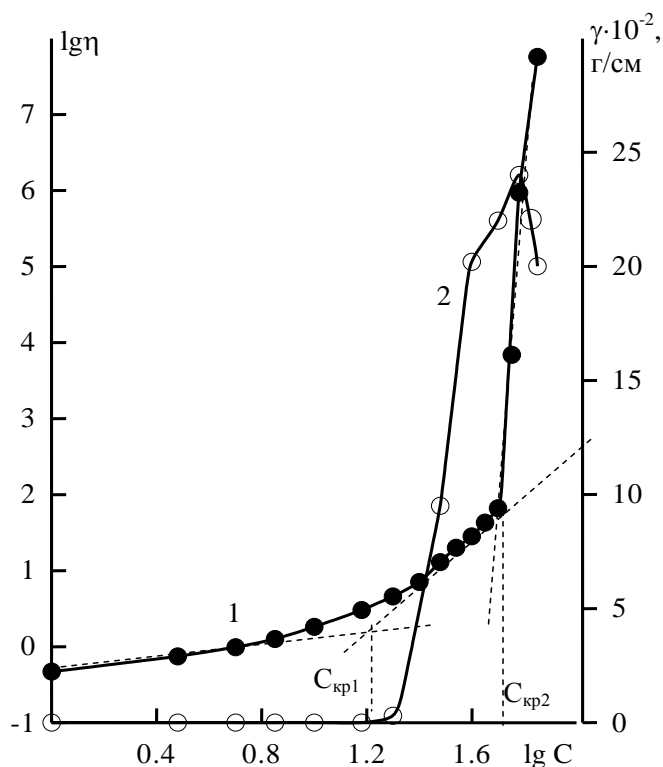
**Рис.4.** Зависимость разрывной прочности ( $\sigma_p$ ) композиций ткань – полимер от концентрации ( $C$ ) пропитывающих растворов  
 Ткань: 2 - бязь (Пористость = 59%)  
 3 - льняной холст (Пористость = 33%)  
 Состав СПЛ, моль. %:  
 1 - 85БМА-10ВА-5БА с  $MM=1.5 \cdot 10^4$   
 2,3- 85БМА-10ВА-5БА с  $MM=11.5 \cdot 10^4$



**Рис.5.** Зависимость 1- вязкости ( $\eta$ ) растворов СПЛ 50ВА-45БА-5МАК (марка А-45К);  
 2,3- разрывной прочности ( $\sigma_p$ ) композиций ткань – СПЛ от концентрации ( $C$ ) пропитывающих растворов.  
 Ткань: 2 – бязь; 3- натуральная шерсть.

Далее в структурно-вязком состоянии, несмотря на дальнейший рост концентрации растворов прочность, композиций ткань – сополимер начинает снижаться. Крупным ассоциатам макро клубков, по-видимому, становится труднее впитываться и проникать в волокна ткани. Раствор полимера плохо смачивает ткань. Полимер располагается в основном на поверхности, образуя покрывающий слой. В результате этого образуется сплошная пленка полиме-

ра на ткани. Прочность такой композиции остается практически постоянной



**Рис.6.** Зависимости вязкости ( $\eta$ ) раствора СПЛ 85 БМА-10 ВА- 5 БА (моль.%) с  $MM = 11,5 \cdot 10^4$  (кривая 1) и сопротивления расслаиванию ( $\gamma$ ) склеенных тканей (кривая 2) от концентрации ( $C$ ) раствора полимера, нанесенного в 3 слоя на дублировочную ткань.

в изучаемом диапазоне высоких концентраций растворов (20-50%).

Ткани начинают склеиваться при достижении первой критической концентрации ( $C_{кр1}$ ) растворов (рис.6). После нее адгезионная прочность клеевого шва увеличивается и её максимум наблюдается по достижении второй критической концентрации, т.е. при переходе раствора из структурно-вязкого в высокоэластическое состояние. При  $C > C_{кр2}$  происходит образование флуктуационной сетки зацеплений макромолекул, вязкость раствора резко возрастает. Такой раствор

практически не смачивает поверхность ткани и плохо проникает в нее. Следствием этого служит снижение адгезионной прочности клеевого шва.

Было изучено также, влияние "качества" растворителя на физико-механические свойства композиций: ткань - сополимер (табл.3). О качестве растворителя к (со)полимеру судили по сравнению их параметров растворимости ( $\delta$ ). Чем меньше разность между параметрами растворимости ( $\Delta\delta$ ) растворителя и (со)полимера, тем лучше "качество" растворителя по отношению к (со)полимеру.

Снижение адгезионной прочности клеевого шва и уменьшение прочности пленок (со)полимера с ухудшением "качества" растворителя, относится к

разряду известных явлений. Однако, для сополимеров, армированных тканью, наблюдается обратная зависимость, что установлено впервые.

Таблица 3

**Влияние "качества" ( $\Delta\delta$ ) растворителя на физико-механические свойства пленок (со)полимеров и их композиций с тканью**

Растворитель	$\delta$ , (кал/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	ПБМА $\delta=8.7$ (кал/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>					СПЛ 85БМА-10ВА-5БА $**\delta_{СПЛ}=8.74$ (кал/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>				
		$\Delta\delta$	$\sigma_p \cdot 10^{-4}$ , Па	$\Delta l/l_0$ , %	$\sigma \cdot 10^{-4}$ , Па	$K^*$	$\Delta\delta$	$\sigma_p \cdot 10^{-4}$ , Па	$l/l_0$ , %	$\sigma_p \cdot 10^{-4}$ , Па	$K^*$
Толуол	8.9	0.2	60	230	290	4.8	0.16	23	1100	280	12.2
Этилацетат	9.1	0.4	57	300	300	5.3	0.36	25	900	290	11.6
Ацетон	9.74	1.04	65	170	310	4.8	1	21	850	320	15.2
ИПС	12.06	3.36	53	130	330	6.2	3.32	19	700	340	17.9

\*  $K$ - коэффициент усиления.  $K = \sigma_p / \sigma$ , где  $\sigma_p$  и  $\sigma$  соответственно разрывное напряжение пленок (со)полимера и композиции ткань – (со)полимер.

Концентрация раствора из которого получены пленки и которыми пропитана ткань составила 10 мас. %.

\*\* $\delta_{СПЛ} = \sum \delta_i \cdot \varphi_i$ , где  $\varphi_i$  - объемная доля звеньев мономера в сополимере,  $\delta_i$  - параметр растворимости его полимера

Для пленок сополимера ухудшение качества растворителя приводит к экстремальному изменению их механической прочности. Улучшение "качества" растворителя сопровождается проникновением молекул растворителя внутрь структурных образований макромолекул. Наоборот ухудшение "качества" растворителя приводит к тому, что в средне концентрированных и концентрированных растворах контакты полимер – полимер более вероятны, чем контакты полимер – растворитель. В связи с этим пленки, полученные испарением из плохого растворителя, имеют более плотно упакованную структуру, что приводит к повышению механической прочности полимерных

пленок. Однако дальнейшее ухудшение "качества" растворителя приводит к получению псевдогетерогенных пленок с пониженной прочностью. По всей вероятности, понижение прочности пленок сополимеров полученных испарением и сушкой из изопропилового спирта, связано с псевдогетерогенностью пленки. Как видно, механическая прочность композиций ткань - сополимер с ухудшением "качества" растворителя повышается. В растворах с плохим "качеством" растворителя макромолекулярные клубки и их ассоциаты имеют меньшие размеры, это позволяет им глубже проникать в поры волокон ткани и тем самым придавать ей большую прочность.

Таким образом, можно сказать, что при концентрации раствора меньше первой критической концентрации происходит проникновение полимера в волокна и нити ткани, а при концентрации  $C \geq C_{кр.2}$  – преимущественно образуется полимерная пленка на ткани, что видно визуально. Таким образом, в первом случае при реставрации и консервации ткани раствор полимера можно использовать в качестве пропитывающего консолидата, а во втором в качестве клеящего адгезива для дублирования памятников экспонатов из ткани на новую основу.

## ***2. Деструкция композиций акриловые сополимеры - целлюлозная ткань***

Исторические и культурные памятники не только хранятся в комфортных музейных условиях, но могут оказаться при воздействиях повышенных температур. Такое происходит при склеивании тканей клеем-расплавом (нагрев до 100°C и выше). Особенно опасно это при пожаре и других экстремальных воздействиях. Представляло интерес выяснить, смогут ли полученные полимерные консерванты защитить тканевые материалы от разрушения при высоких температурах.

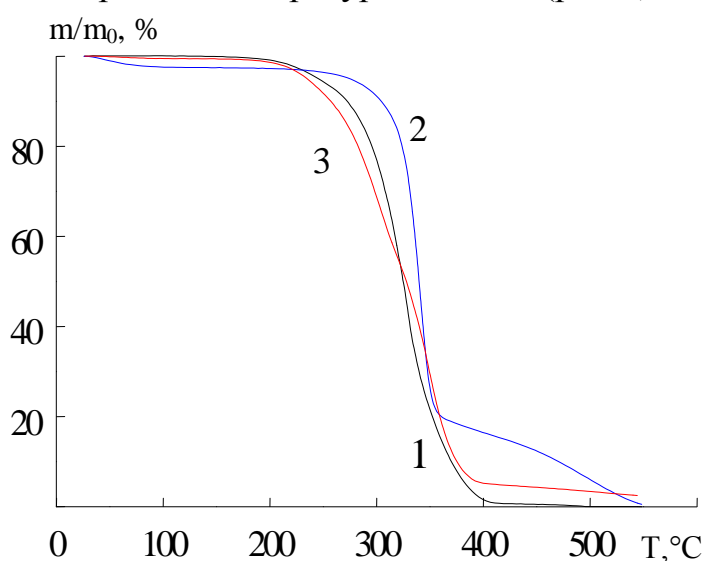
Целью исследований явилось гравиметрическое, масс-спектрометрическое и физико-механическое изучение поведения в условиях термической и термоокислительной деструкции акриловых сополимеров и



целлюлозной ткани, так и их композиций. Также исследовано влияние температурного и температурно-влажностного воздействия на некоторые коллоидно-химические свойства композиций целлюлозная ткань – акриловый сополимер, моделирующего условное старение.

Термоокислительная деструкция акриловых сополимеров и их композиций с тканью

Чтобы выяснить возможные изменения свойств композиций с температурой было проведено термогравиметрическое исследование образцов в интервале температур 10-500°C (рис.7).

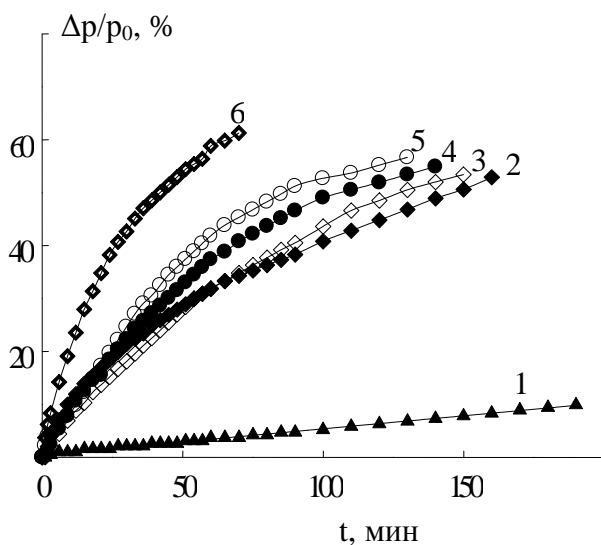


**Рис.7.** Кривые ТГА образцов:  
 1- СПЛ 85БМА-10ВА-5БА с ММ=11,5·10<sup>4</sup>;  
 2- целлюлозная ткань;  
 3- композиция ткань – СПЛ.

Данные ТГА анализа показали, что как отдельные компоненты, так и их композиции устойчивы к тепловому воздействию в области температур от комнатной до 240°C. Начало интенсивной деструкции композиции, оцениваемое по потере массы, наблюдалось при ~ 240°C. Полимер начинает разлагаться при 260°C, а ткань при T > 300 °C (рис.7).

На рис. 8 приведены зависимости глубины деструкции сополимеров и ткани от времени. Медленнее всех разлагается целлюлозная ткань, а из рассматриваемых полимеров - тройной сополимер. Самая высокая скорость разложения у ПБМА. Содержащиеся в полимере звенья ВА и БА замедляют процесс деструкции, что согласуется с литературными данными.

Установлено, что в композиции первым разлагается полимер, поглощая тепло и защищая ткань от разрушения. Об этом свидетельствует близость скоростей деструкции полимера и композиции (рис.9).



**Рис. 8.** Зависимость глубины деструкции ( $\Delta p/p_0$ ) полимеров (кривые 2 - 6) и ткани (кривая 1) при  $280^\circ\text{C}$  от времени термо-распада на воздухе.

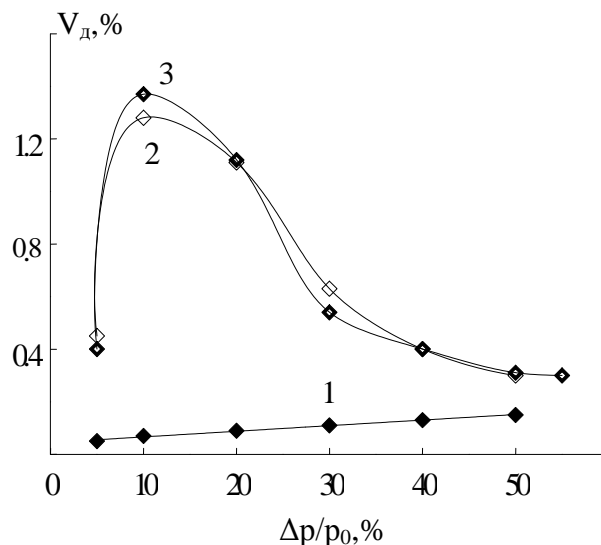
Составы полимеров, моль %:

2 - 85 БМА-10 ВА- 5 БА ( $\text{MM}=11,5 \cdot 10^4$ );

3 - 85 БМА - 10 ВА - 5 БА ( $\text{MM}=1,5 \cdot 10^4$ );

4 - 90 БМА - 10 БА; 5 - 90 БМА - 10 ВА,

6 - ПБМА.



**Рис.9.** Зависимость скорости деструкции ( $V_d$ ) от глубины деструкции( $\Delta p/p_0$ ) при  $280^\circ\text{C}$  на воздухе.

1 -целлюлозная ткань;

2 – СПЛ 85БМА-10ВА-5 БА (мол.% ) с  $\text{MM}=11,5 \cdot 10^4$

3 - композиция ткань – СПЛ.

На основании данных метода термоокислительной деструкции были рассчитаны энергии активации ( $E_a$ ) СПЛ, целлюлозной ткани и их композиций. Самой малой энергией активации обладает гомополимер ПБМА, она составляет  $120 \text{ кДж/моль}$ , а самой высокой – СПЛ 85БМА-10ВА-5БА ( $\text{MM}=11,5 \cdot 10^4$ ), и она равна  $188 \text{ кДж/моль}$ . Значит, введение звеньев винилацетата и бутилакрилата в полимерную цепь оказывает стабилизирующее действие. Самое высокое значение  $E_a = 205 \text{ кДж/моль}$  имеет целлюлозная ткань.

Для того, чтобы выяснить, что же происходит химически при прогреве с системами: тканью, СПЛ и композицией ткань – СПЛ использовали метод хромато-масс-спектрометрии. Был проведен качественный анализ образующихся при распаде летучих продуктов (таблица 4).

Основным продуктом разложения СПЛ и ПБМА являются БМА и бутанол. В сополимерах, содержащих звенья бутилакрилата, выделяется кроме БМА и бутанола еще и БА, а в сополимерах, содержащих звенья ВА, наблюдается выделение уксусной кислоты. Разложение ПБМА и СПЛ идет пре-

имущественно по механизму деполимеризации, а также сопровождается разрушением боковых заместителей. При разложении ткани выделяются те же продукты, которые образуются при разложении целлюлозы.

Таблица 4

**Основные продукты термического распада на воздухе при 300°C сополимеров, ткани и их композиций**

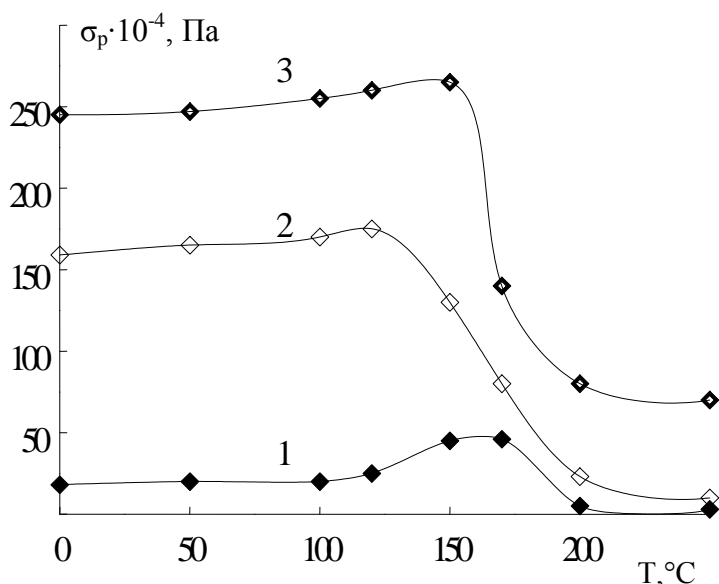
Составы СПЛ и композиции	Время распада, мин	Глубина распада, мас. %	Продукты деструкции									
			% от суммы летучих, конденсирующиеся при -196°C									
			БМА	БА	бутанол	бутилметилкетон	уксусная кислота	фурфурол	метилфуральдегид	левоглюкозенол	производные фурана	кислородсодержащие соединения
ПБМА	40	25	76,8	-	2,5	1,2	-	-	-	-	-	13,0
90 БМА-10ВА	40	15	63,5	-	1,8	0,5	15,1	-	-	-	-	10,4
90 БМА-10БА	40	13	69,0	5,9	4,5	1,4	-	-	-	-	-	11,7
85БМА-10ВА-5БА (СПЛ)	90	40	78,1	3,0	3,6	0,96	2,5	-	-	-	-	9,0
Целлюлозная ткань	120	50	-	-	-	-	10,9	48,0	13,9	6,1	17,1	4,0
Целлюлозная ткань + СПЛ	120	50	76,2	4,5	6,5	0,9	-	-	-	-	3,1	6,6

При деструкции композиции в продуктах распада в основном содержатся продукты разложения СПЛ и незначительная часть продуктов деструкции целлюлозы. Это также даёт основание утверждать, что в

композиции первым будет разлагаться СПЛ, защищая ткань от разрушения. Деструкция композиции, акриловый полимер – целлюлозная ткань протекает поочередно. Сначала разлагается акриловый полимер, а затем целлюлозная ткань.

Влияние температурного воздействия на физико-механические свойства композиций: ткань – акриловый сополимер

Об устойчивости систем к температурному воздействию судили по изменению их прочностных характеристик, цвета и прозрачности, по способности полимера растворяться и экстрагироваться из композиции растворителем. Термическое старение рассматриваемых систем проводили при температу-



**Рис. 10.** Зависимость разрывной прочности ( $\sigma_p$ ) пленки полимера (кр.1), ткани (кр.2) и композиции ткань – СПЛ 85БМА-10ВА-5БА с  $MW=11,5 \cdot 10^4$  (кр. 3) от температуры старения (T). Концентрация пропитывающего ткань раствора 30 мас. %. Время старения 1 час.

рах от 20 до 250°C в течение 1 часа на воздухе (рис.10).

При температурах до 100°C прочность всех рассматриваемых систем практически не меняется. В интервале температур 100 – 150°C происходит увеличение прочности пленок полимера и композиции. Для пленок полимера это связано, очевидно, с исчезновением в ней микропустот при температуре выше температуры текучести. Для композиции это

происходит, вероятнее всего, за счет более глубокого проникновения расплава полимера в волокна ткани. Постепенное увеличение прочности самой ткани при прогреве, связано с испарением из целлюлозных волокон сорбированной и пластификационной воды. При температурах выше 150°C прочность всех рассматриваемых систем резко снижается вследствие процессов деструкции полимеров.

Исследовано влияние старения при действии температур (от -21 до 70°C), а также повышенной влажности на адгезионную прочность склеенных тканей. Из таблицы 5 видно, что композиция с тройным сополимером 85БМА-10ВА-5БА ( $MM = 11,5 \cdot 10^4$ ) является более устойчивой к температурно-влажностному старению (для сравнения приведены данные для Beva 371 – коммерческого адгезива для тканей из США).

Таблица 5

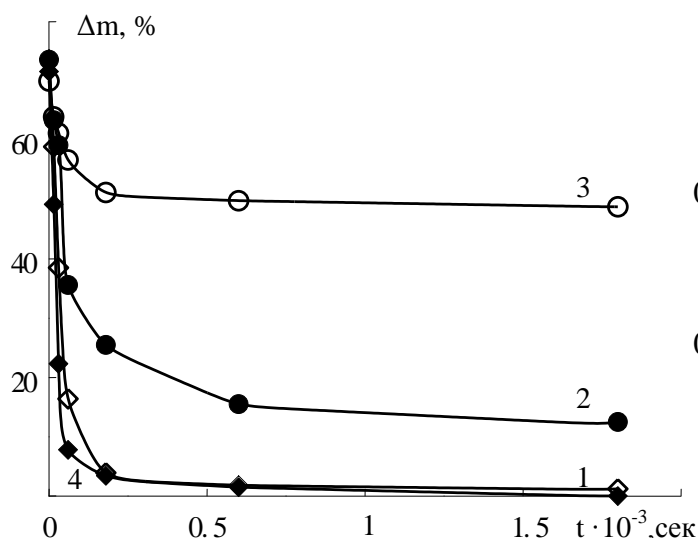
**Влияние условий старения на адгезионную прочность при отрыве ( $\gamma$ ) тканей, склеенных акриловыми (со)полимерами**

Состав сополимера, моль %	MM $10^4$	$\gamma$ , г/см	$\gamma$ , г/см			
			Старение при воздействии			
			Температуры, °С			Паров воды + 95 °С
			45	70	-21 - 23	
<b>100 БМА</b>	1,6	530	160	60	310	240
<b>90БМА-10ВА</b>	1,5	500	200	90	370	200
<b>90БМА-10БА</b>	1,4	700	-	80	680	700
<b>95БМА- 52-ЭГА</b>	1,4	850	520	40	465	435
<b>85БМА-10ВА-5БА</b>	1,5	520	350	20	380	430
<b>85БМА-10ВА-5БА</b>	11,5	2000	1820	1950	2000	1550
<b>Beva 371(США)</b>	-	1500	-	300	1500	170

Изучено влияние прогрева на способность полимеров экстрагироваться растворителем из ткани после температурного воздействия на композицию ткань-полимер (рис.11). Полученные результаты позволяют оценивать температурное поведение систем с точки зрения обратимости консервации, т.е. возможности удаления полимера из ткани при необходимости повторной консервации.

После воздействия на композицию температур до 100°C, независимо от состава и молекулярной массы, сополимеры вымываются из ткани полностью. Низкомолекулярный сополимер вымывается из ткани быстрее, чем высокомолекулярный. При прогреве композиции при 150°C и 200°C полимер, вымывается не полностью. При данных температурах прогрева происходит

сшивки макромолекул СПЛ, о чем свидетельствует вначале повышение его молекулярной массы (рис.12) и в дальнейшем отсутствие растворимости в органических растворителях.



**Рис. 11.** Изменение содержания СПЛ в композиции ткань – СПЛ ( $\Delta m$ ) от времени пребывания композиции в этилацетате.

Состав СПЛ, мол. %:

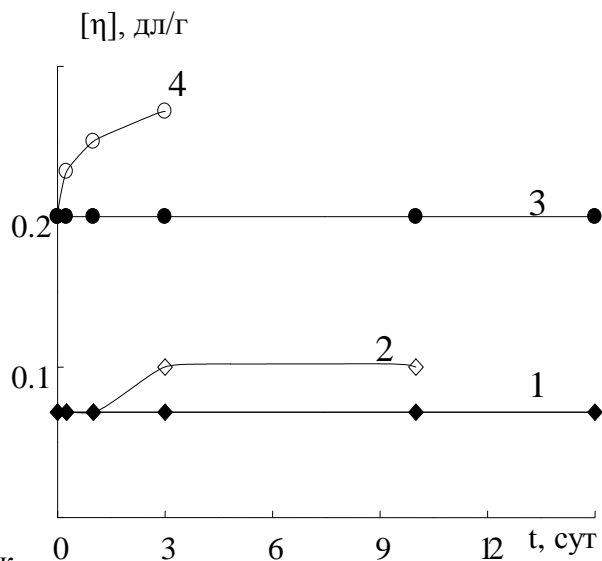
**1,2,3** - 85БМА-10ВА-5БА с  $MM=11.5 \cdot 10^4$

**4** - 85БМА-10ВА-5БА с  $MM=1.5 \cdot 10^4$

Температура прогрева, °С:

**1** - 100; **2** – 150; **3,4** – 200.

Время прогрева 3 часа



**Рис. 12.** Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  растворов сополимеров от времени прогрева плёнок СПЛ.

$T, ^\circ\text{C}$ : **(1,2)** - 100; **(3,4)** – 150.

Состав СПЛ, мол. % :

**1,2** – 85 БМА-10ВА-5БА с  $MM=1.5 \cdot 10^4$ ;

**3,4** - 85 БМА-10ВА-5БА с  $MM=11.5 \cdot 10^4$ .

Таким образом, на основании исследования термического влияния на прочностные свойства композиций ткань - сополимер можно выделить 4 области:

- I – область до 120 °С – область стабильности: оптические, физико-механические и адгезионные свойства сополимеров и их композиций с тканью не изменяются в течении длительного времени. Данная температура является оптимальной при использовании полученных сополимеров в качестве клеев-расплавов для тканей.
- II – область 120 °С до 170 °С – область медленного старения: происходит пожелтение и самих компонентов и композиционного материала. Разрывная прочность композиций изменяется незначительно. Проис-

ходит частичная сшивка сополимера. Соплимер из ткани экстрагируется растворителем не полностью.

- III – от 170 °C до 340 °C – область быстрого старения с деструкцией полимера и разложением целлюлозной ткани: резкое снижение физико-механических показателей композиционного материала.
- IV – выше 350 °C – область полной деструкции, где происходит обугливание ткани и композиции ткань – полимер.

### ***ВЫВОДЫ***

1. Подобраны оптимальные условия синтеза и составы сополимеров на основе бутилметакрилата с удовлетворяющими физико-механическими характеристиками, позволяющими использовать их как консерванты памятников из ткани. Проведено систематическое исследование физико-механических свойств армированных целлюлозной тканью композиций акриловых полимеров.
  2. Впервые установлено, что скорость капиллярного проникновения растворов полимеров в ткань выше, если макро клубки в них находятся в набухом состоянии, т.к. под действием капиллярного давления впитывания они меняют форму, вытягиваются и ориентируются по потоку.
  3. Впервые показано, что на формирование необходимого комплекса коллоидных и физико-механических свойств композиций целлюлозная ткань – полиакрилат существенное влияние оказывает структурно-реологическое состояние пропитывающего раствора.
- Была выявлена общая зависимость механической прочности композиции ткань – полиакрилат от концентрации пропитывающих растворов. Для любых исследованных составов сополимеров и их молекулярных масс, а также от "качества" растворителя и от характеристик ткани (пористость, природа волокна) эта зависимость экстремальна. Максимум механической прочности композиций соответствует переходу раствора сополимера из вязко-ньютоновского в

структурно-вязкое состояние ( $C_{кр1}$ ), а максимум адгезионной прочности склеивания расплавом сополимера тканей – переходу системы из структурно-вязкого в высокоэластическое состояние ( $C_{кр2}$ ).

4. На основании исследования термического влияния на химические и физико-механические свойства композиций целлюлозная ткань - акриловый сополимер выделены 4 области:
  - I – область до 120 °С – область стабильности.
  - II – от 120 °С до 170 °С – область медленного старения.
  - III – от 170 °С до 340 °С – область быстрого старения с деструкцией полимера и разложением целлюлозной ткани.
  - IV – выше 350 °С – область полной деструкции, где происходит обугливание ткани и композиции ткань – полимер.
5. Деструкция композиции, ткань – акриловый сополимер, протекает поочередно. Сначала разлагается полиакрилат, а затем целлюлозная ткань.

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

1. Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Молодова А.А. Адгезионные свойства акриловых сополимеров на основе бутилметакрилата к целлюлозной ткани // Журнал прикладной химии. - 2008. - Т. 81. - Вып. 1. - С. 148-151.
2. Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Молодова А.А., Таловин Д.С., Смирнова О.В. Экстракция полиакрилатов из пористых материалов памятников как оценка обратимости консервации // "Современные наукоемкие технологии". - 2008. - Серия химическая. - №2. - С.17-21.
3. Молодова А.А., Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Сахарова О.И. Закономерности получения и термостарение акриловых сополимеров, армированных целлюлозной тканью // Вестник Нижегородского университета. - 2009. - Сер. "Химия". - Вып. 3. - С. 87-94.
4. Molodova A.A., Volkova N.V., Yemelyanov D.N. Capillary sorption of solutions with porous bodies and extraction of polymers // III International confe-



- rence on Colloid chemistry and physicochemical mechanics. - Moscow. - 2008. - P. 32.
5. Молодова А.А., Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Лебедева А.Д. Исследование консервации целлюлозной ткани акриловым консервантом А-45К // VI Международная практическая конференция «Сохранения, консервация, экспертиза музейных экспонатов». - Киев. - 2008. - С. 48-53.
  6. Молодова А.А. Термоокислительная деструкция композиций целлюлозная ткань - акриловый сополимер // XVI Международный молодежный форум «Ломоносов –2009». - Химия. - М. - 2009. - С. 163.
  7. Молодова А.А., Волкова Н.В., Емельянов Д.Н. Прочность акриловых сополимеров армированных целлюлозной тканью // XIV Нижегородская сессия молодых ученых, Естественнонаучные дисциплины. - Н.Новгород. -2009. - С. 167.
  8. Molodova A.A., Volkova N.V., Yemelyanov D.N. Effect of temperature action on strength properties of composition of incompatible polymers // 5<sup>th</sup> Saint – Petersburg young scientists conference “Modern problems of polymer science”. - Saint-Petersburg. - 2009. - P. 32.
  9. Молодова А.А., Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Чуракова М.С. Новые акриловые полимеры для реставрации холстов станковой масляной живописи // Международная научно-методическая конференция «Исследование в консервации культурного наследия». - Москва. - 2010. - С. 38-39.
  10. Молодова А.А., Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Маркин А.В. Термическая деструкция акриловых сополимеров, армированных целлюлозной тканью // Пятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры - 2010». - Москва. - 2010. - С.209.
  11. Молодова А.А., Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Калугина О.А. Жесткость композиций целлюлозная ткань – акриловые сополимеры // Материалы VI международной конференции «Сохранность и доступность культурных и исторических памятников. Современные подходы». - С-Петербург. - 2010. - С.153-159.

12. Молодова А.А., Волкова Н.В., Емельянов Д.Н. Калугина О.А. Деформация и жесткость композиций ткань - акриловый сополимер // 25 Симпозиум по реологии. Осташков. - 2010. - С. 99-100.