

Х И М И Я

УДК 691.175.2:676.017.42.539.412

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ТЕРМОСТАРЕНИЯ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ, АРМИРОВАННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ТКАНЬЮ

© 2009 г.

А.А. Молодова, Н.В. Волкова, Д.Н. Емельянов, О.И. Сахарова

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

yemelyanov@inbox.ru

Поступила в редакцию 02.02.2009

Выявлены закономерности получения армированных целлюлозной тканью акриловых сополимеров. Основопологающее влияние на факторы, определяющие пропитку и импрегнирование сополимеров в ткань, оказывает вязкость пропитывающего раствора полимера. Исследуемые акриловые сополимеры на основе бутилметакрилата и их армированные тканью композиции устойчивы к воздействию температур до 120°C.

Ключевые слова: акриловые сополимеры, полибутилметакрилат, целлюлозная ткань, прочность, армированные пленки, смачивание, термостарение.

Введение

Композиции на основе акриловых полимеров, армированных целлюлозной тканью, представляют собой смесь двух взаимопроникающих коллоидных сеток. Установление закономерностей получения и изучение свойств таких сложных композиций несовместимых компонентов представляют большой научный интерес, а также актуальны с практической точки зрения. В частности, такие системы образуются при реставрации и консервации произведений искусства из ткани и памятников на её основе путем пропитки полимерами. В настоящее время в качестве консервантов памятников из различных тканых материалов на первое место выходят синтетические полимеры [1]. Широкое применение получили полиакрилаты и, в частности, полибутилметакрилат (ПБМА). Так, ПБМА используется в различных реставрационных работах по укреплению керамики и камня, т.к. он устойчив к тепловому старению, светостоек, инертен к материалам памятников, хорошо растворяется в органических растворителях, обладает большой механической прочностью и адгезионной способностью. Растворы низкомолекулярного ПБМА способны проникать на значительную глубину пористого тела, обеспечивая закрепление красочного слоя, грунта и штукатурного слоя. Однако для консервации ткани ПБМА применяется редко, т.к.

придает ей жесткость и липкость при повышенных температурах. Вполне закономерно, что беря за основу бутилметакрилат, можно создать такие полимерные композиции, которые будут наиболее полно удовлетворять требованиям реставраторов. В качестве такого полиакрилатного консерванта используется сополимер марки А-45К. Однако он недостаточно термостоек и легко сшивается при прогреве [2].

Цели данной работы – разработка условий синтеза новых акриловых сополимеров (СПЛ) для консервации целлюлозных тканей, изучение процесса получения композиций ткань – СПЛ и исследование устойчивости их к старению при повышенных температурах.

Экспериментальная часть

Объектами исследований служили полибутилметакрилат и сополимеры бутилметакрилата (БМА) с винилацетатом (ВА) и бутилакрилатом (БА).

Гомо- и сополимеры получали радикальной полимеризацией мономеров в среде изопропилового спирта (ИПС) и в присутствии инициатора азодинитрила изомасляной кислоты (АДН) в количествах 0.05 и 2% от массы сомономеров.

Составы синтезированных сополимеров и значения их термо- и физико-механических характеристик приведены в табл. 1.

Таблица 1

Термо- и физико-механические свойства ПБМА и сополимеров БМА с винилацетатом, бутилакрилатом

Состав (со)полимера, мол.%	$MM \cdot 10^{-4}$	$[\eta]$, дл/г	$T_{тек}$, °С	$\sigma_p \cdot 10^5$, Па	$\Delta l/l_0$, %	$\eta_{р-ва}$, кПа·с
ПБМА	1.6	0.07	43	8	450	29
90 БМА–10 ВА		0.07	44	Пленка хрупкая		27
90 БМА–10 БА		0.05	33	0.5	2500	5
85БМА–10ВА–5БА (2% инициатора)		0.07	35	3	2000	11
85БМА–10ВА–5БА (0.5% инициатора)	11	0.2	66	16	900	87

Термомеханические характеристики СПЛ, такие как температуру текучести ($T_{тек}$) и вязкость расплава ($\eta_{р-ва}$), определяли с помощью консистометра Гепплера [3] и модифицированного измерителя индекса расплавов термопластов (ИИРТ) [3]. Физико-механические свойства (разрывную прочность (σ_p) и относительное удлинение ($\Delta l/l_0$)) СПЛ и композиций ткань – СПЛ исследовали при 20°C на разрывной машине РМИ-5. Молекулярную массу (MM) СПЛ оценивали, сравнивая значения характеристической вязкости $[\eta]$ СПЛ с характеристической вязкостью ПБМА (измерены в ацетоне при 23°C).

Из данных табл. 1 следует, что введение в макроцепь сополимера БМА звеньев БА способствует снижению температуры текучести, а также разрывной прочности пленок по сравнению с ПБМА, но при этом почти на порядок возрастает их эластичность. Звенья ВА придают пленке сополимера на основе БМА хрупкость. Однако если в состав сополимера наряду со звеньями БМА и ВА ввести звенья БА, то полимерная пленка тройного СПЛ приобретает прочность и сохраняет достаточно высокие эластические свойства [4].

Наполненные композиции ткань – СПЛ получали путем пропитки ткани марки бязь (ГОСТ 29298-2005). Основным компонентом ткани является целлюлоза. Измеряли вязкость растворов при 22°C на вискозиметре Гепплера. Для пропитки образцы ткани либо полностью погружали на 24 часа в раствор СПЛ (концентрации 1–50 масс.%), либо наносили раствор СПЛ на ткань кистью, либо насыщали ткань раствором СПЛ путем его капиллярного поднятия в вертикально подвешенный образец размером 110 × 10 мм. Пропитка проводилась через опущенный в раствор торец образца в атмосфере насыщенного пара растворителя. Затем образцы сушили при комнатной температуре. При рассмотрении процесса пропитывания пористых систем, к которым относятся и ткани, раз-

личают скорость и полноту пропитывания [5]. Скорость пропитывания оценивали двумя способами: 1) по количеству сухого полимерного вещества, отложившегося в материале ткани; 2) по высоте капиллярного поднятия растворов полимеров в образцы ткани во времени. Во втором случае скорость пропитывания ткани рассчитывали согласно уравнению Уошборна [5]. О равномерности распределения полимера по высоте образцов после капиллярного поднятия его раствора в ткани судили по послойному (каждый слой составлял 10 мм) привесу сухого слоя образца. Основным условием процессов пропитывания является хорошее смачивание тканей жидкостями. Так как определить краевой угол смачивания при нанесении капли жидкости на ткань затруднительно из-за шероховатости ее поверхности и быстрого впитывания жидкости в волокнистую систему, то был применен метод Руперти [5]. Смачивающую способность оценивали на основании измерения времени погружения кусочка ткани размером 10 × 10 мм в раствор полимера определенного объема. Сорбцию СПЛ на ткани изучали, измеряя поглощение полимера мелкодисперсным наполнителем – мелко нарезанными нитями ткани согласно [6]. Термостарение рассматриваемых систем (СПЛ, ткани и композиции ткань – СПЛ) проводили при температурах от 50 до 250°C в течение 1–3 часов на воздухе. Об устойчивости систем к температурному воздействию судили по изменению их прочностных характеристик, по способности полимера растворяться и экстрагироваться из композиции растворителем. Экстракцию полимера из композиции контролировали по изменению массы образцов со временем их пребывания в растворителе.

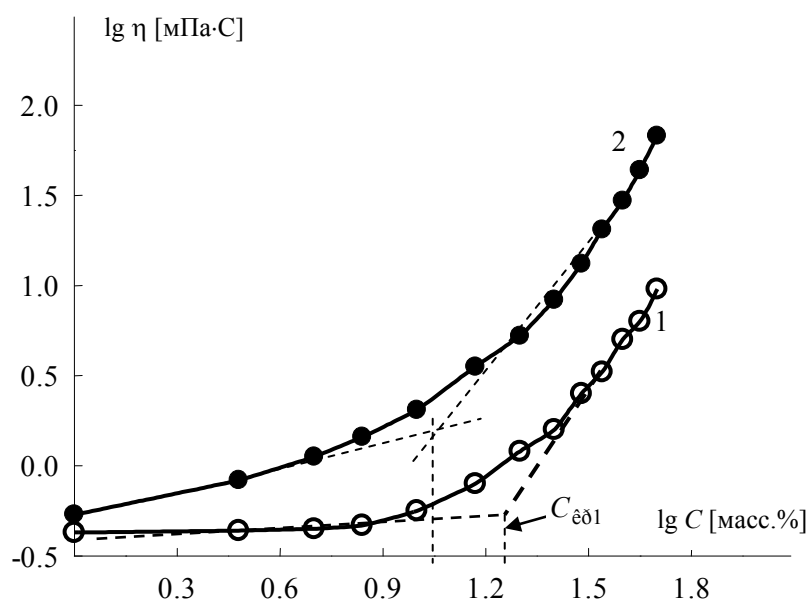
Результаты и их обсуждение

Получение армированных волокнистых материалов полимеров связано с пропиткой и им-

Таблица 2

Зависимость времени (t) смачивания ткани растворами СПЛ в этилацетате от их концентрации (C)

C , масс.%	Состав СПЛ, мол.%			
	90БМА–10БА, [η] = 0.05 дл/г	90БМА–10ВА, [η] = 0.07 дл/г	85БМА–10ВА–5БА, [η] = 0.07 дл/г	85БМА–10ВА–5БА, [η] = 0.2 дл/г
	t , сек			
50	35.0	40.0	38.0	72.0
40	11.0	14.0	12.0	40.0
30	5.0	5.0	5.0	18.0
20	2.5	2.0	2.5	7.0
10	1.5	1.2	1.2	3.5
5	1.2	1.5	1.2	3.0

Рис. 1. Зависимость вязкости (η) растворов СПЛ состава 85%БМА–10%ВА–5%БА в этилацетате от концентрации (C). [η] СПЛ в ацетоне, дл/г: 1 – 0.07; 2 – 0.2

прегнированием тканей полимерным раствором или расплавом. Известно [5], что основным условием для пропитки ткани является хорошее смачивание волокнистых материалов пропитывающей жидкостью. Хорошее смачивание волокна раствором полимера является также важным условием при консервации и реставрации памятников из текстиля. Из данных табл. 2 видно, что выбранная для исследований хлопчатобумажная ткань – бязь – хорошо смачивается растворами исследуемых СПЛ независимо от их состава. Смачивание замедляется с увеличением вязкости полимерного раствора (табл. 2, рис. 1).

Резкое ухудшение смачивания ткани наблюдается после некоторой критической концентрации $C_{кр1}$, соответствующей, согласно [7], переходу раствора полимера из вязко-ньютоновского в структурно-вязкое реологическое состояние. С ухудшением смачивания и повышением вязкости пропитывающего раствора связано снижение скорости пропитки (капил-

лярного поднятия) ткани с ростом концентрации раствора (рис. 2). Это согласуется с законом капиллярного поднятия жидкости в пористом теле [5].

Таким образом, скорость капиллярного поднятия растворов СПЛ в ткань практически не зависит от состава исследуемых СПЛ, а зависит от их молекулярной массы и от растворяющей способности («качества») растворителя по отношению к полимеру. Растворяющую способность растворителей по отношению к ПБМА оценивали по размерам макро клубков (табл. 3).

Из данных табл. 3 следует, что для ПБМА в этилацетате (ЭА) среднее квадратичное расстояние между концами макромолекулы $(\bar{h}^2)^{1/2}$ больше, чем в изопропиловом спирте. То есть в ИПС макро клубок ПБМА находится в плотном состоянии, а в этилацетате – в набухшем. Как было показано в работе [8], более набухший клубок под действием капиллярного

Таблица 3

Влияние молекулярной массы ПБМА на среднеквадратичное расстояние между концами клубка $(\bar{h}^2)^{1/2}$ и коэффициент набухания (α^3) в различных растворителях

$MM \cdot 10^{-4}$	$[\eta]_{\text{ИПС}}$, дл/г	$[\eta]_{\text{ЭА}}$, дл/г	$(\bar{h}^2)^{1/2}$, нм в ИПС	$(\bar{h}^2)^{1/2}$, нм в ЭА	α^3
8.5	0.165	0.290	17.0	20.5	1.75
3.7	0.080	0.180	11.0	15.0	2.25
1.2	0.025	0.082	4.7	7.0	3.25

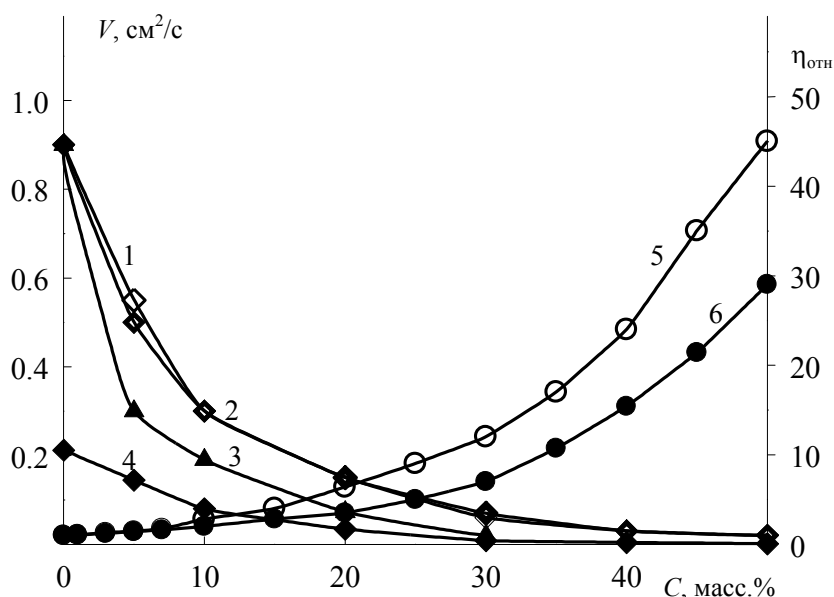


Рис. 2. Влияние концентрации растворов (со)полимеров на скорость (V) их капиллярного поднятия в ткань (1–4) и на относительную вязкость ($\eta_{\text{отн}}$) растворов ПБМА (5, 6). Полимеры: 1, 4 – ПБМА ($[\eta] = 0.07$ дл/г) 2, 3 – 85%БМА–10%ВА–5%БА с $[\eta]$, равной, соответственно, 0.07 и 0.2 дл/г. Растворители: 4, 5 – изопропиловый спирт, 1–3, 6 – этилацетат

давления впитывания способен ориентироваться по потоку и, следовательно, быстрее и глубже проникать в капилляры твердого пористого тела. Кроме того, в плохом растворителе за счет структурообразования вязкость концентрированного полимерного раствора возрастает с увеличением концентрации быстрее, чем в хорошем. Об этом свидетельствуют данные рис. 2, кривые 5, 6.

Повышение вязкости раствора СПЛ при капиллярном поднятии его в образец ткани приводит, как следует из данных рис. 3, к неравномерному распределению СПЛ по высоте образца.

При концентрации пропитывающего раствора выше $C_{\text{кр1}}$ (для ПБМА в этилацетате $C_{\text{кр1}} = 30$ мас.%) полимер в большем количестве сосредотачивается в основном в том конце образца ткани, через который осуществляли его пропитку (рис. 3, кривая 1). Это связано с тем, что в

концентрированных растворах макроклабы образуют более крупные ассоциаты, которым становится труднее проникать в поры волокон ткани и, как видно из рис. 3 (кривая 3), адсорбироваться на них. Отрицательные значения величин адсорбции СПЛ на целлюлозных волокнах связаны, очевидно, с преимущественным поглощением растворителя. Наполненные хлопчатобумажной тканью сополимеры обладают достаточно высокой разрывной прочностью (рис. 4).

Так, например, для чистой ткани $\sigma_p = 158 \cdot 10^{-5}$ Па, для неармированного тройного СПЛ с $[\eta] = 0.2$ дл/г $\sigma_p = 16 \cdot 10^{-5}$ Па, для армированной через раствор композиции $\sigma_p > 200 \cdot 10^{-5}$ Па.

Известно [9], что среднее разрушающее напряжение для армированного полимера состоит из трех составляющих, связанных с разрушени-

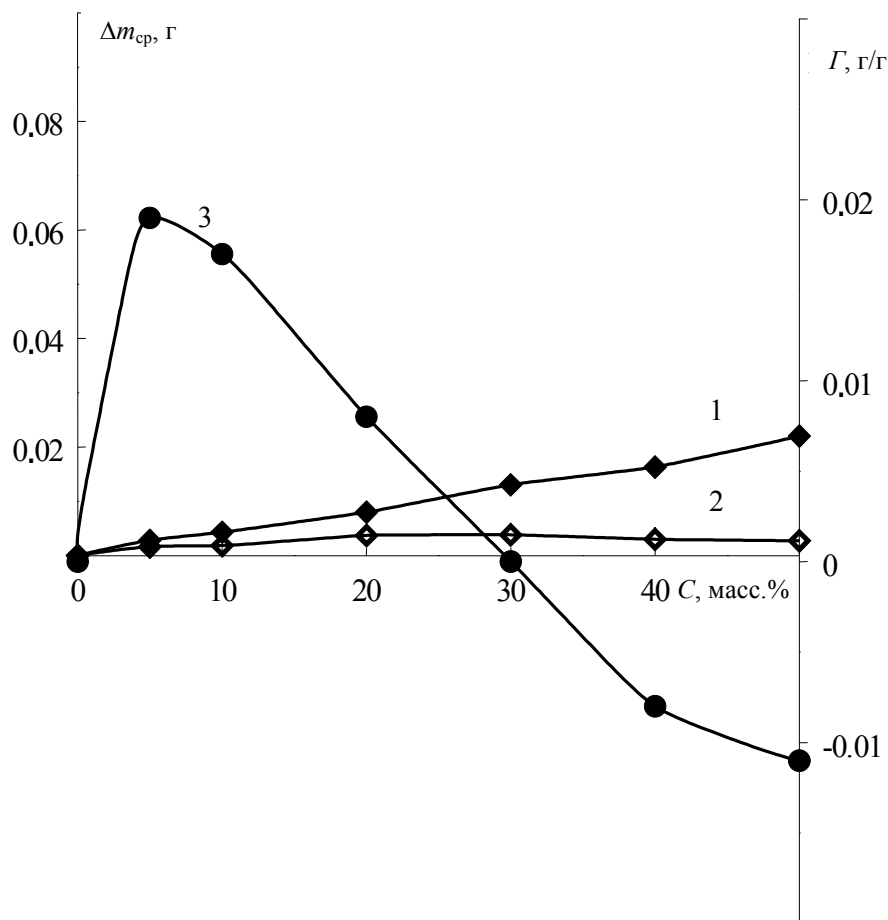


Рис. 3. Влияние концентрации растворов СПЛ состава 85%БМА–10%ВА–5%БА с $[\eta] = 0.07$ дл/г в этилацетате на: содержание СПЛ в образце ткани (1, 2) и на равновесную адсорбцию (Γ) СПЛ на волокнах ткани (3). Кривая 1 – для нижнего участка образца ткани, 2 – кривая для верхнего участка

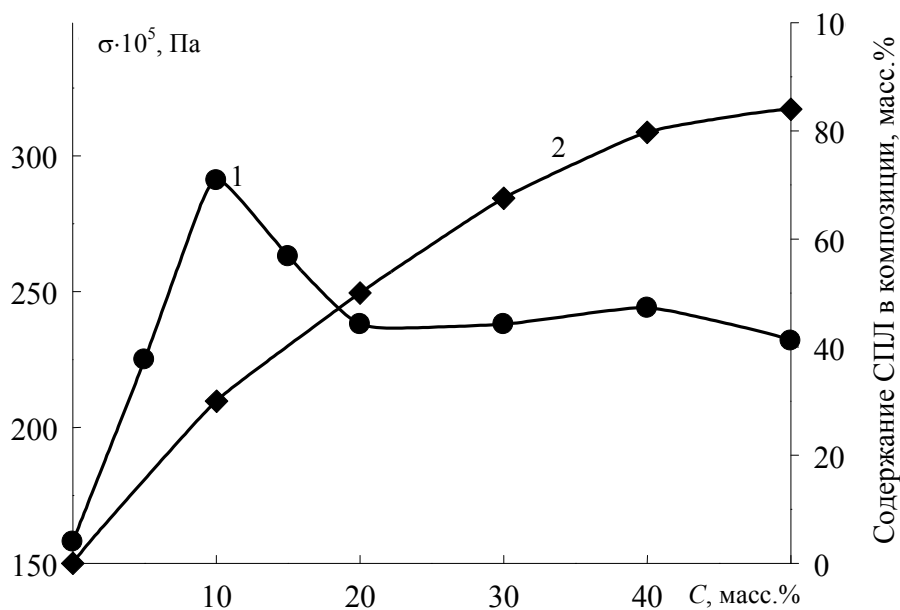


Рис. 4. Зависимость разрывной прочности (σ_p) композиций ткань–СПЛ (1) и содержания СПЛ в ткани (2) от концентрации пропитывающих растворов. Состав СПЛ, мол. %: 85БМА–10ВА–5БА с $[\eta] = 0.2$ дл/г. Продолжительность пропитки ткани раствором – 4 часа

ем арматуры, связующего и контактного слоя. Прочность неармированного полимера и ткани меньше по сравнению с прочностью армированной композиции. Отсюда вытекает, что эффект её усиления связан с образованием контактного слоя, под которым понимается адсорбционной слой и приповерхностные слои в той и другой фазе [10]. Ясно, что относительное количество этого контактного слоя будет определяться долей удельной поверхности ткани, смоченной раствором. Учитывая рыхлую пористую структуру ткани, укрепление её, очевидно, связано с проникновением макроклабков или их сегментов в поры целлюлозных волокон и в промежутки между нитями первой и второй крутки. Кроме того, для системы СПЛ – ткань (целлюлоза) не исключена возможность образования водородных связей между макромолекулами СПЛ и волокнами ткани, о чем свидетельствует высокое значение коэффициента усиления, которое составило 1.5.

С рыхлой капиллярной структурой ткани связана также вторая принципиальная особенность эффекта усиления – его экстремальная зависимость от концентрации раствора полимера. Очевидно, что правая ниспадающая часть этой зависимости (рис. 4, кривая 1) обусловлена структурированием концентрированных растворов и тем самым уменьшением их текучести и глубины проникновения в поры ткани. По всей вероятности макроклабки проникают в поры волокон нитей ткани и укрепляют их. Ассоциаты же сосредотачиваются в основном на поверхности нитей, проникая лишь в более крупные промежутки (поры) между ними. Однако когда ассоциатов в растворе становится больше, они заполняют не только пространство между нитями, но и ячейки ткани, образованные переплетением долевых и поперечных нитей. В результате этого образуется сплошная пленка СПЛ, армированная тканью. Прочность такой пленки, как следует из данных рис. 4, остается достаточно высокой и в изучаемом диапазоне (30–50%) не зависит от концентрации пропитывающего раствора СПЛ. Это можно объяснить, как следует из рис. 4, кривая 2, практически одинаковым содержанием полимера в композиции после пропитки ткани растворами СПЛ.

Учитывая вышеизложенное, можно заключить, что участок концентраций пропитывающих ткань растворов СПЛ, отвечающих $C_{кр1}$, является областью, в которой происходит квазиусловная инверсия фаз. При $C < C_{кр1}$ ткань является преимущественно дисперсионной средой, а полимер – дисперсной фазой, а при $C > C_{кр2}$ наоборот. При концентрации полимер-

ного раствора ниже $C_{кр1}$ идет пропитка и импрегнирование полимера в ткань, а при более высоких концентрациях получается полимерная пленка, армированная тканью. В первом случае при консервации и реставрации ткани раствор СПЛ можно использовать в качестве апретива (консолидата), а во втором – в качестве адгезива для дублирования художественных произведений на новую основу.

Главным требованием реставраторов к используемым консервантам является устойчивость полимеров и обработанных ими тканей к воздействию разных факторов окружающей среды во время хранения и экспозиции, а в экстремальных аварийных условиях – к воздействию повышенных температур.

Об устойчивости исследуемых композиций к температурному воздействию (теплостарению) судили по изменению их физико-механических свойств. При подъеме температуры от 100 до 170°C происходит увеличение прочности пленок СПЛ (рис. 5, кривая 1). Это связано, очевидно, с двумя факторами: с наличием «тепловой» энергии, достаточной для преодоления межмолекулярного взаимодействия, и микропустот (возникающих в пленке из-за удаления растворителя при сушке), куда осуществляется перемещение сегмента.

Постепенное увеличение прочности целлюлозы с повышением температуры (кривая 2) связано с испарением сорбированной и кристаллизационной влаги, причем выше 120°C начинаются процессы деструкции целлюлозы.

Повышение прочности армированных композиций (кривая 3) при увеличении температуры прогрева до 150°C происходит также за счет более глубокого проникновения полимера в волокна ткани и упрочнения полимерной пленки. Это согласуется с литературными данными [9]. По правилу Журкова прочность армированных композиций создается за счет прочности полимера, армирующего наполнителя и адгезионной прочности полимера и наполнителя.

При более высоких температурах прочность всех систем резко снижается вследствие прохождения, вероятнее всего, процессов деструкции полимеров, о чем свидетельствует изменение их цвета (полимеры желтеют). Однако, как видно, у композиций при воздействии на них температур 200 и 250°C сохраняются прочностные свойства, превышающие первоначальную прочность полимерного компонента и прочность ткани, подвергнутой воздействию таких же температур. Это дает возможность предположить, что в данных условиях происходит химическое взаимодействие полимера с целлюлозой

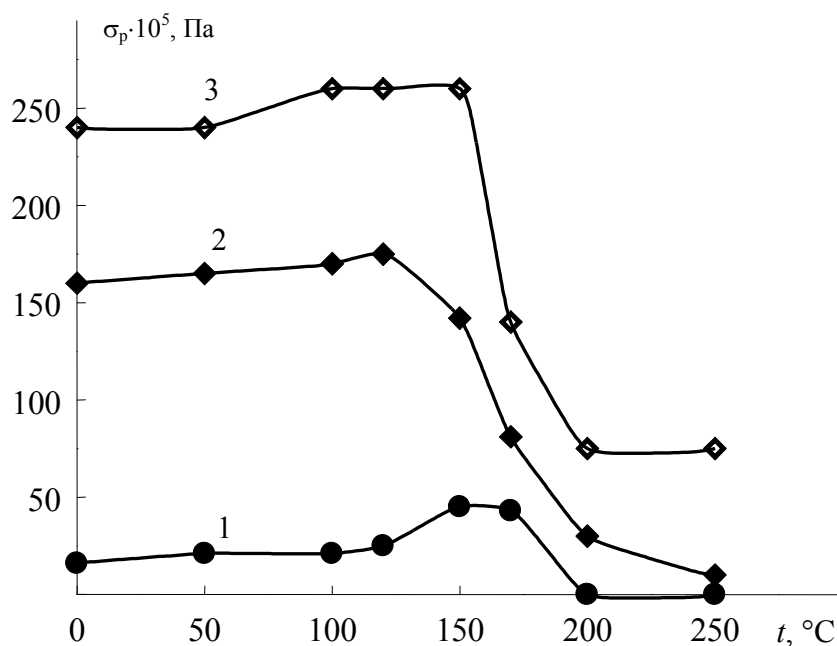


Рис. 5. Зависимость разрывной прочности пленки (σ_p) СПЛ (кривая 1), ткани (кривая 2) и композиции ткань–СПЛ (85%БМА–10%ВА–5%БА, $[\eta] = 0.20$ дл/г) (кривая 3) от температуры старения (t). Концентрация пропитывающего раствора 30 масс.%. Время старения 1 час

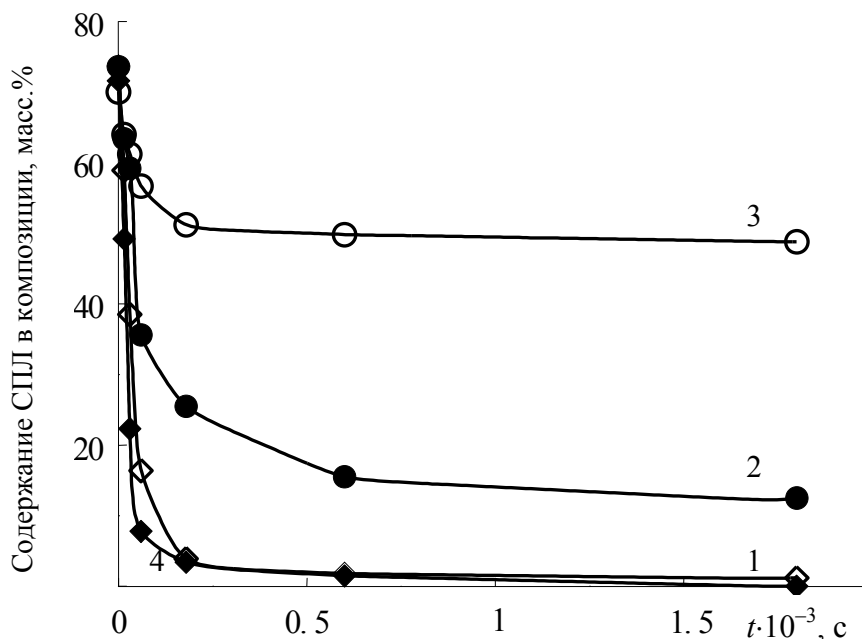


Рис. 6. Изменение содержания СПЛ в композиции ткань–СПЛ от времени пребывания композиции в этилацетате. Состав СПЛ, мол.%. 1, 2, 3 – 85БМА–10ВА–5БА с $[\eta] = 0.2$ дл/г, 4 – 85БМА–10ВА–5БА с $[\eta] = 0.07$ дл/г. Температура прогрева, °С: 1 – 100; 2 – 150; 3, 4 – 200. Время прогрева 3 часа

и образование химически связанной композиции. Данное предположение подтверждает факт неполного удаления полимера из ткани при экстрагировании его органическим растворителем (рис. 6, кривые 2, 3). Однако низкомолекулярный СПЛ, подвергнутый старению в тех же условиях, экстрагируется из ткани полностью (рис. 6, кривая 4).

Это связано с тем, что низкомолекулярный полимер более устойчив к воздействию высоких температур, чем высокомолекулярный [11]. Следует отметить, что независимо от состава любой из исследуемых СПЛ полностью вымывается из ткани растворителем после длительного нагрева при 100°C. Сохранение способности СПЛ экстрагироваться из тканевого образца растворителем

является важным условием обратимости консервации, позволяющим провести его реконсервацию.

Исследования показали, что изучаемые СПЛ при невысоких температурных воздействиях, что соответствует музейным условиям хранения, способны сохранять без изменений высокие физико-механические свойства экспонатов из ткани довольно длительное время и в случае необходимости могут быть без ущерба для экспонатов удалены из них органическим растворителем.

Выводы

1. На основе бутилметакрилата получены (мет)акриловые СПЛ невысокой молекулярной массы, которые можно использовать для консервации и реставрации экспонатов из ткани.

2. Выявлены условия получения армированных тканью пленок СПЛ. Показано, что при пропитке ткани растворами СПЛ с $C < C_{кр1}$ получают композицию, пропитанную и укрепленную сополимером в объеме, а при $C > C_{кр1}$ – пленку СПЛ, находящуюся на поверхности ткани – армированную ткань. И та и другая композиции обладают большей разрывной прочностью, чем каждый компонент в отдельности.

3. Установлено, что основополагающее влияние на факторы, определяющие пропитку и импрегнирование СПЛ в ткань, оказывает вязкость пропитывающего раствора полимера. Чем меньше вязкость раствора, тем быстрее и на большую высоту поднимается раствор СПЛ в образец ткани.

4. Показано также, что исследуемые СПЛ и их армированные тканью композиции устойчи-

вы к воздействию повышенных температур, значения которых не превышает 100–120°C. При воздействии более высоких температур происходит необратимое старение, сопровождающееся снижением физико-механических характеристик и невозможностью удаления СПЛ из композиции растворителем.

Список литературы

1. Емельянов Д.Н., Волкова Н.В. // Деп. № 665Д81. Черкассы, 1981. С. 20.
2. Емельянов Д.Н. // VI Грабаревские чтения: доклады сообщений. М.: Сканрус, 2005. С. 208–214.
3. Малкин А.Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 253 с.
4. Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Молодова А.А. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. Вып. 1. С. 148–151.
5. Воюцкий С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых систем водными дисперсиями полимеров. Л.: Химия, 1969. 336 с.
6. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. 464 с.
7. Yemelyanov D.N., Smetanina I.E., Vinogradov G.V. // Rheol. Acta. 1982. V. 221. P. 280–287.
8. Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Киселева Т.С. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. Вып. 1. С. 158–161.
9. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
10. Волкова Н.В. Дис. ... канд. хим. наук. Н. Новгород: ННГУ, 1999. 140 с.
11. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969. 320 с.

REGULARITIES OF PREPARATION AND THERMAL AGEING OF ACRYLIC COPOLYMERS REINFORCED WITH CELLULOSE FABRIC

A.A. Molodova, N.V. Volkova, D.N. Yemelyanov, O.I. Sakharova

Regularities of the preparation of acrylic copolymers reinforced with cellulose fabric have been explored. The viscosity of an impregnating polymer has been found to have a dominating impact on the impregnation and penetration of the copolymers into the fabric. The tested butyl methacrylate acrylic copolymers and their fabric-reinforced compositions are resistant to temperatures up to 120° C.

Keywords: acrylic copolymers, polybutyl methacrylate, cellulose fabric, strength, fabric reinforcement, wetting, thermal ageing.