

# Х И М И Я

УДК 691.175.2:691.620.17

## ПУТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ – ДОДЕЛОЧНЫХ МАСС НА ПОЛИАКРИЛАТНОЙ ОСНОВЕ ПРИ РЕСТАВРАЦИИ ПАМЯТНИКОВ ИЗ КАМНЯ

© 2009 г.

*Т.С. Киселёва, Н.В. Волкова, Д.Н. Емельянов, Н.Н. Баженова*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

yemelyanov@inbox.ru

*Поступила в редакцию 25.03.2009*

Выявлены основные возможности регулирования реологических и физико-механических свойств доделочных масс для памятников из камня, получаемых на основе растворов полиметакрилатов. Основным фактором, влияющим на реологические свойства жидких доделочных масс, является «качество» растворителя, так как оно способствует изменению конформации макроклубка полимерного связующего, а следовательно, и структурного состояния высоконаполненного раствора. Показано влияние «качества» растворителя на адсорбцию полимера к наполнителю и поверхности реставрируемого памятника, что позволяет регулировать адгезионную прочность клеевого шва.

*Ключевые слова:* доделочная масса, полибутилметакрилат, реологические свойства, адгезионная прочность, памятники из камня.

Соединение отделившихся частей и заполнение утрат памятников из камня осуществляется в практике реставрации с помощью доделочных масс [1]. Доделочные массы представляют собой высоконаполненные растворы полимеров. Массы должны легко наноситься на реставрируемую поверхность камня, смачивать её, сохранять форму и целостность поверхности при высыхании, иметь хорошее сцепление с материалом реставрируемого объекта [1]. Необходимые свойства доделочной массы складываются из совокупности свойств исходных материалов: природы как мелкодисперсного наполнителя, так и полимерного связующего, а также «качества» растворителя.

Цель работы – выявление возможностей регулирования свойств доделочных масс, находящихся как в исходном жидком, так и в сухом твёрдом состоянии.

Объектами исследования служили наполненные и ненаполненные растворы поли(мет)акрилатов с различным соотношением наполнителя и полимера.

Наполнителями являлись мелкодисперсные порошки мела (ГОСТ 12085-880), красной глины (химический состав глины, мас. %: SiO<sub>2</sub> – 72–82; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2–5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 8–13; MgO – 1.3–2.6;

CaO – 1.4–2.0; SO<sub>3</sub> – 0.2–0.6), портландцемента марки М-400 (ГОСТ 10178-85), гипса строительного марки Г-7А-1 (ГОСТ 125-79), а также смеси цемента с речным песком ( $r < 0.5$  мм), взятых в соотношении 90 мас. % песка : 10 мас. % цемента.

Жидкие доделочные массы получали путем тщательного перемешивания мелкодисперсных наполнителей с определённым количеством полимерного раствора. Содержание наполнителей в жидких доделочных массах составило 60% и 70% от объёма раствора полимера.

Твёрдые доделочные массы получали в полиэтиленовых цилиндрических формах высотой 20 мм и диаметром 40 мм с последующим испарением растворителя в условиях замедленной сушки образцов до их постоянной массы при комнатной температуре.

Коэффициент усадки высушенных образцов рассчитывали по формуле:

$$K_d = (D_f - D_{обр}) / D_f \times 100\%,$$

где  $D_f$  – диаметр формы,  $D_{обр}$  – диаметр образца.

В качестве поли(мет)акрилатов были использованы следующие полимеры: промышленный образец полибутилметакрилата (ПБМА) с молекулярной массой  $3.6 \cdot 10^5$  и характери-

ческой вязкостью в ацетоне  $[\eta] = 0.38$  дл/г; сополимеры БМК-5, содержащие 95 мас.% бутилметакрилата и 5 мас.% метакриловой кислоты, с характеристической вязкостью в ацетоне  $[\eta] = 1.37$  и  $0.07$  дл/г; сополимер БМК-1, содержащий 99 мас.% бутилметакрилата и 1 мас.% метакриловой кислоты, с характеристической вязкостью в ацетоне  $[\eta] = 0.07$  дл/г. Соплимеры БМК-5 и БМК-1 были получены методом радикальной полимеризации в среде изопропилового спирта при  $80^\circ\text{C}$  и при содержании инициатора (азодинитрила изомасляной кислоты) 0.5 и 2 мас.% соответственно.

В качестве растворителей для поли(мет)акрилатов использовали *о*-ксилол, ацетон, *н*-бутанол, изопропиловый спирт (ИПС), различающиеся растворяющей способностью по отношению к полимеру.

Вязкость ненаполненных растворов полимеров оценивали при  $23^\circ\text{C}$  с помощью вискозиметра Геплера. Вязкостно-тиксотропные характеристики высоконаполненных растворов измеряли с помощью ротационного вискозиметра Реотест-1.

Сорбцию полимеров мелкодисперсионными наполнителями определяли по изменению концентрации растворов полимеров до и после адсорбции [2].

Коэффициент тиксотропии рассчитывали по формуле:

$$K_m = \eta_1 / \eta_2,$$

где  $\eta_1$  – вязкость, измеренная при  $\tau_1 = 10$  Па,  $\eta_2$  – вязкость, измеренная при  $\tau_2 = 300$  Па.

Адгезионные свойства клеящих композиций к камню определяли при комнатной температуре методом сдвига под действием сжимающей нагрузки, используя аппарат для испытаний пластмасс на изгиб типа МР-1/АС-102/МЕТФЕМ. Адгезионную прочность склейки рассчитывали по формуле:

$$A_s = P/S,$$

где  $P$  – нагрузка, при которой происходит отрыв образцов камня, наложенных друг на друга под углом  $90^\circ$ ;  $S$  – площадь поверхности склейки ( $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>). Клеевую массу шпателем наносили на поверхность склеиваемых образцов мрамора. Излишек клеевой массы, выделяющийся под действием массы второго накладываемого мраморного образца, удалили. Далее образцы выдерживали в условиях естественной сушки при комнатной температуре до полного высыхания клеящего слоя.

Затекание жидких доделочных масс в места утрат памятника определяется реологическими свойствами масс, а именно их вязкостью и тиксотропностью. В связи с этим было проведено

исследование вязкостно-тиксотропных свойств растворов полимерного связующего и наполненных систем. Необходимо было установить, как изменяются реологические свойства систем в зависимости от строения и конформации цепи полимера, а также от количественного соотношения масс полимера и наполнителя. Известно [3], что конформация макроklubка изменяется в зависимости от «качества» растворителя: чем хуже «качество» растворителя, тем более сжат клубок. Так, установлено [4], что размер макроklubка полибутилметакрилата (ПБМА) уменьшается в ряду выбранных растворителей в следующем порядке: *о*-ксилол > ацетон > *н*-бутиловый спирт > изопропиловый спирт. Следовательно, в таком же порядке ухудшается «качество» растворителя по отношению к ПБМА.

Из данных рис. 1 видно, что ухудшение «качества» растворителя приводит к более интенсивному возрастанию вязкости полимерного раствора с ростом его концентрации. Это ярко проявляется после некоторого критического значения концентрации ( $C_{кр}$ ), а именно: при переходе раствора от разбавленного, т.е. вязконьютоновского, к структурно-вязкому реологическому состоянию [5].

При введении наполнителя структурированность раствора увеличивается. Это видно из данных рис. 2, (кривая 2). Для концентрированного раствора, как известно [4], характерно наличие флуктуационной сетки, которая в плохом растворителе возникает при меньшей концентрации и является более плотной, нежели в хорошем растворителе. На основании этого можно предположить, что в плохом для ПБМА растворителе тиксотропность наполненных систем будет выше, чем в хорошем. Об этом свидетельствуют данные рис. 3, из которого следует, что для наполненных глиной растворов ПБМА характерно наличие аномалии вязкости. Интенсивность снижения вязкости ( $\eta$ ) с ростом напряжения сдвига ( $\tau$ ) определяют, рассчитывая коэффициент тиксотропии. В *о*-ксилоле («хорошем» растворителе) коэффициент тиксотропии ( $K_T = 1.6$ ) меньше, нежели в ацетоне ( $K_T = 3.0$ ) – «плохом» растворителе.

Структура наполненного раствора определяется конформационным состоянием макромолекул полимера, на которое, в свою очередь, оказывает влияние «качество» растворителя. С другой стороны, один и тот же растворитель обладает различной растворяющей способностью по отношению к полимерам разного состава и строения макроцепи. Так, например, изопропиловый спирт является для сополимера БМК-5 более хорошим растворителем, чем для

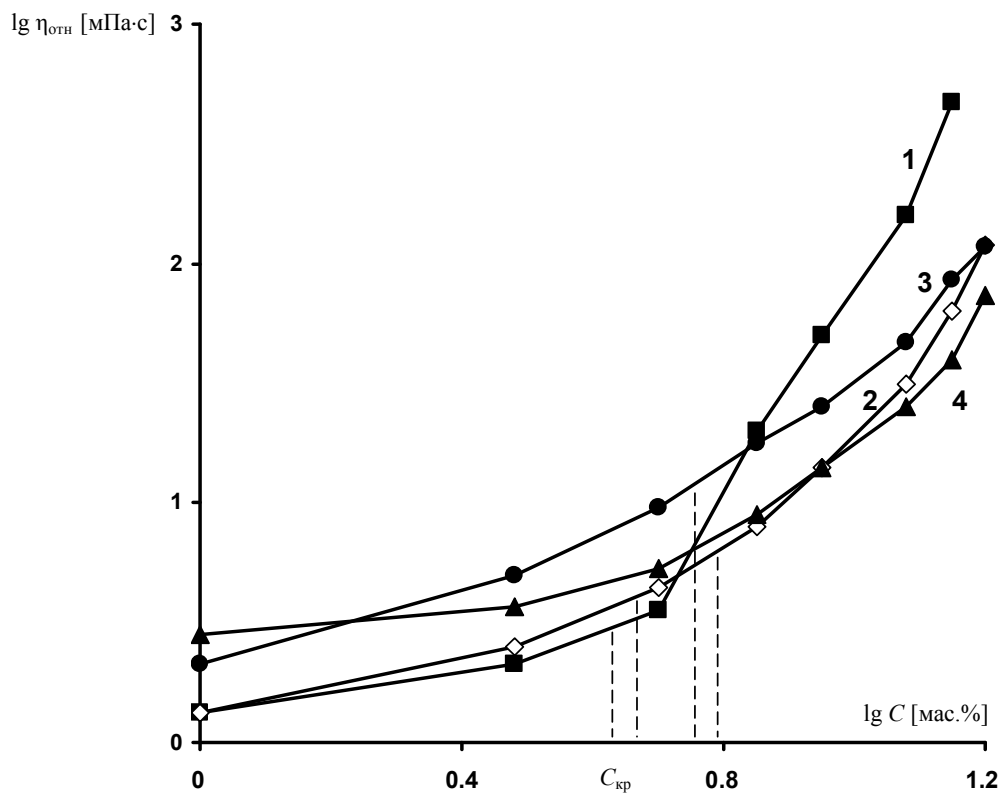


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости ( $\eta_{отн}$ ) растворов ПБМА от концентрации ( $C$ ) при 20°C. Растворители: 1 – ИПС; 2 – *n*-бутанол; 3 – ацетон; 4 – *o*-ксилол

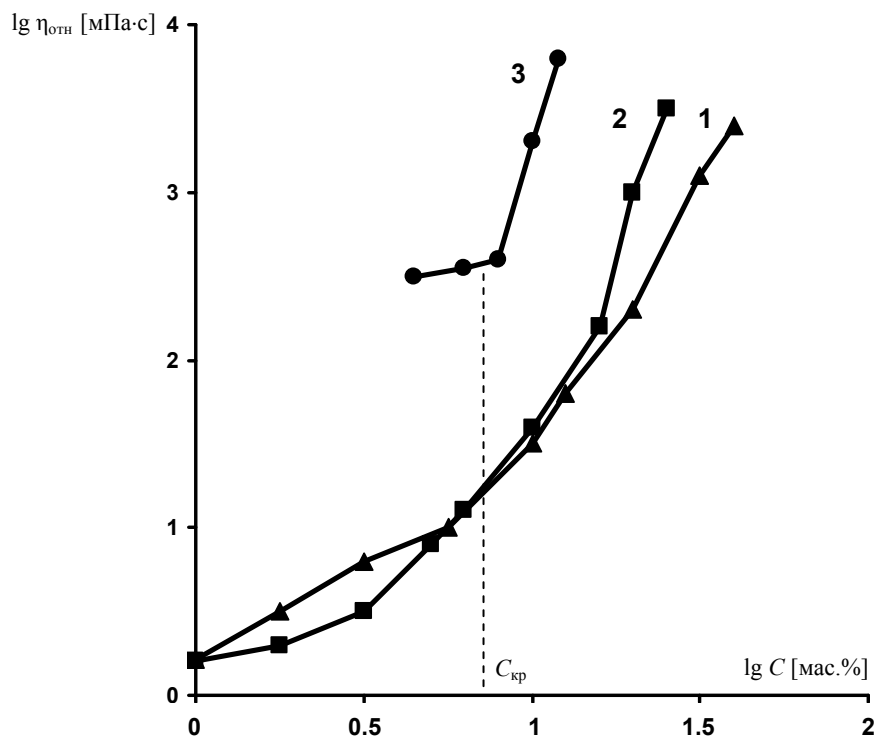


Рис. 2. Зависимость вязкости растворов ( $\eta$ ) полимеров в изопропиловом спирте от концентрации ( $C$ ) при 20°C. 1 – БМК-5; 2 – ПБМА; 3 – раствор ПБМА, наполненный 50 об.% глины

ПБМА. Это видно из сравнения их характеристических вязкостей  $[\eta]$ , измеренных в изопропиловом спирте. Так, если для БМК-5  $[\eta] = 0.17$  дл/г, то для ПБМА  $[\eta] = 0.15$  дл/г. Видимо наличие в сополимере БМК-5 звеньев метакриловой кислоты способствует более сильному взаимодействию с изопропиловым спиртом за счет образования дополнительных водородных связей между кислотной группой звена МАК и гидроксильной группой ИПС. В результате этого, как видно из данных рис. 2, в изопропиловом спирте структурообразование раствора ПБМА начинается при меньшем значении концентрации и происходит интенсивнее, чем для раствора БМК-5.

Как следует из данных рис. 2, значения концентраций, при которых происходит переход системы из одного структурно-реологического состояния в другое, как в наполненных, так и в ненаполненных растворах практически совпадают. Это говорит о том, что структура в наполненном растворе образуется между частичками наполнителя, вероятнее всего, через прослойки полимера, сорбированного на поверхности частиц наполнителя.

Поэтому важным является рассмотрение сорбционного взаимодействия наполнителей с растворами полимеров. При оценке взаимодействия компонентов наполненных растворов необходимо учитывать способность частиц наполнителя сорбировать как растворитель, так и полимер. Способность полимеров сорбироваться на поверхности наполнителей зависит от многих факторов: характера поверхности и пористости адсорбента, его химической природы и химического состава, молекулярной массы и концентрации полимера в растворе, природы растворителя [6].

Нами исследована сорбция ПБМА на мелкодисперсном наполнителе цемента из растворов с различным «качеством» растворителя. Из данных рис. 4 видно, что для всей области изученных концентраций положительная сорбция ПБМА наблюдалась только из растворов в *o*-ксилоле – «хорошем» для ПБМА растворителе, который к тому же является менее полярным, чем ПБМА (табл. 1).

Из растворов ПБМА в ацетоне, бутаноле и изопропиловом спирте наблюдалась отрицательная сорбция, т.е. на поверхности и в порах наполнителя в большей степени сорбировался растворитель, нежели полимер. Причем чем полярнее был растворитель (табл. 1) [7, 8], тем в большей степени он сорбировался на поверхности частиц гидрофильного, т.е. полярного цемента [9].

С увеличением концентрации раствора ПБМА в неполярном растворителе *o*-ксилоле сорбция полимера цементом возрастает. Очевидно, в «хорошем» растворителе даже в концентрированных растворах макроклабукки сохраняют подвижность, что позволяет их сегментам проникать в поры цемента, тем более что *o*-ксилол не препятствует их взаимодействию с наполнителем. То есть при выборе полимерного связующего и растворителя для доделочной массы необходимо учитывать ещё один параметр – полярность компонентов. Если поверхность наполнителя является полярной, что характерно для большинства реставрируемых каменных объектов, то для увеличения сорбции полимера на поверхности и в порах камня необходимо использовать растворитель, который будет менее полярным, чем полимер.

Сорбция во многом определяет адгезию полимеров и полимерных композиций к твёрдой поверхности. Сорбция полимеров на поверхности твёрдого тела определяет структуру граничного слоя, упаковку макромолекул в граничных слоях, а отсюда — молекулярную подвижность цепей и их релаксационные свойства [2].

С учётом этого исследована адгезия к камню (мрамору) клеевых композиций на основе полиметакрилатов. Известно [10], что прочность склеивания зависит также от напряжений, возникающих вследствие усадки адгезива при высыхании наполненного раствора полимера. Если в качестве адгезивов использовать высоконаполненные полимерные композиции, то фактор усадки, как следует из данных табл. 2, можно свести к минимуму. Чем выше содержание наполнителя (№ 4 и № 5; № 6 и № 7; № 9 и № 10), тем меньше коэффициент усадки ( $K_d$ ).

Если сравнивать образцы, содержащие равное количество наполнителя, то гипсовые образцы (№ 9) подвергаются большей усадке, чем цементно-песчаные (ЦПС) (№ 6) и тем более чем цементные (№ 4) и меловые (№ 1). «Качество» растворителя практически не оказывает влияния на усадку меловых композиций (№№ 1–3). Из рассмотренных композиций в качестве адгезивов для склеивания мрамора были выбраны композиции, дающие наименьшую усадку. Наполнителем служил мел, поскольку он ближе всего по химическому составу к составу субстрата (мрамору). Содержание мела в растворе жидкой композиции составляло 60 об.%. Результаты исследования адгезионных свойств наполненных мелом растворов полиметакрилатов к мраморным образцам при их склеивании приведены в табл. 3.

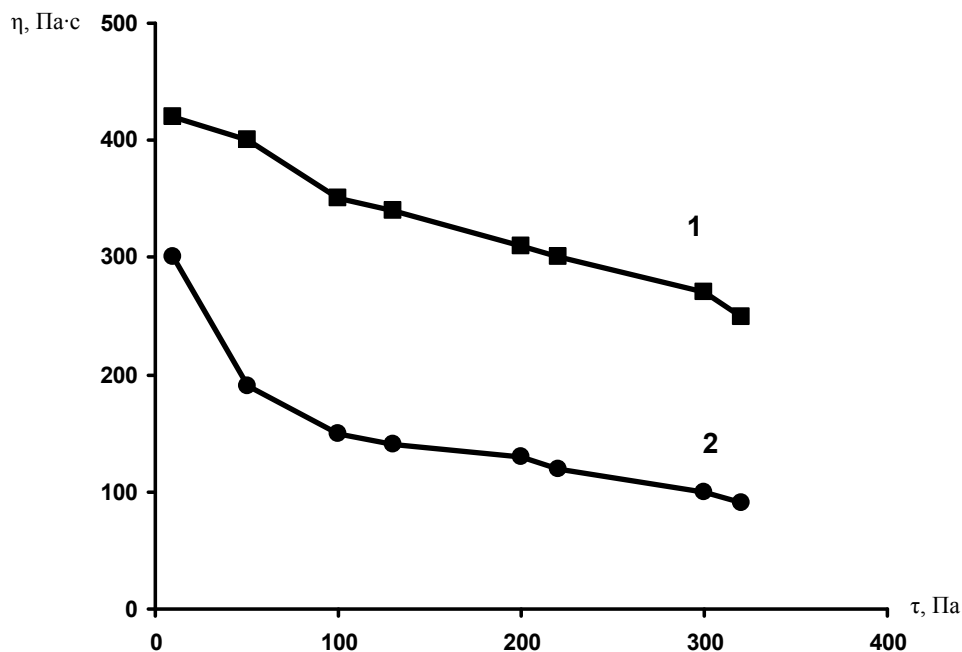


Рис. 3. Зависимость вязкости ( $\eta$ ) от напряжения сдвига ( $\tau$ ) 12%-ных растворов ПБМА, наполненных 60 об.% глины, в растворителях: 1 – *o*-ксилол; 2 – ацетон

Таблица 1

Значения дипольного момента ( $\mu$ ) исследуемых веществ [7, 8]

Название вещества	ПБМА	<i>o</i> -Ксилол	Ацетон	<i>n</i> -Бутанол	ИПС	Мел ( $\text{CaCO}_3$ )
$\mu$ , Д	0.74-0.77*	0.55	2.95	1.66	1.58	1.80

\* Среднеквадратичное значение.

Таблица 2

Коэффициент усадки ( $K_d$ ) высоконаполненных композиций на основе сополимера БМК-5

№№	Состав жидкой доделочной массы					$K_d$ , %
	Сополимер ([ $\eta$ ] в ацетоне, дл/г)	Наполнитель	Об.% наполнителя	Растворитель	Мас.% полимера в растворе	
1	БМК-5 (0.07)	Мел	60	Ацетон	10	1.9
2		Мел	60	ИПС	10	1.9
3		Мел	60	<i>o</i> -Ксилол	10	1.9
4	БМК-5 (1.54)	Цемент	60	Ацетон	10	1.9
5		Цемент	70	Ацетон	10	0.6
6		ЦПС	60	Ацетон	10	4.0
7		ЦПС	70	Ацетон	10	2.4
8		ЦПС	60	Вода	0	5.9
9		Гипс	60	Ацетон	10	6.9
10		Гипс	70	Ацетон	10	3.3

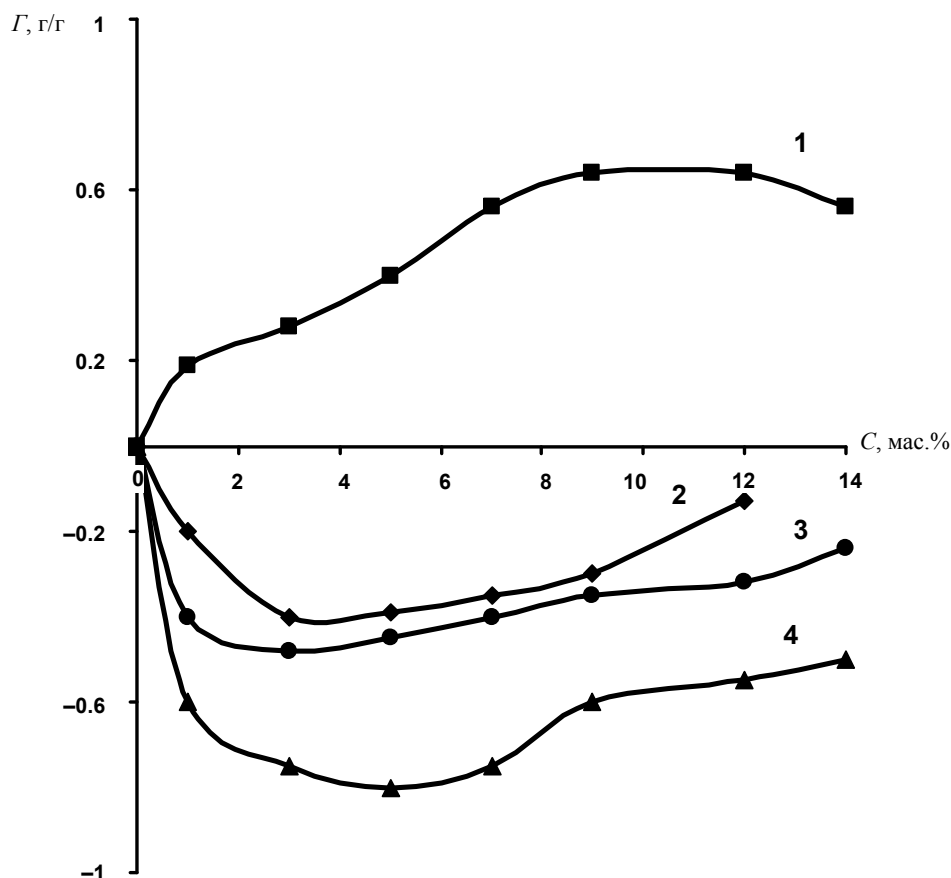


Рис. 4. Зависимость равновесной адсорбции ( $\Gamma$ ) ПБМА на цементе от концентрации ( $C$ ) растворов. Растворители: 1 – *o*-ксилол; 2 – ИПС; 3 – ацетон; 4 – *n*-бутанол

Таблица 3

**Адгезионная прочность ( $A_c$ ) клеевого шва (наполненных мелом (60 об.%) полиметакриловых композиций) при срыве его методом сдвига с поверхности мрамора (монолита)**

Растворитель	Содержание (со)полимера в растворе, мас. %	$A_c \cdot 10^{-4}, \text{Н/м}^2$			
		(Со)полимеры и их $[\eta]$ в ацетоне, дл/г			
		ПБМА $[\eta] = 1.28$	БМК-1 $[\eta] = 0.07$	БМК-5 $[\eta] = 0.07$ $[\eta] = 1.37$	
Ацетон	10	30	24	40	20
	20	48	34	63	24
	30	75	40	90	42
<i>o</i> -Ксилол	20	–	–	–	113
ИПС	20	–	–	–	10

Анализ данных табл. 3 позволяет выделить факторы, оказывающие влияние на адгезионную прочность.

1. Результаты опытов с растворами полимеров в ацетоне свидетельствуют, что увеличение содержания полимера в наполненной композиции приводит к росту адгезионной прочности на сдвиг. Причиной данного явления служит

увеличение контактов полимера–адгезива с поверхностью субстрата – мрамора.

2. Чем меньше молекулярная масса полимера в композиции–адгезиве (сравниваются композиции, содержащие сополимеры БМК-5 с  $[\eta] = 0.07$  дл/г и БМК-5 с  $[\eta] = 1.37$  дл/г), тем выше адгезионная прочность при сдвиге. Очевидно, чем меньше молекулярная масса поли-

мера, тем легче и глубже проникают макромолекулы в поры монолита – мрамора, усиливая взаимодействие адгезива с поверхностью субстрата. Тем самым происходит укрепление поверхностного слоя мрамора и упрочняется приповерхностный адгезионный слой композита.

3. Рассматривая композиции, содержащие одинаковое соотношение наполнителя и сополимеров одной молекулярной массы, но разного состава (сравниваются композиции, содержащие сополимеры БМК-1 и БМК-5 с  $[\eta] = 0.07$  дл/г), можно заметить, что чем больше содержится в сополимере звеньев метакриловой кислоты, тем выше адгезия композиций к мрамору. Основным веществом мрамора является карбонат кальция, который может химически взаимодействовать с кислотными звеньями сополимера. И чем большее число связей возникает на единице поверхности раздела адгезив – субстрат, тем выше адгезионная прочность на границе памятника с доделочной массой.

4. Сравнение результатов опытов с БМК-5 показывает, что адгезионная прочность композиций, полученных из разных по «качеству» растворителей, уменьшается при переходе от *o*-ксилола к ацетону и к изопропиловому спирту. Измерения характеристических вязкостей растворов сополимера в этих растворителях показали, что если в изопропиловом спирте  $[\eta] = 0.17$  дл/г, то в *o*-ксилоле она равна 0.31 дл/г, а в ацетоне – 0.48 дл/г. Это значит, что изопропиловый спирт для БМК-5 является по «качеству» более плохим растворителем, чем *o*-ксилол и ацетон. «Качество» растворителя, как было показано выше, влияет на структурное состояние полимера в композиции, а также способность полимера сорбироваться на поверхности адсорбента, в данном случае мрамора. Следовательно, в 20%-ном растворе изопропилового спирта полимер БМК-5 находится в виде более плотной флуктуационной сетки, чем в *o*-ксилоле и ацетоне. Чем плотнее сетка, тем меньшей подвижностью обладают сегменты макромолекул полимера, тем труднее им взаимодействовать с поверхностью твёрдого тела. Это сопровождается, как видно из табл. 3, снижением адгезионной прочности адгезива к субстрату.

5. Сопоставление данных, полученных для БМК-5 в *o*-ксилоле и изопропиловом спирте, свидетельствует о том, что на адгезионную прочность композиций к поверхности мрамора будет оказывать влияние полярность компонен-

тов. Согласно правилу уравнивания полярностей фаз Ребиндера [6], на поверхности полярного субстрата – мрамора – и частиц наполнителя мела в большей степени будут сорбироваться полярные растворители – ИПС и ацетон, нежели полимер. Из растворов в малополярном *o*-ксилоле в большей степени будет адсорбироваться более полярный полимер. Поэтому адгезия доделочной массы из *o*-ксилола значительно выше, чем из полярных растворителей.

Таким образом, в заключение можно сказать, что основным фактором, влияющим на регулирование свойств доделочных масс, является выбор растворителя, так как он способствует изменению конформации макроklubка полимерного связующего, а следовательно, и структурного состояния высоконаполненного раствора. Растворитель, оказывая влияние на сорбцию полимера поверхностью реставрируемого памятника, влияет также и на адгезионную прочность клеевого шва. Для создания более прочного адгезионного соединения доделочной массы с памятником необходимо также учитывать способность полимера-связующего образовывать с материалом памятника химические или какие-либо иные связи.

#### Список литературы

1. Антонян А.С. Консервация и реставрация каменной скульптуры. Методические рекомендации. М.: Изд. ВХРНЦ им акад. И.Э. Грабаря, 1985. 67 с.
2. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 195 с.
3. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. М.: Академия, 2003. 368 с.
4. Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Киселёва Т.С., Ананичева Ю.М. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. Вып. 1. С. 128–131.
5. Емельянов Д.Н., Сметанина И.Е. // Высокомолек. соед. 1979. Т. 21. № 11. С. 824–825.
6. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 231 с.
7. Куриленко О.Д. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974. 991 с.
8. Осипов О.А., Минкин А.Д., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971. 502 с.
9. Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. М.: Химия, 1982. 344 с.
10. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969. 320 с.

**METHODS TO CONTROL PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES  
OF FILLED COMPOSITIONS (POLYACRYLATE-BASED FILLERS)  
IN RESTORATION OF STONE MONUMENTS**

*T.S. Kiseleva, N.V. Volkova, D.N. Yemelyanov, N.N. Bazhenova*

Main opportunities have been revealed to control rheological and physico-mechanical properties of fillers for restoration of stone monuments prepared on the base of polymethacrylate solutions. The principal factor having an impact on rheological properties of liquid fillers is the solvent «quality» since it promotes the change in conformation of a polymer binder macrocoil and, hence, the structure of a high-filled solution. It has been shown how solvent «quality» affects the adsorption of the polymer onto the filling compound and the surface of the monument being restored and how this permits to control the adhesion strength of the glue line.

*Keywords:* filler, polybutyl methacrylate, rheological properties, adhesion strength, stone monuments.