

ОСОБЕННОСТИ ПРОПИТКИ ПОРИСТЫХ ОБРАЗЦОВ СМЕСЬЮ МОНОМЕР-РАСТВОРИТЕЛЬ

Ключевые слова: влагоемкость, вязкость, конверсия, капиллярно-пористый образец, полимеризация, пропитка, сорбция раствора.

Аннотация. Проведены исследования пропитки пористых глиняных и цементно-песчаных образцов бутилметакрилатом и смесью бутилметакрилата с различными растворителями. Выявлены особенности распределения полимера в порах образцов после проведения полимеризации растворов.

Растворы полимеров широко используются для пропитки пористых тел (в строительстве, лакокрасочной промышленности). Специфичной областью применения полимерных растворов является реставрация и консервация произведений искусства, в частности закрепления живописи на лессовой штукатурке. На реологичность, в первую очередь, вязкостные свойства растворов полимеров влияют многие факторы: концентрация раствора, химическая природа полимера и растворителя, строение, молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимера, температура [2, с. 20]. Наиболее широкое применение в практике реставрации произведений искусства нашли акриловые полимеры, и в частности, полибутилметакрилат (ПБМА).

Большинство реставрируемых объектов являются пористыми телами. Пористые тела – это твердые тела, внутри которых имеются поры, обуславливающие наличие внутренней межфазной поверхности. Пористые тела относятся к дисперсным системам с твердой дисперсионной средой и газообразной или жидкой дисперсной фазой. Большинство пористых тел можно представить как более или менее жесткие пространственные структуры-сетки или каркасы [3, с. 55].

Цементно-песчаные и глиняные образцы можно отнести к капиллярно-пористым. Стенки их капилляров эластичны и при поглощении жидкости набухают. К числу этих тел принадлежит большинство материалов, подвергающихся сушке и применяемых в строительной технике (торф, древесина, ткани, картон, уголь, зерно, глина, почва). Коллоидные тела (эластичные гели) поглощают наиболее близкие по

полярности жидкости. При этом они увеличивают свои размеры – набухают. Капиллярно-пористые тела впитывают любую смачивающую жидкость независимо от ее химического состава [4, с. 269].

Цель исследования являлось изучение процессов пропитки и укрепления глиняных и цементно-песчаных образцов методом полимеризации бутилметакрилата (БМА) в порах этих образцов. Объектами исследования являлись БМА и его растворы в изопропиловом спирте (ИПС), ацетоне, о-ксилоле. Глиняные и цементно-песчаные образцы (ЦПО) размером 10x10x100 мм получали формованием. ЦПО с содержанием песка 0 и 90 % по массе высушивали при комнатной температуре. Глиняные образцы сушили при температуре 105 °С до постоянной массы. Пористость и размер пор в глиняных образцах увеличивали введением на 150 г. глины 3 г. соды. Размер пор образцов рассчитывали по уравнению Уошбурна, пропитывая образцы изопропиловым спиртом:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2r\sigma \cos\theta}{8\eta h}, \quad (1)$$

где h – высота поднятия жидкости;

t – время;

σ – поверхностное натяжение жидкости;

θ – краевой угол натекания, образуемой жидкостью со стенкой капилляра;

r – радиус капилляра;

η – вязкость жидкости.

Для образцов глины с мелкими порами ($\Gamma_{\text{мп}}$) размер пор составил $r_{\text{ср}} = 2 \cdot 10^4$ нм, а для образцов глины с крупными порами ($\Gamma_{\text{кп}}$) $r_{\text{ср}} = 3,5 \cdot 10^3$ нм. Размер пор ЦПО из чистого цемента (ЦПО-0) $r_{\text{ср}} = 0,14$ нм, для ЦПО с содержанием 90 % м.ч. речного песка (ЦПО-90) $r_{\text{ср}} = 1,4$ нм.

Пропитку глиняных и цементно-песчаных образцов мономером с инициатором, смесью мономера с растворителем и инициатором проводили при комнатной температуре в закрытых емкостях, контролируя вес образцов. Для этого образцы подвешивали на тонкой проволоке и опускали в жидкость на высоту 2 см. Затем пропитанные образцы заворачивали в фольгу и полиэтилен, чтобы избежать испарения из них как мономера, так и растворителей, и помещали в термощкаф для прохождения реакции полимеризации. Полимеризацию проводили при 45 °С в теченит 120 часов.

После проведения полимеризации твердые образцы высушивали при комнатной температуре до постоянной массы и затем рассчитывали конечный процент превращения мономера в полимер по формуле:

(2)

где $P_{з.с.}$ – масса запolyмеризованных сухих образцов, г; P_0 – масса сухих образцов, г; $P_{н.м.}$ – масса насыщенных мономером образцов, г.

Кроме того, для определения где и как расположен в образце образовавшийся полимер, глиняные и цементно-песчаные образцы распиливали на пластины высотой 2 см, после этого помещали полученные пластины в дистиллированную воду на 1/3 их высоты до полного насыщения и рассчитывали влагоёмкость пластины по формуле:

$$W = \frac{A - B}{B} \cdot 100 \%,$$

(3)

где A – вес пластины после насыщения водой, г,

B – вес пластины до насыщения водой, г.

С помощью рефрактометра ИРФ-22 определяли показатель преломления оставшихся после проведения пропитки растворов мономера в различных растворителях. По калибровочным кривым определяли, в каком соотношении компоненты из смеси мономера-растворитель впитались в глиняные и цементно-песчаные образцы. Изучены сорбции образцов в растворах с разным соотношением мономера-растворитель.

Вязкость смесей БМА со спиртами растёт, а с о-ксилолом снижается с увеличением в них доли растворителя. На скорость поднятия этих смесей в образцы глины и ЦПО содержание растворителей практически мало влияет: их скорости близки. Так, например, для БМА скорость его поднятия в образец глины с мелкими порами равна 0,13 см/мин, для ИПС – 0,96, а для их смесей 0,14; 0,13 и 0,12 см/мин при содержании ИПС – 0,3; 0,5 и 0,7 объёмных частей. И лишь для образцов ЦПО-90 с большим размером пор с увеличением содержания растворителя в смеси с БМА, как спиртов, так и о-ксилола, наблюдается увеличение скорости поднятия этих смесей в образец. Эта зависимость имеет максимум при содержании ИПС – 0,7 об.ч; бутилового спирта – 0,3 об.ч.; а о-ксилола – 0,5 об.ч.

При полимеризации мономера в присутствии растворителя важно знать, какой из этих двух компонентов смеси и в каком количестве проникает и сорбируется в порах твердого образца. В таблице № 1 представлены соотношения компонентов смеси БМА-растворитель до и после их сорбции в глиняные и цементные образцы.

Анализ данных таблицы показывает, что растворно-мономерная смесь, которая сорбируется в порах исследуемых образцов, обогащена по сравнению с исходным пропитывающим раствором изопропиловым спиртом и тем сильнее, чем больше растворителя содержится в смеси. В случае, когда в смеси с БМА вторым компонентом является бутиловый спирт, смесь, сорбируемая в порах образцов, наоборот, обогащена мономером при малом содержании в исходной смеси растворителя и аддитивна при содержании бутанола более половины. Причем такой характер зависимости свойствен для всех образцов, независимо от их размера пор и состава образца. Если растворителем является о-ксилол, то при малом его содержании в исходной смеси наблюдается обогащение сорбируемой растворно-мономерной смеси мономером. Это происходит на всех образцах. При содержании о-ксилола в исходной смеси от 3 об.ч. и более на образцах с мелкими порами сорбируется смесь, обогащенная растворителем, а на образцах с крупными порами – БМА.

Таблица 1 – Сорбция растворов БМА в различных растворителях твердыми образцами из глины, цемента и ЦПО

Соотношение мономер:растворитель, об.ч.				
В растворе до сорбции	В образцах			
	$\Gamma_{мп}$	$\Gamma_{кп}$	ЦПО-0	ЦПО-90
БМА : ИПС				
0,9:0,1	0,9:0,1	0,9:0,1	0,93:0,07	0,9:0,1
0,7:0,3	0,68:0,32	0,7:0,3	0,68:0,32	0,65:0,35
0,5:0,5	0,48:0,52	0,48:0,52	0,48:0,52	0,42:0,58
0,3:0,7	0,25:0,75	0,22:0,78	0,3:0,7	0,31:0,69
0,1:0,9	0,03:0,97	0,03:0,97	0,08:0,92	0,02:0,98
БМА : бутанол				
0,9:0,1	0,95:0,05	0,9:0,1	0,95:0,05	0,95:0,05
0,7:0,3	0,8:0,2	0,8:0,2	0,8:0,2	0,8:0,2
0,5:0,5	0,5:0,5	0,5:0,5	0,58:0,42	0,54:0,46
0,3:0,7	0,3:0,7	0,4:0,6	0,3:0,7	0,78:0,22
0,1:0,9	0,1:0,9	0,1:0,9	0,1:0,9	0,1:0,9
БМА : о-ксилол				
0,9:0,1	0,94:0,06	0,9:0,1	0,9:0,1	0,92:0,08
0,7:0,3	0,65:0,36	0,66:0,34	0,68:0,32	0,68:0,32
0,5:0,5	0,46:0,54	0,49:0,51	0,47:0,53	0,5:0,5
0,3:0,7	0,28:0,72	0,3:0,7	0,21:0,79	0,33:0,67
0,1:0,9	0,01:0,99	0,11:0,89	0,03:0,97	0,13:0,87

На преимущественную сорбцию того или иного жидкого компонента из их смеси в порах твердого тела будет влиять, очевидно, вязкость этого компонента и его полярность (μ – дипольный момент). Для изучаемых жидкостей эти параметры приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Вязкость (η) и дипольный момент (μ) мономера и растворителей [1, с. 748]

Название вещества	η , мПа*с	μ , Д [1, с. 748]
БМА	0,96	0,74-0,77*
ИПС	1,97	1,58
бутанол	2,61	1,66
о-ксилол	0,86	0,55

Несмотря на различие вязкостей БМА и ИПС, последний является более полярным веществом, поэтому он лучше сорбируется на поверхности пор образцов. Бутиловый спирт хуже, чем БМА, сорбируется в образцах, вероятнее всего, из-за более высокой вязкости. В случае, когда и вязкость, и дипольные моменты отличаются незначительно, например, у БМА и о-ксилола, то состав сорбированной смеси обогащен менее вязким растворителем – о-ксилолом, а для образцом с крупными порами (ЦПО-90) – близок к исходному.

В таблице 3 приведены значения конечной глубины превращения мономера в полимер, полученного полимеризацией в порах ЦПО и глиняных образцов как без, так и в присутствии растворителей и разного состава инициатора.

Таблица 3 – Влияние растворителей на конечную глубину конверсии БМА в пБМА

Растворитель	ЦПО-90		ЦПО-0		Гкп		Гмп	
	Содержание инициатора, %							
	1	2	1	2	1	2	1	2
-	11,1	19	7,5	16,9	6,9	67	5,8	43,3
ИПС	9,7	12,8	6,6	10,8	5,6	6,5	4,1	5,4
Бутанол	6,4	9,5	5,4	8,9	3,7	4,2	2,2	3,3
О-ксилол	5,5	7,6	3,4	5,6	2,5	3,3	1,7	2,4

Содержание растворителей – 0,5 об.ч. на единицу объема рас-

* для БМА приведен среднеквадратичный дипольный момент макромолекул пБМА (μ^2/pm)^{1/2}

творно-мономерной смеси. Инициатор – меладокс.

Из таблицы видно, что больше всего полимера в отсутствие в реакционной смеси растворителя образуется в глиняных образцах. Причем увеличение концентрации инициатора в 2 раза увеличивает конечное значение глубины конверсии в глиняных образцах на порядок, в то время как в ЦПО лишь ~ 1,5–2 раза. Наличие в системе растворителей снижает значение конечной глубины превращения БМА в полимер. Это особенно заметно на глиняных образцах. Меньше всего образуется полимера в образцах любого состава в присутствии оксилола, а больше всего – в присутствии изопропилового спирта, который является плохим растворителем для ПБМА.

Была изучена равномерность распределения ПБМА в ЦПО в зависимости от содержания в реакционной смеси БМА и растворителей. Присутствие полимера в образцах снижает их влагоемкость, что свидетельствует о частичном закрытии полимером их пор. Близкое значение влагоемкости образцов, укрепленных в процессе полимеризации, и неукрепленного образца свидетельствует о том, что полимер образовался, по всей вероятности, только в поверхностных порах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горжевский И. П., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка. 1973. 748 с.
2. Емельянов Д. Н., Волкова Н. В. Критерии и методы применения синтетических полимеров для реставрации и консервации произведений искусств. Деп. №-665 ХП281. 20 с.
3. Лешинский М. Ю. Испытание бетона. М.: Стройиздат. 1980. 255 с.
4. Лыков А. В. Явление переноса в капиллярно-пористых телах. М.: Гос. издат. технико-теоретической литературы. 1954. 269 с.

FEATURES IMPREGNATION OF POROUS SAMPLES OF THE MIXTURE OF MONOMER-SOLVENT

Keywords: *polymerization, impregnation, conversion, moisture content, capillary-porous sample.*

Annotation. *The analysis impregnation of porous clay and cement-sand samples butylmethacrylate and butylmethacrylate mixture of different solvents is lead. The features of the distribution of the polymer in the pores of the samples after polymerization solutions are certain.*

РУКАВИШНИКОВА ВАЛЕНТИНА НИКОЛАЕВНА – преподаватель кафедры основ сельского хозяйства, химии и экологии, Нижегородский государственный инженерно-экономический институт, Россия, Княгинино, (Valulya-M@rambler.ru).

RUKAVIHSNIKOVA VALENTINA NIKOLAEVNA the teacher of the chair of the bases of agriculture, chemistry and ecology, Nizhny Novgorod state engineering-economic institute, Russia, Knyaginino, (Valulya-M@rambler.ru).
