

УДК 66.01

Ю. М. Данченко, к.т.н., доцент, зав. каф. (ORCID 0000-0003-3865-2496)

О. В. Струмскас, студентка (ORCID 0000-0003-1532-8677)

Т. М. Обіженко, к.т.н., доцент, доц. каф. (ORCID 0000-0002-1409-7515)

Т. І. Уманська, к.х.н., доцент, доц. каф. (ORCID 0000-0002-2582-8416)

Харківський національний університет будівництва та архітектури, Харків, Україна

ЕПОКСИДНІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ З ПІДВИЩЕНОЮ СТІЙКІСТЮ ДО ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ДЛЯ РЕСТАВРАЦІЇ НАТУРАЛЬНОГО КАМЕНЮ

У статті обґрунтовано використання дисперсних неорганічних наповнювачів для створення реставраційних матеріалів на основі епоксидних олігомерів та аміних твердників. Показано, що для розробки епоксидних матеріалів, які можуть імітувати зовнішній вигляд виробів та елементів архітектурних конструкцій з натурального каменю: граніту, мармуру і піщанику – можливе використання кварцових (пісок Нововодолазького родовища і маршаліт), глинистих (діабазовий порошок і каолін Глуховецького родовища) та оксидних (рутил і червоний шлам) дисперсних наповнювачів. Для виготовлення реставраційних епоксидних полімерних композиційних матеріалів використовувався епоксидіановий олігомер марки ЕД-20. Для твердіння застосовувався аліфатичний твердник амінного типу диетилентриамін марки ДЕТА. Наповнені композиції готувалися шляхом змішування попередньо зважених компонентів: епоксидної смоли, амінного твердника і наповнювача до однорідної суміші. Твердіння здійснювалося на повітрі при температурі 20-25°C протягом 72 годин і 4 години при температурі 200°C. Фізико-хімічними методами досліджено: мінеральний склад, морфологію поверхні, розмір частинок та питому поверхню дисперсних неорганічних наповнювачів. Проведені дослідження дозволили встановити закономірності впливу мінеральної природи та поверхневих властивостей наповнювачів на кінетику поглинання наповнених епоксидних полімерних матеріалів у воді та водних середовищах. Показано, що інтенсивна фізико-хімічна взаємодія поверхні наповнювачів з епоксидним полімером сприяє утворенню великої кількості гідролітично стійких зв'язків та формуванню більш щільної структури композиту з меншою проникністю. Встановлено, що для отримання наповнених композитів з поліпшеною або задовільною стійкістю до водних хімічних середовищ необхідно використовувати оксидні або глинисті дисперсні наповнювачі з великою питомою поверхнею частинок.

Ключові слова: натуральний камінь, реставрація, епоксидні матеріали, неорганічні дисперсні наповнювачі, поглинальна здатність, водні розчини

1. Вступ

Природний камінь використовувався в будівництві на протязі тисячоліть. Застосування природного каменю в будівництві стародавніх часів суттєво вплинуло на розвиток архітектурних форм. Практично в усі великі епохи архітектури камінь був і залишається основним будівельним матеріалом – конструкційним та оздоблювальним. Натуральний камінь є стародавнім матеріалом, з якого споруджувались прекрасні палаци, храми і міста, створювались унікальні скульптури і предмети декору в усьому світі та в Україні [1–3]. Довговічність цього матеріалу дозволила зберегти до нашого часу шедеври замкової архітектури, що були створені багато століть назад, і в теперішній час потребують укріплення, реставрації та відновлення [4–6]. Тому розробка нових ефективних матеріалів і технологій для реставрації, реконструкції та відновлення об'єктів з натурального каменю є актуальною проблемою сьогодення та запорукою збереження архітектурної спадщини для майбутніх поколінь.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Специфіка реставраційних робіт впливає на принципи та підходи до вибору матеріалів, які можна розділити на чотири групи [7, 8]. Перша група – це матеріали, що ідентичні або максимально близькі до тих, з яких архітектурний

об'єкт був побудований спочатку. В цю групу входять: природний камінь, цегла, кераміка, деревина, гіпс та ін. Друга група представлена сучасними матеріалами, які застосовуються в разі необхідності доповнення деталей архітектурних об'єктів, для яких окремо розробляються технології. Матеріали з цієї групи або імітують справжній матеріал пам'ятників, або візуально відмінні від нього, що визначено проектом реставрації. До цієї групи належать як традиційні (бетон, кераміка, деревина та ін.), так і синтетичні полімерні композиційні матеріали. Третя група – це спеціальні матеріали для консервації різних частин пам'яток архітектури, за допомогою яких зміцнюється структура матеріалів пам'ятників, нейтралізуються біологічні і хімічні впливи, а також формуються на поверхні матеріали і покриття захисної дії. Четверта група – традиційні будівельні матеріали, які можуть застосовуватися для реставрації внутрішніх конструкцій, а також для фарбувань і покрівель. Усі матеріали повинні відповідати деяким загальним вимогам: по-перше, матеріали, які вступають у контакт, повинні мати близькі фізико-хімічні та хімічні властивості; по-друге, під час вибору матеріалів необхідно враховувати можливість збереження паропроникності; по-третє, реставраційні матеріали мають бути довговічними.

Сучасні синтетичні полімерні композиційні матеріали в реставраційних роботах використовуються з обережністю і виключно у тих випадках, в яких неможливо використання традиційних і природних матеріалів [9–12]. Головним чином це пов'язано з тим, що новітні полімерні матеріали вважаються недостатньо сумісними за фізико-хімічними і хімічними властивостями з традиційними, які використовувались у свій час для створення пам'яток архітектури. Однак, інтенсивний розвиток сучасного матеріалознавства дозволяє знайти і серед синтетичних матеріалів такі, що відповідатимуть жорстким вимогам реставраційної галузі. Крім того, синтетичні матеріали стають дешевшими за натуральні, ціна на які стрімко зростає.

Серед великої кількості синтетичних полімерів для консервації, реставрації і відновлення об'єктів архітектурної спадщини сьогодні все частіше використовуються композиційні матеріали на основі епоксидних олігомерів і амінних твердників [13–25]. Спеціалістів та технологів з реставраційних робіт приваблює можливість використання епоксидних полімерних матеріалів завдяки деяким цінним якостям і характеристикам:

- твердіють на повітрі без термообробки, що дає можливість нанесення на вологі поверхні;
- нескладні технології виготовлення та використання;
- висока адгезія до багатьох традиційних матеріалів (каменю, бетону, металів, деревини, кераміки та ін.);
- висока стійкість до дії кліматичних та інших корозійних факторів (води, водних розчинів солей, лугів і кислот, органічних розчинників, сонячного випромінювання, температури);
- стійкість до біопошкоджень і біоруйнування;
- екологічність і малотоксичність;
- можливість зовнішньої імітації природних матеріалів, наприклад, природного каменю (мармуру, граніту, піщанику та ін.);
- можливість виготовлення окремих елементів архітектурних об'єктів для відновлення втрачених;
- багатофункціональність (клеї, мастики, захисні покриття, просочувальні, ін'єкційні, заливочні склади та ін.);

- можливість створення гібридних матеріалів, наприклад, епоксисилікатних, з метою підвищення сумісності з традиційними;
- практично необмежена можливість модифікації з метою одержання додаткових функцій та спеціальних властивостей.

Клеї і мастики на основі епоксидних полімерів використовуються для реставрації скла і кераміки [23], просочувальні склади – для підсилення конструкцій та виробів з деревини [24, 25].

Найчастіше епоксидні матеріали використовуються для консервації [13, 14] та реставрації архітектурних виробів і елементів з натурального каменю [15–22]. Епоксидні клеї і покриття застосовуються під час ремонту підлог з натурального кам'яного матеріалу [18]. В процесі експлуатації внаслідок механічних навантажень поверхня підлогового кам'яного покриття піддається ушкодженням: з'являються подряпини, відколи, тріщини і вибоїни. Щоб не замінювати елементи древніх кам'яних покриттів, використовується маскування дефектів за допомогою мастичної суміші на основі епоксидного полімеру, що включає пігмент. Епоксидна мастика після твердіння забезпечує твердість і необхідну еластичність з'єднувального елемента. Епоксидні композитні шпаклівки і мастики з мармуровим або гранітним наповнювачами використовуються для шпаклювання тріщин і доповнення втрат кам'яних виробів. Для реставрації граніту застосовуються епоксидіанові смоли з поліетиленполіаміном (ПЕПА) в якості твердника. Для підвищення в'язкості та надання тиксотропності до епоксидних композицій додаються 50-80% дисперсних наповнювачів: кварцового піску, мармурової пудри, волокнистого азбесту, маршаліту та іноді пігментів [12, 15].

Додавання до епоксидних композицій дисперсних неорганічних наповнювачів різної хімічної природи призводить до зміни не тільки декоративних і технологічних характеристик (в'язкості, швидкості реакції твердіння), а і фізико-механічних та експлуатаційних властивостей (стійкості до впливу води і водних середовищ, високих температур, сонячного випромінювання та ін.) [26–30]. Тому під час розробки нових реставраційних епоксидних матеріалів важливим є дослідження впливу хімічної і мінеральної природи, а також інших властивостей дисперсних наповнювачів: розміру частинок, природи гідроксильно-гідратного поверхневого шару, кількості, способу додавання в композицію та ін. – на властивості композиційних матеріалів.

3. Мета та завдання дослідження

Враховуючи жорсткі вимоги, що пред'являються до реставраційних матеріалів, та особливості умов подальшої експлуатації відновлених пам'яток архітектури, необхідним і актуальним є питання дослідження впливу дисперсних неорганічних наповнювачів різної хімічної природи на поглинальні властивості матеріалів у воді і водних середовищах. Дотепер здебільшого вивчався вплив кількості наповнювачів у складі матеріалів, розміру частинок, хімічної природи, і практично не зверталась увага на мінеральний склад та властивості поверхні частинок наповнювачів. Тому метою дослідження є визначення впливу мінерального складу і поверхневих властивостей кварцових, глинистих та оксидних дисперсних наповнювачів на здатність епоксидних полімерних композиційних матеріалів поглинати воду і водні розчини. Для досягнення мети вирішувались наступні задачі.

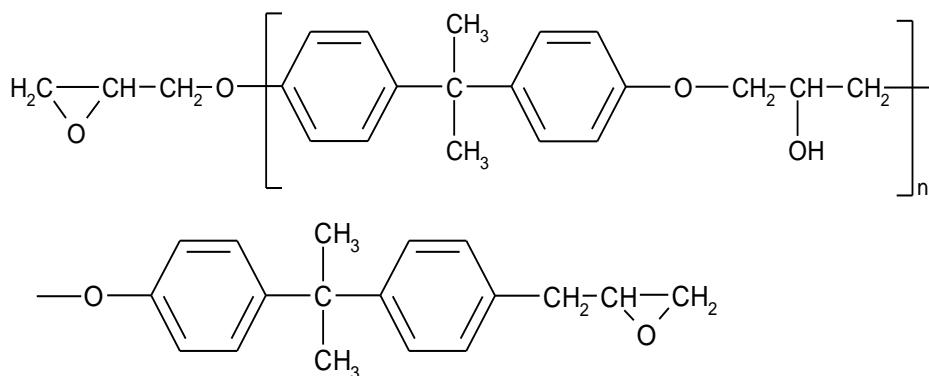
З метою створення матеріалів для реставрації виробів та елементів архітектурних конструкцій з натурального каменю підібрати кварцові, глинисті та оксидні дисперсні наповнювачі, які можуть використовуватись для наповнення матеріалів на основі епоксидних олігомерів і амінних твердників.

Експериментальними фізико-хімічними методами дослідити мінеральний склад і властивості обраних наповнювачів.

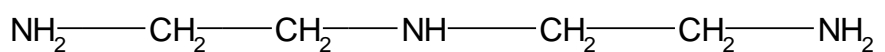
Дослідити вплив мінерального складу та поверхневих властивостей кварцових, глинистих та оксидних дисперсних наповнювачів на здатність наповнених епоксидних реставраційних матеріалів поглинати воду і водні розчини.

4. Матеріали і методи досліджень

Для виготовлення реставраційних епоксидних полімерних композиційних матеріалів обрано найбільш використовуваний на практиці епоксидіановий олігомер марки ЕД-20 – продукт на основі дигліцидилового етеру дифенілолпропану



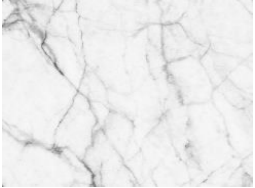


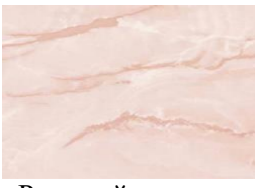

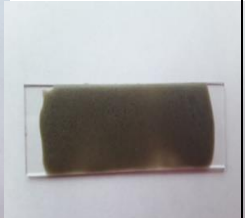













Для твердіння застосовувався аліфатичний твердник амінного типу діетилентріамін марки ДЕТА, який дозволяє отримувати матеріали з задовільними експлуатаційними характеристиками при низьких і звичайних температурах. Структурна формула твердника



Для отримання реставраційних матеріалів, які імітують зовнішній вигляд натурального каменю, використовувались неорганічні кристалічні оксидні, глинисті і кварцові наповнювачі. Обрані кварцові наповнювачі – кварцовий пісок і маршаліт, у разі додавання яких у композицію після твердіння виходять матеріали з матовою поверхнею молочного або молочного з рожевим відтінком кольорів. Такі матеріали можуть використовуватися для реставрації білого і рожевого мармуру. У випадку застосування глинистих дисперсних наповнювачів – діабазового порошку і каоліну можна отримувати матеріали темно-сірого і темно-бежевого кольору відповідно. Такі матеріали можуть застосовуватися для відновлення і реставрації сірого граніту, сірого мармуру, пісковіку та ін. Використання оксидних наповнювачів дозволяє отримувати матеріали червоно-коричневого (червоний шлам) і блідо-оранжевого (рутил) кольорів. Ці композити можуть застосовуватися для реставрації червоного граніту, червоного мармуру та ін. Зовнішній вигляд використовуваних наповнювачів, композитів та натурального каменю, для реставрації якого призначені матеріали, наведено в табл. 1.

Табл. 1. Зовнішній вигляд дисперсних наповнювачів, епоксидних композитів та натурального каменю

№ з/п	Назва наповнювача	Зовнішній вигляд наповнювачів	Зовнішній вигляд композитів	Зовнішній вигляд натурального каменю
1	Кварцовий пісок Ново-вололазького родовища ДСТУ БВ.2.7.-131:2007 (ПН)			 Білий мрамур
2	Кварц мелений пиловидний (маршаліт) ГОСТ 9077-82 (МШ)			 Рожевий мрамур
3	Діабазовий порошок ТУ 5716-001-41357914-2009 (ДП)			 Сірий граніт  Сірий мрамур
4	Каолін Глуховецького родовища ГОСТ 21286-82 (КГ)			 Піщаник
5	Червоний шлам відходи ТУ У 8785-028-2001 (ШН)			 Червоний граніт
6	Рутил ГОСТ 22938-78 (РТ)			 Червоний мрамур

Наповнені композиції готувалися шляхом змішування попередньо зважених компонентів (епоксидної смоли, амінного твердника і наповнювача) до однорідної суміші. Потім композиція може наноситися шпателем на поверхню або заливатися у форми. Твердіння здійснювалося на повітрі при температурі 20–25°C протягом 72 годин і після цього іще 4 години при температурі 200°C.

Виходячи з практичного застосування реставраційних матеріалів, представляло інтерес дослідження впливу природи наповнювачів на стійкість

епоксидних композитів до дії хімічно агресивних середовищ. Стійкість зразків до дії води і водних розчинів досліджувалася відповідно до ГОСТ 12020-72 «Пластмаси. Методи визначення стійкості до дії хімічних середовищ». Затверділі зразки у вигляді дисків діаметром 50 ± 1 мм і товщиною $3 \pm 0,2$ мм занурювалися в хімічне рідке середовище і при температурі $20-25^\circ\text{C}$ витримувалися певний період часу. В якості хімічних середовищ використовувалися: дистильована вода, 10%-ві розчини H_2SO_4 і NaOH . Зразки композитів до і після занурення зважувалися на аналітичних вагах з точністю до 1%. Проміжні виміри маси зразків проводилися через 24 години і далі кожні 3-5 діб. Максимальна кількість часу експозиції зразків становила 2700 годин (112 діб). Розраховувалася зміна маси зразків Δm після кожного періоду випробування у відсотках приросту або втрати маси. Після випробувань будувалися графіки залежності $\Delta m = f(\tau)$, де τ – час витримки зразків у хімічному середовищі. Для обраних дисперсних неорганічних наповнювачів проводилися дослідження морфології поверхні та розміру часток за допомогою електронно-мікроскопічних знімків, виконаних скануючим електронним мікроскопом марки JSM-6390LV (Японія) з операційною системою обробки результатів MS Windows XP. Рентгенофазовий аналіз здійснювався на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2. Значення питомої поверхні наповнювачів визначалися методом БЕТ (Брунауера, Еммета і Теллера).

5. Результати досліджень

За результатами рентгенофазового аналізу досліджувані наповнювачі були розділені на дві групи: глинисті – діабазовий порошок (ДП) і каолін Глуховецького родовища (КГ); кварцові – пісок Нововодолазького родовища (ПН) і маршаліт (МШ) і оксидні – рутил (РТ) і червоний шлам (ШН). Мінеральний склад, розмір часток і значення питомої поверхні наповнювачів наведені в табл. 2.

Табл. 2. Мінеральний склад та властивості наповнювачів

Наповнювач	Мінеральний склад	Питома поверхня, м ² /г	Розмір частинок d, мкм
Кварцові наповнювачі			
ПН	β -кварц SiO_2^\bullet Монтморилоніт $(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n\text{H}_2\text{O}^*$	2,91	10-15
МШ	β -кварц SiO_2^\bullet Мікроклін $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2^*$	2,75	5-10
Глинисті наповнювачі			
ДП	β -кварц SiO_2^\bullet Ортоклаз $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2^\bullet$ Монтморилоніт $(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n\text{H}_2\text{O}^\bullet$ Лейцит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2^\bullet$ Лимоніт $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$	1,90	2-4
КГ	Каолініт $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4^\bullet$ β -кварц SiO_2^\bullet Біотит $(\text{Fe}, \text{Mg})_3[\text{OH}]_2(\text{Al}, \text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}^+$ Гідрошлюда $(\text{K}, \text{Na})\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}^+$	8,78	4-5
Оксидні наповнювачі			
ШН	Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3^\bullet$ Гетит FeOOH^\bullet Лимоніт $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ Чотирикальцієвий алюмоферит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3^+$ Еtringіт $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}^+$	11,35	1,5-3
РТ	Рутил TiO_2^\bullet Анатаз TiO_2^\bullet	1,30	5-10

Примітка: \bullet – основна мінеральна фаза; $+$ – побічна мінеральна фаза; $*$ – сліди.

Результати дослідження кінетики поглинання наповненими композитами води і водних розчинів представлені на рис. 1. Результати поглинання наповненими композитами хімічних середовищ через 2700 годин представлені в табл. 3. Готувалися композити з вмістом наповнювачів 10 об. %.

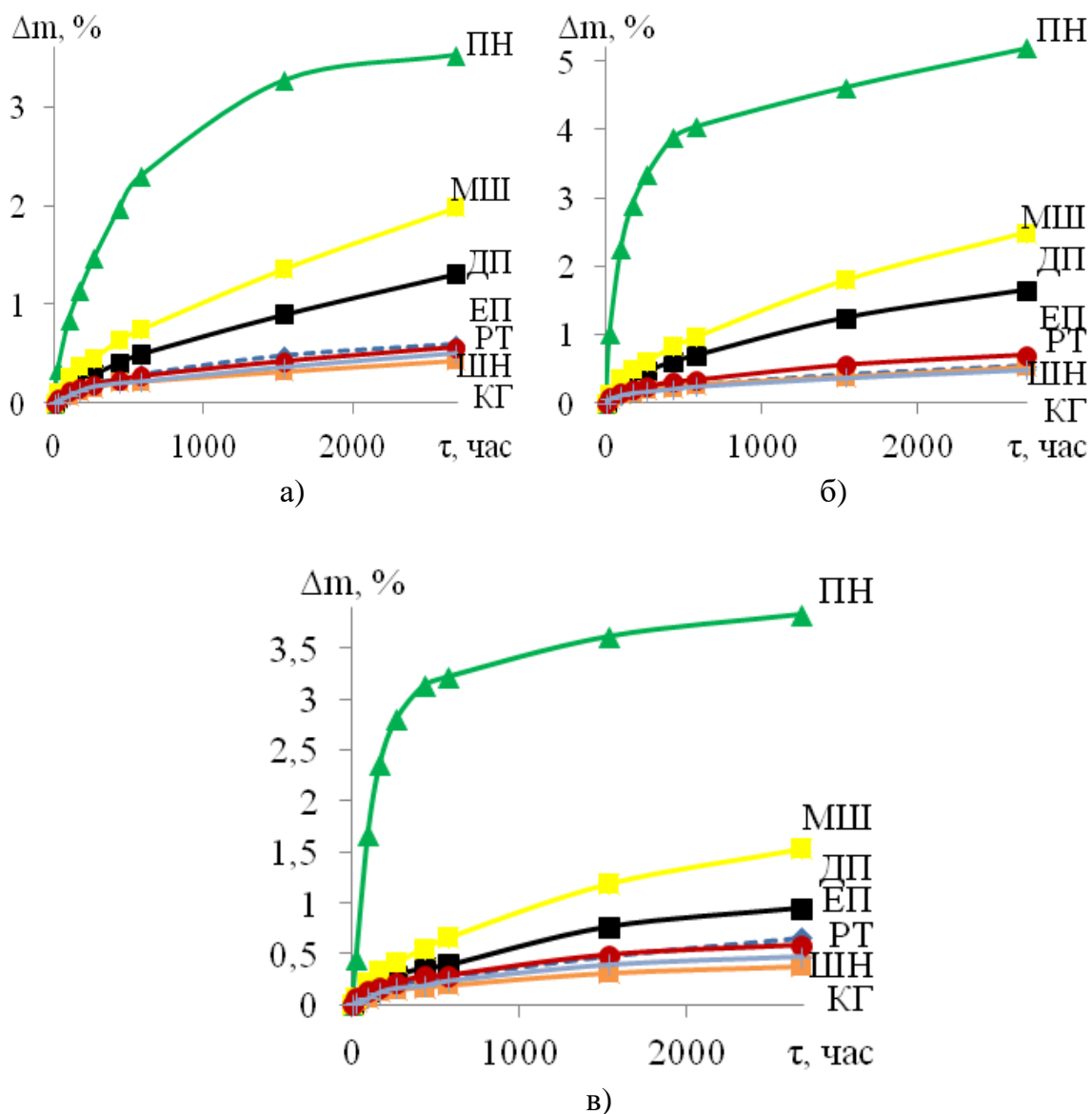


Рис. 1. Кінетика поглинання зразками композитів дистильованої води (а), розчину H_2SO_4 (10%) (б) і розчину $NaOH$ (10%) (в)

Табл. 3. Приріст маси зразків Δm , % за 2700 годин

Композит	H_2O	H_2SO_4	$NaOH$
ЕП (без наповнювача)	0,59	0,54	0,66
Оксидні наповнювачі			
РТ	0,56	0,70	0,58
ШН	0,50	0,49	0,47
Глинисті наповнювачі			
КГ	0,43	0,53	0,38
ДП	1,31	1,64	0,95
Кварцові наповнювачі			
МШ	1,98	2,49	1,53
ПН	3,53	5,19	3,82

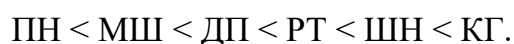
6. Обговорення результатів

У цілому, характеризуючи вплив оксидних наповнювачів на поглинаючу здатність наповнених епоксидних композитів, необхідно відзначити наступне. У разі додавання оксиду титану TiO_2 (РТ) поглинаюча здатність композитів зменшується на 5% в нейтральному і на 14% в лужному середовищі, а в кислому середовищі – підвищується на 30%. У випадку додавання оксиду заліза Fe_2O_3 (ШН) поглинаюча здатність композитів зменшується в усіх середовищах на 10-30%. Таким чином, можна зробити висновок, що застосування оксидних наповнювачів сприяє поліпшенню стійкості композитів у водних хімічних середовищах. Більш ефективна дія ШН може пояснюватися тим, що частинки ШН мають на порядок більш розвинену поверхню ($S=11,35\text{ м}^2/\text{г}$) ніж рутил ($S=1,30\text{ м}^2/\text{г}$). Очевидно, поверхня ШН може взаємодіяти з епоксидним полімером і сприяти утворенню більш щільної структури композиту з меншою проникністю.

Характеризуючи вплив глинистих наповнювачів, необхідно відзначити наступне: додавання КГ зменшує поглинаючу здатність композитів у всіх середовищах на 2–40%; додавання ДП, навпаки, сприяє збільшенню поглинання у 2–3 рази в усіх середовищах. Ефект можна пояснити тими ж причинами, що і у випадку з оксидними наповнювачами. У частинок КГ ($S=8,78\text{ м}^2/\text{г}$) питома поверхня перевищує ДП ($S=1,90\text{ м}^2/\text{г}$) більше, ніж у 4 рази. Очевидно, що інтенсивна фізико-хімічна взаємодія поверхні КГ сприяє утворенню структури з великою кількістю гідролітично стійких фізичних і хімічних зв'язків. Крім того, поверхня наповнювача може спричиняти каталітичний ефект на реакцію твердіння епоксидної смоли з твердником.

Для характеристики впливу кварцових наповнювачів на поглинаючу здатність наповнених композитів необхідно розглядати хімічний і мінеральний склад. Це пов'язано з тим, що у обох наповнювачів: ПН ($S=2,91\text{ м}^2/\text{г}$) і МШ ($S=2,75\text{ м}^2/\text{г}$) – питома поверхня приблизно однакова (табл. 2). Тому очевидно, що визначальним фактором є хімічна природа поверхні наповнювачів. Як було встановлено, ПН і МШ на 98-99% складаються з кварцу SiO_2 . В якості супутніх мінералів у ПН присутній монтморилоніт $(\text{Al,Mg})_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]n\text{H}_2\text{O}$, а у МШ – мікроклін $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$. Очевидно, що властивості супутніх мінералів обумовлюють стійкість композитів до впливу водних розчинів. Крім того, не можна виключити вплив способу попередньої обробки наповнювачів. Наприклад, МШ перед застосуванням перемелюється і сушиться. Загалом, у разі додавання кварцових наповнювачів стійкість композитів до впливу водних хімічних середовищ знижується. Так, поглинаюча здатність композитів з ПН збільшується в 6 разів у дистильованій воді, в 9,6 разів – у розчині кислоти і в 5,8 разів – у розчині лугу. Поглинаюча здатність композитів при додаванні МШ збільшується в 3,4 рази в дистильованій воді, в 4,6 раз в розчині кислоти і в 2,3 рази в розчині лугу.

У цілому, аналізуючи отримані результати, можна стверджувати, що для отримання наповнених композитів з поліпшеною або задовільною стійкістю до водних хімічних середовищ необхідно використовувати оксидні або глинисті дисперсні наповнювачі з великою питомою поверхнею частинок. Стійкість наповнених композитів до дії хімічно агресивних водних середовищ збільшується в ряду



7. Висновки

З метою створення епоксидних матеріалів для реставрації, які можуть імітувати зовнішній вигляд виробів та елементів архітектурних конструкцій з натурального каменю: граніту, мармуру і піщанику – підібрані кварцові (пісок Нововодолазького родовища і маршаліт), глинисті (діабазовий порошок і каолін Глуховецького родовища) та оксидні (рутил і червоний шлам) дисперсні наповнювачі.

Дослідження морфології поверхні та розміру частинок обраних дисперсних неорганічних наповнювачів проводилися за допомогою скануючого електронного мікроскопу марки JSM-6390LV (Японія). Рентгенофазовий аналіз здійснювався на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2. Значення питомої поверхні наповнювачів визначалися методом БЕТ (Брунауера, Еммета і Теллера).

Проведені дослідження дозволили встановити закономірності впливу мінеральної природи та поверхневих властивостей наповнювачів на кінетику поглинання наповнених епоксидних полімерних матеріалів у воді та водних середовищах. Показано, що інтенсивна фізико-хімічна взаємодія поверхні наповнювачів з епоксидним полімером сприяє утворенню великої кількості гідролітично стійких зв'язків та формуванню більш щільної структури композиту з меншою проникністю. Аналізуючи отримані результати можна стверджувати, що для отримання наповнених композитів з поліпшеною або задовільною стійкістю до водних хімічних середовищ, необхідно використовувати оксидні або глинисті дисперсні наповнювачі з великою питомою поверхнею частинок.

Література

1. Казарян Ж. А. Природный камень в строительстве: обработка, дизайн, облицовочные работы. Справочник. М.: Петрокомплект, 2010. 282 с.

2. Природный камень в строительстве и архитектуре // Collected Papers. URL: https://collectedpapers.com.ua/ru/book_about_the_stone/prirodne-kaminnya-u-budivnictvi-ta-arxitekturi

3. Струмкас А. В., Данченко Ю. М. Природный камень в архитектурном наследии Украины // «Сучасні тенденції розвитку науки»: Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції (Чернівці, 21-22 грудня 2018). Херсон, 2018. Ч. 1. С. 55–59.

4. 10 занедбаних палаців та замків України, які можуть зникнути назавжди. 16.11.2017. ТСН. URL: <https://ru.tsn.ua/tourism/10-zabroshennyh-dvorcov-i-zamkov-ukrainy-kotorye-mogut-ischeznut-navsegda-1040310.html>

5. 15 архитектурных жемчужин Украины, которые еще можно спасти(фото) // Аргумент. Культура. 20.12.2015. URL: <http://argumentua.com/stati/15-arkhitekturnykh-zhemchuzhin-ukrainy-kotorye-eshche-mozhno-spasti-foto>

6. Колесник С. Поема у камені – згадка про золоту добу Чернігова // День. Україна Incognita. № 142. 2003. URL: <https://day.kyiv.ua/uk/article/ukrayina-incognita/poema-u-kameni-zgadka-pro-zlotu-dobu-chernigova>

7. Серикова Л. С., Пищулина В. В. Классификация строительных материалов использующихся при реставрации памятников архитектуры // Научный альманах. 2018. № 1–2 (39). С. 40–43.

8. Данченко Ю. М., Обіженко Т. М., Уманська Т. І., Барабаш О. С. Епоксидні полімерні матеріали у будівництві, архітектурі і реставрації: проблеми і перспективи (огляд) // Науковий вісник будівництва. 2018. Т. 94. № 4. С. 160–170.

9. Никитин М. К., Мельникова Е. П. Химия в реставрации. Л.: Химия, 1990. 304 с.

10. Широкий Г. Т., Юхневский П. И., Бортницкая М. Г. Материаловедение в отделочных и реставрационно-восстановительных работах. Минск: Высш. шк., 2010. 351 с.

11. Муртазина С. А. Области применения полимерных материалов в современном дизайне // Вестник Казанского технол. ун-та. 2010. № 10. С. 146–150.

12. Орленко М. І. Проблеми та методи реставрації пам'яток архітектури України (ХІ–поч. ХХ ст.). Дис. на здобуття наук. ступеня доктора архітектури 18.00.01 – Київ, Київський націон. унів. будівн. та арх. 2018. 472 с.

13. Cardiano P., Ponterio R. C., Sergi S., Lo Schiavo S., Piraino P. Epoxy-silica hybrids as stone conservation materials // Polymer. V. 46. № 6. 2005. P. 1857–1864.

14. Gomes-Laserna O., Lanzafame P., Papanikolaou G., Angeles Olazabal M., Lo Schiavo S., Cardiano P. Analytical assessment to develop innovative nanostructured BPA-free epoxy-silica resins as multifunctional stone conservations materials // Science of the Total Environment. 645. 2018. P. 817–826.

15. Орленко М. І. Обстеження, консервація і реставрація поверхні каменю в обличкуванні пам'яток архітектури // Комунальне господарство міст. Вип. 139. 2017. С. 209–213.

16. Струмкас А. В., Данченко Ю. М. Эффективные эпоксидные полимерные материалы в реставрации и реконструкции памятников архитектуры // «Інноваційні технології в науці та освіті. Європейський досвід»: Матеріали ІІ Міжнародної конференції (Фінляндія, Гельсінкі, 12–15 листопада 2018). Дніпро-Гельсінкі, 2018. С. 419–423.

17. Sierra-Fernandez A., Gomez-Villalba L.S., Rabanal M.E., Fort R. New nano-materials for applications in conservations and restoration of stony materials: A review // Materiales de Construcción. V. 67. Issue 325. 2017. 18 P.

18. Крамаренко А. В., Прокофьева Ю. А. Некоторые аспекты ремонтно-восстановительных мероприятий при работе с натуральным каменным материалом // «Наука и образование: новое время». 2017. № 2. 4 с. URL: <https://www.articulus-info.ru>

19. Харченко К. С. Модифіковані полімерні композиції на основі епоксидних смол для відновлення поверхні архітектурних елементів будівель та споруд. Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук 05.23.05. – Дніпропетровськ, Придніпровська держ. акад. буд-ва та арх. 2008. 20 с.

20. Cardiano P., Sergi S., Lazzari M., Piraino P. Epoxy-silica polymers as restoration materials // Polymer. V. 43. № 25. 2002. P. 6635–6640.

21. Cardiano P., Mineo P., Sergi S., Ponterio R.C., Triscari M., Piraino P. Epoxy-silica polymers as restoration materials. Part II // Polymer. V. 44. № 16. 2003. P. 4435–4441.

22. Cardiano P. Epoxy-silica hybrids as stone restoration materials // Annali di Chimica. V. 93. № 11. 2003. P. 947–958.

23. Karayannidou E. G., Achilias D. S., Sideridou I. D. Cure kinetics of epoxy-amine resins used in the restoration of works of art from glass or ceramic // European Polymer Journal. V. 42. № 12. 2006. P. 3311–3323.

24. Рощина С. И., Лукин М. В., Лукина А. В., Лисятников М. С. Восстановление деревянной балки импрегнированием полимерной композицией на основе эпоксидной смолы // Лесотехнический журнал. 2015. № 3. С. 183–190.

25. Glazkov S. S. Stabilizing parquet blocks with epoxy resin // Magazine of Civil Engineering. 2015. № 7. P. 57–65.

26. Danchenko Yu., Andronov V., Barabash E., Obigenko T., Rybka E., Meleshchenko R., Romin A. Research of the intermolecular interactions and structure in epoxy-amine composites with dispersed oxides // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. V. 6. № 12 (90). P. 4–12.

27. Данченко Ю. М., Попов Ю. В., Барабаш О. С. Вплив кислотно-основних властивостей поверхні полі мінеральних наповнювачів на структуру та характеристики епоксикомпозитів // Вопросы химии и химической технологии. 2016. Т. 3 (107). С. 53–60.

28. Данченко Ю. М., Обіженко Т. М., Качоманова М. П., Тесленко М. Г. Вплив кислотно-основних властивостей оксидних наповнювачів на вільну поверхневу енергію епоксиолімерних матеріалів // Збірник наукових праць УкрДУЗТ. 2018. Вип. 178. С. 115–123.

29. Данченко Ю. М. Регулирование свободной поверхностной энергии эпоксидных полимерных материалов с использованием минеральных наполнителей // Полимерные материалы и технологии. 2017. Т. 3. № 2. С. 56–63.

30. Данченко Ю. М., Яковлева Р. А., Обиженко Т. Н., Андронов В. А. Физико-химические особенности процессов структурирования эпоксиполимеров строительного назначения // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2010. № 3. С. 11–15.

Yu. Danchenko, PhD, Associate Professor, Head of Department

A. Strumskas, student

T. Obizhenko, PhD, Associate Professor, Associate Professor of the Department

*T. Umanska, PhD, Associate Professor, Associate Professor of the Department
Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture, Kharkiv, Ukraine*

EPOXY POLYMERIC MATERIALS WITH IMPROVED RESISTANCE TO WATER SOLUTIONS FOR RESTORATION OF NATURAL STONE

The article substantiates the use of disperse inorganic fillers for the creation of restorative materials based on epoxy oligomers and amine hardener. It is shown that for the development of epoxy materials that can simulate the appearance of products and elements of architectural designs of natural stone—granite, marble and sandstone, it is possible to use quartz (sand Novovodolagskoye deposit and marshalite), clay (diabase flour and kaolin Glukhovetsky deposit) and oxide (rutile and red mud wastes) dispersed fillers. For the production of restorative epoxy polymer composite materials epoxydian oligomer of the brand ED-20. For solidification was used aliphatic hardener of the amine type diethylene-triamine DETA brand. Filled compositions were prepared by mixing pre-weighed components (epoxy resin, amine solvent and filler) to a homogeneous mixture. The solidification was carried out in air at a temperature of 20–25 °C for 72 hours and 4 hours at 200 °C. Physical and chemical methods have investigated the mineral composition, surface morphology, particle size and specific surface of dispersed inorganic fillers. The conducted studies allowed to establish the patterns of influence of mineral nature and surface properties of fillers on the absorption kinetics of filled epoxy polymeric materials in water and aqueous solutions. It is shown that intensive physical-chemical interaction of the surface of fillers with epoxy polymer promotes the formation of a large number of hydrolytically stable bonds and the formation of a more dense structure of the composite with less permeability. It has been established that to obtain the filled composites with improved or satisfactory resistance to aqueous chemical environments, it is necessary to use oxide or clay dispersed fillers with a large specific surface of particles.

Keywords: natural stone, restoration, epoxy materials, inorganic disperse fillers, absorbency, aqueous solutions

References

1. Kazarian, Zh. A. (2010). Prirodnyi kamen v stroitelstve: obrabotka, dizain, oblitsovochnyye raboty. Spravochnik, 282.

2. Prirodnyi kamen v stroitelstve I arkhitekture. Collected Papers. URL: https://collectedpapers.com.ua/ru/book_about_the_stone/prirodne-kaminnya-u-budivnictvi-ta-arkitekturi

3. Strumkas, A. V., Danchenko, Yu. M. (2018). Prirodnyi kamen v arkhitektur-nom nasledii Ukrainy. “Suchasni tendentsii rozvytku nauky”: materialy IV mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii. Kherson, Ch.1, 55–59.

4. 10 zanedbanykh palatsiv ta zamkiv Ukrainy, yaki mozhut znyknuty nazavzhdy. 16.11.2017. TSN. URL: <https://ru.tsn.ua/tourism/10-zabroshennyh-dvorcov-i-zamkov-ukrainy-kotorye-mogut-ischeznut-navsegda-1040310.html>

5. 15 arkhitekturnykh zhemchuzhyn Ukrainy, kotoryie eshcho mozžno spasti (foto). Argument. Kultura. 20.12.2015. URL: <http://argumentua.com/stati/15-arkhitekturnykh-zhemchuzhin-ukrainy-kotorye-eshche-mozhno-spasti-foto>

6. Kolesnik, S. (2003). Poema u kameni – zhadka pro zolotu dobu Chernihova. Den. Ukraina Incognita. 142. URL: <https://day.kyiv.ua/uk/article/ukrayina-incognita/poema-u-kameni-zgadka-pro-zolotu-dobu-chernigova>

7. Serikova, L. S., Pishchulina, V. V. (2018). Klassifikatsiia stroitelnykh materialov ispolzuiushchikhsia pri restavratsii pamiatnikov arkhitektury. Nauchnyi almanakh, 1–2 (39), 40–43.

8. Danchenko, Yu. M., Obizhenko, T. M., Umanska, T. I., Barabash, O. S. (2018). Epoksydni polimerni materialy u budivnytstvi, arkhitekturi I restavratsii: problem I perspektyvy (ohliad). Naukovyi vistnyk budivnytstva, 94, 4, 160–170.

9. Nikitin, M. K., Melnikova, Ye. P. (1990). Khimiia v restavratsii, 304.

10. Shirokii, G. T., Yukhnevskii, P. I., Bortnitskaia, M. G. (2010). Materialovedeniie v otdelochnykh I restavratsionno-vosstanovitelnykh rabotakh, 351.

11. Murtazina, S. A. (2010). Oblasti primeneniia polimernykh materialov v sovremennom dizaine. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta, 10, 146–150.

12. Orlenko, M. I. (2018). Problemy ta metody restavratsii pamiatok arkhitektury Ukrainy (XI – poch. XX st.). Disertatsiia na zdobuttia naukovooho stupenia doktora arkhitektury, Kyiv, 472.

13. Cardiano, P., Ponterio, R. C., Sergi, S., Lo Schiavo, S., Piraino, P. (2005). Epoxy-silica hybrids as stone conservation materials. Polymer, 46, 6, 1857–1864.

14. Gomes-Laserna, O., Lanzafame, P., Papanikolaou, G., Angeles Olazabal, M., Lo Schiavo, S., Cardiano, P. (2018). Analytical assessment to develop innovative nanostructured BPA-free epoxy-silica resins as multifunctional stone conservations materials. Science of the Total Environment, 645, 817–826.

15. Orlenko, M. I. (2017). Obstezhennia, konservatsiia I restavratsiia poverkhni kameniu v oblychkuvanni pamiatok arkhitektury. Kommunalne hospodarstvo mist, 139, 209–213.

16. Strumkas, A. V., Danchenko, Yu. M. (2018). Effektivnyie epoksidnyie poli-mernyie materialy v restavratsii i rekonstruktsii pamiatnikov arkhitektury. “Innovatsiini tekhnolohii v nautsi ta osviti. Evropeyskyi dosvid”: materialy II mizhnarodnoi konferentsii. Finliandiia. Helcinki, 419–423.

17. Sierra-Fernandez, A., Gomez-Villalba, L. S., Rabanal, M. E., Fort, R. (2017). New nanomaterials for applications in conservations and restoration of stony materials: A review. Materiales de Construcción, 67, 325, 18.

18. Kramarenko, A. V., Prokofieva, Yu. A. (2017). Nekotoryie aspekty remontno-vosstanovitelnykh meropriiatii pri rabote s naturalnym kamennym materialom. Nauka I obrazovaniie: novoie vremia, 2, 4. URL: <https://www.articulus-info.ru>

19. Kharchenko, K. S. (2008). Modyfikovani polimerni kompozitsii na osnovi epoksydnykh smol dlia vidnovlennia poverkhni arkhitekturnykh elementiv bydivel ta sporud. Avtoreferat dySSERTatsii na zdobuttia naukovooho stupenia kandydata tekhnichnykh nauk. Dnipropetrovsk, 20.

20. Cardiano, P., Sergi, S., Lazzari, M., Piraino, P. (2002). Epoxy-silica polymers as restoration materials. *Polymer*, 43, 25, 6635–6640.

21. Cardiano, P., Mineo, P., Sergi, S., Ponterio, R. C., Triscari, M., Piraino, P. (2003). Epoxy-silica polymers as restoration materials. Part II. *Polymer*, 44, 16, 4435–4441.

22. Cardiano, P. (2003). Epoxy-silica hybrids as stone restoration materials. *Annali di Chimica*, 93, 11, 947–958.

23. Karayannidou, E. G., Achilias, D. S., Sideridou, I. D. (2006). Cure kinetics of epoxy-amine resins used in the restoration of works of art from glass or ceramic. *European Polymer Journal*, 42, 12, 3311–3323.

24. Roshchina, S. I., Lukin, M. V., Lukina, A. V., Lisiatnikov, M. S. (2015). Vosstanovlieniie dereviannoi balki impregnirovaniiem polimernoii kompozitsiiei na osnove epoksidnoi smoly. *Lesotekhnicheskii zhurnal*, 3, 183–190.

25. Glazkov, S. S. (2015). Stabilizing parquet blocks with epoxy resin. *Magazine of Civil Engineering*, 7, 57–65.

26. Danchenko, Yu., Andronov, V., Barabash, E., Obigenko, T., Rybka, E., Meleshchenko, R., Romin, A. (2017). Research of the intermolecular interactions and structure in epoxyamine composites with dispersed oxides. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6, 12(90), 4–12.

27. Danchenko, Yu. M., Popov, Yu. V., Barabash, O. V. (2016). Vplyv kyslotno-osnovnykh vlastyvostei poverkhni polimineralnykh napovniuvachiv na strukturu ta kharakterystyky epoksykompozytiv. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 3 (107), 53–60.

28. Danchenko, Yu. M., Obizhenko, T. M., Kachomanova, M. P., Teslenko, M. G. (2018). Vplyv kislotno-osnovnykh vlastyvostei oksydnykh napovniuvachiv na vilnu poverkhnevu energiiu epoksyopolimernykh materialiv. *Zbirnyk naukovykh prats UkrDUZT*, 178, 115–123.

29. Danchenko, Yu. (2017). Regulirovaniie svobodnoi poverkhnostnoi energii epoksidnykh polimernykh materialov s ispolzovaniiem mineralnykh napolnitelei. *Polimernyie materialy I tekhnologii*, 3, 2, 56–63.

30. Danchenko, Yu. M., Yakovleva, R. A., Obizhenko, T. N., Andronov, V. A. (2010). Fisiko-khimicheskiiie osobennosti protsessov strukturirovaniia epoksipolimerov stroitel'nogo naznacheniiia. *Vestnik BGTU im. V. G. Shukhova*, 3, 11–15.

Надійшла до редколегії: 23.01.2019

Прийнята до друку: 02.14.2019