

Природные и синтетические полимеры в реставрации.

С.Б. Языева

Ростовский государственный строительный университет, г. Ростов-на-Дону

Представлен краткий обзор используемых полимеров в реставрации как синтетических, так и природных. Показано преимущества и недостатки используемых полимеров.

Критерии выбора полимеров для реставрации изделий дизайна

Химические материалы и технологии их применения в реставрации разнообразны и охватывают, по существу, все классы органических и неорганических веществ. Особое место среди химических материалов, применяемых в реставрационных работах, занимают полимеры - природные и синтетические вещества.

Широкий диапазон свойств полимеров дает возможность применять их для реставрации изделий дизайна из различных материалов.

Растворы макромолекулярных соединений в органических растворителях используют в качестве клеев, лаков для поверхностных защитных покрытий, укрепления ослабленных пористых памятников. Наряду с некоторыми олигомерами они являются связующими композиций, рекомендованных для изготовления мастик и формовки утраченных фрагментов.

Водные растворы полимеров применяют в качестве клеев, на их основе получают пленки, сорбирующие загрязнения с поверхности различных материалов. Клеями, герметиками и очищающими составами являются латексы различных полимеров и сополимеров. Мономерами пропитывают ослабленные пористые экспонаты. При последующей полимеризации мономеров происходит повышение прочности материала.

Со времени появления высокомолекулярных соединений начались исследования по определению их долговечности. Был предложен ряд методов сравнения продолжительности эксплуатации полимеров в природных условиях и в условиях искусственного старения. И хотя в настоящее время разработаны стандарты проведения искусственного старения, исследователи еще не пришли к окончательному выбору наиболее надежных методов определения долговечности полимеров.

На основе теоретических исследований и многолетней практики применения полимеров в различных областях науки и техники определена степень их стойкости в условиях эксплуатации, что позволяет четко разграничить области их применения.

Несмотря на теоретические и практические достижения в области полимерной химии и технологии пока только немногие полимеры нашли применение в реставрации. Для каждого из процессов и объектов реставрации можно рекомендовать полимер, контакт которого с экспонатом наиболее целесообразен. Однако вряд ли можно представить себе полимер, который существовал бы вместе с изделием дизайна многие десятилетия без изменения исходных реставрационных качеств.

Многолетней практикой выработаны критерии выбора полимеров для реставрации. Ниже они приведены в порядке их значимости.

1. Долговечность - наиболее существенный при выборе полимеров для реставрации параметр; долговечность реставрационного материала в идеале должна быть близкой к ожидаемому социально значимому времени существования реставрируемого объекта.

2. Адгезионные свойства, обеспечивающие прочное соединение полимера с материалом экспоната.

3. Сохранение прочного соединения с материалом памятника при длительном его хранении в музейных условиях или в условиях перепада температуры и влажности на открытом воздухе.

4. Отсутствие в полимере групп, способных реагировать с материалом экспоната, и исключение возможности появления таких групп при пропитке и длительном контакте полимера с материалом экспоната.

5. Бесцветность и прозрачность полимерной пленки на поверхности материала должны обеспечивать неизменность цвет тоновой характеристики реставрируемого объекта.

Среди большого числа полимеров, выпускаемых нашей промышленностью, только немногие целесообразно рекомендовать для реставрационных целей. Их применяют в качестве монтажных материалов для изготовления утраченных фрагментов, имитирующих материал памятника, в виде клеев и лаков с различным содержанием полимера для пропитки пористых систем и др.

Известно, что полимеры образуются в результате реакций полимеризации или поликонденсации. При полимеризации можно получать полимеры с молекулярной массой от 2×10^4 до 1×10^6 , при поликонденсации образуются более низкомолекулярные продукты.

Некоторые полимеры традиционно именуют смолами. Смолами, как правило, называют полимеры с небольшой молекулярной массой, преимущественно полученные методом поликонденсации. Более строго их следует называть олигомерами.

По сравнению с низкомолекулярными соединениями полимеры обладают рядом особенностей.

В зависимости от характера расположения полимерных цепей, их упорядоченности высокомолекулярные соединения находятся в аморфном, частично кристаллическом или кристаллическом состоянии. Для аморфных полимеров характерны три физических состояния: стеклообразное, высокоэластическое, вязкотекучее.

Температурный интервал перечисленных физических состояний полимеров определяется природой мономеров, расположением мономерных звеньев в макромолекулах, т.е. строением полимеров, и их молекулярной массой.

По вязкости разбавленных растворов полимеров можно судить о их молекулярной массе. Характеризуя применяемые для получения лаков и клеев промышленные образцы полимеров, как правило, указывают молекулярную массу или вязкость их растворов.

В реставрации находят применение как синтетические, так и природные полимеры.

Синтетические полимеры

Название полимеров складывается из приставки поли- и названия исходного мономера. Например: полиэтилен, поливинилхлорид (ПВХ), поливинилацетат (ПВА), полиакриловая кислота (ПАК), полиметилакрилат (ПМА), полиметакриловая кислота (ПМАК), полиметилметакрилат (ПММА).

Возьмем, например, полиэтиленоксид. В реставрации полиэтиленоксид применяют для консервации мокрого археологического дерева. Низкая токсичность, стойкость к действию кислорода позволяют рассчитывать на расширение области его применения (например, при загущении красок и латексов).

Полиуретаны получают путем ступенчатой (миграционной) полимеризации. Исходными соединениями для их получения являются ди- или полиизоцианаты и двух- или многоатомные спирты.

Полиуретаны — высокоплавкие, прочные материалы (т. пл. 150–200 °С). Они растворяются в феноле, крезоле, сильных кислотах. Обычно эти полимеры получают с молекулярной массой от 13000 до 30000. Их применяют для изготовления клея для керамики, стекла, древесины, пластмасс. Для них характерна высокая атмосферостойкость, стойкость к действию кислорода воздуха. Твердые полимеры имеют вид слоновой кости. Полиуретановые клеи — прозрачные или желтовато-коричневые вязкие жидкости. Жизнеспособность клея 1–3 ч, поэтому его готовят непосредственно на месте применения. Полиуретановые клеи поставляются потребителю в виде отдельных компонентов в герметически закрытой

упаковке, обеспечивающей их сохранность в течение многих месяцев. Клеи могут содержать или не содержать растворитель.

Для монтировки художественных произведений используют легкий, прочный пенополиуретан. Его получают непосредственно на экспонатах, которые необходимо монтировать. Исходными гидроксил содержащими соединениями для получения пенополиуретанов служат полиэферы с молекулярной массой 2000 - 2500.

Эпоксидные смолы представляют собой поликонденсационные гетероцепные полимеры (точнее олигомеры) сравнительно невысокой молекулярной массы, образующиеся при взаимодействии соединений, содержащих эпоксидную группу, с двух- или многоатомными спиртами.

Эпоксидные олигомеры представляют собой вязкие жидкости от светло-желтого до коричневого цвета. Они растворяются в кетонах, ароматических углеводородах, сложных эфирах и других органических растворителях. В зависимости от способа получения их молекулярная масса изменяется от 370-600 до 1 500-3 800.

При введении веществ, называемых отвердителями, происходит отверждение (сшивание) эпоксидных олигомеров - переход их в неплавкое и нерастворимое состояние. Отверждение при комнатной температуре наступает через 10-15 ч.

Эпоксидные полимеры обладают высокой адгезией и клеящей способностью. Они, как правило, не светостойки, со временем темнеют. В реставрации эпоксидные полимеры применяют в качестве клеев и основы для мастик. Из них формируют различные детали для воссоздания утраченных фрагментов, а также отливают копии небольших экспонатов. Отрицательным качеством этого полимера является трудность его удаления с памятника, он обладает прочностью и нерастворимостью.

В реставрации часто пользовались и пользуются до настоящего времени клеевыми композициями. Эти композиции обычно применяют в виде спиртовых растворов. Наибольшее распространение получила клеевая композиция поливинилбутираль - фенолоформальдегидный олигомер в соотношениях 1:1.

Из синтетических модифицированных полимеров большое значение для реставрации имеют: поливиниловый спирт (ПВС), поливинилбутираль (ПВБ), метилполлиамид (МПА).

Природные полимеры

К широко применяемым в реставрации природным полимерам в первую очередь следует отнести животные (белковые) и растительные клеи.

Животные клеи (желатина, костный, мездровый) получают из коллагена тканей животных. Наиболее чистым из этой группы клеев является желатина; клеи, получаемые при вываривании кожи животных (мездровый, кожный), являются высокоэластичными.

Рыбий клей, получаемый из коллагена осетровых рыб (осетровый клей), широко применяется в реставрации станковой живописи и икон.

Животные клеи растворимы в теплой воде и разбавленных растворах солей; нерастворимы в этиловом спирте, ацетоне, сложных эфирах, предельных и ароматических углеводородах. При растворении вначале имеет место продолжительный процесс набухания при комнатной температуре, после чего при нагревании происходит уже собственно растворение. Продолжительное нагревание выше **60°C** ведет к снижению вязкости раствора и его клеящих свойств. Животные клеи имеют высокую молекулярную массу и поэтому образуют вязкие растворы.

Концентрированные растворы желатины (30-45%) уже при **30°C** образуют гель (студень). Менее концентрированные растворы теряют текучесть при более низкой температуре. Свойство клеев образовывать гели удобно для реставраторов. При укреплении участков живописи их слегка нагревают, клей приобретает подвижность и проникает на заданную глубину.

Белковые клеи, например рыбий (осетровый) клей, применяют в реставрации станковой живописи при укреплении ослабленных фрагментов и при переводе картин на новый холст. Клеевая пленка обладает не только прочностью, но и жесткостью, поэтому ее пластифицируют. В качестве пластификатора применяют мед. Массовое соотношение меда и сухого клея варьируют от $(1,5 \div 2) : 1$ до 1:1.

Большое содержание меда в клее, применяемом для реставрации, при хранении произведений в условиях повышенной влажности может привести к развитию микроорганизмов. Для предотвращения этого в клей иногда добавляют около 1 % антисептика, чаще всего - пентахлорфенолята натрия.

Растительные клеи готовят на основе крахмала, камедей, природных смол - даммары, канифоли, сандарака, мастикса, янтаря, шеллака, копалов.

Крахмал является традиционной основой для клеев, применяемых в реставрации произведений на бумаге.

Для реставрации используют пшеничный клей. Из пшеничной муки готовят 8%-й клейстер и пластифицируют его 2 % глицерина. С помощью такого клея и проводят реставрацию бумаги - заклепку утрат, дублирование документов и архивных материалов, наклеивание произведений графики на новую основу. Приклеивание прочное, не отслаивается в течение многих лет. В случае необходимости при смачивании водой склеенные листы легко можно разнять.

Природные смолы находят широкое применение в реставрации. Химический состав природных смол до настоящего времени полностью не выяснен. В основном они содержат смоляные кислоты, их эфиры, высшие спирты. Смолами широко пользовались в реставрации памятников из различных материалов, однако постепенно их вытесняют синтетические полимерные вещества.

Даммаровые лаки. Даммаровые покрытия считаются наиболее светостойкими из всех покрытий на основе природных смол. Из даммары готовят лаки, иногда с добавлением восков, полимеризованного льняного масла. Даммаровые лаки используются в качестве защитного средства для покрытия живописи. При содержании масла 10-15% от массы смолы лаки на основе даммары легко удаляются с поверхности живописи спиртово-скипидарными эмульсиями. При реставрации произведений масляной и темперной живописи применяют промышленные образцы даммаровых лаков — 30%-й раствор смолы в смеси пинен: этиловый спирт -1:1.

Восками называют жироподобные вещества растительного или животного происхождения. Они состоят из сложных эфиров, образованных высшими жирными кислотами и высокомолекулярными обычно одно- атомными спиртами.

В древности пчелиный воск применяли в качестве связующего красок для живописи (энкаустика). Без изменения внешнего вида пигменты в композициях из воска, смол и жиров дошли до нашего времени. Произведения искусства из многих материалов иногда покрывают или пропитывают расплавами или растворами воска для защиты от атмосферных воздействий. При этом они приобретают гидрофобность, но липкость воска уже при сравнительно низких температурах способствует загрязнению поверхности.

В реставрации часто используют воскосмоляные мастики для скрепления водоотталкивающих слоев краски масляной живописи, укрепления ослабленного красочного слоя современной темперы, заполнения утрат. Воскосмоляную мастику используют при дублировании картин масляной живописи на холст и стеклоткань, а также для сохранения каменных, металлических и деревянных произведений искусства (ганозис) и дизайна изделий.

Литература:

1. Никитин М.К., Мельникова Е.П. Химия в реставрации: Справочное пособие – Л.: Издательство Химия, 1990. – 304 стр.

Ключевые слова: реставрация, синтетические полимеры, природные полимеры, живопись.