

УДК 678.744.322-13:542.61:544.774

ЭКСТРАКЦИЯ ПОЛИАКРИЛАТОВ ИЗ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПАМЯТНИКОВ КАК ОЦЕНКА ОБРАТИМОСТИ КОНСЕРВАЦИИ

Емельянов Д.Н., Волкова Н.В., Таловин Д.С., Молодова А.А.,
Смирнова О.В.

*ГОУ ВПО Нижегородский государственный университет
имени Н.И. Лобачевского*

Подробная информация об авторах размещена на сайте
«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>

Путем экстракции акриловых (ко)полимеров органическим растворителем из памятников на тканевой основе и камня показана обратимость консервации их этими (ко)полимерами при условии, что памятники будут храниться в музейных условиях без воздействия высоких температур.

При реставрации памятников желательно применять консервирующие материалы, которые при необходимости можно удалить без ущерба для памятника, вернув его в состояние до консервации [1,3]. Это побудило реставраторов к подбору обратимых консервирующих материалов, kleев и доделочных масс, менее прочных, по сравнению с материалом произведения.

Нами изучен процесс удаления растворителем полиакриловых консервантов из пористых памятников на тканевой основе, а также из камня.

Объектами исследований являлись органорастворимые консерванты - сополимеры: марки А-45 К, содержащий 45 мас.% бутилакрилата (БА), 50 мас.% винилацетата (ВА) и 5 мас.% метакриловой кислоты (МАК); полибутилметакрилат (ПБМА) марки НВ; сополимер 95 мас.% бутилметакрилата (БМА) с 5 мас.% МАК (марки БМК-5). Были синтезированы методом растворной полимеризации новые сополимеры следующего состава, (моль.%): 90 БМА-10 ВА; 95 БМА- 5 БА; 85 БМА- 10 ВА- 5 БА; а также сополимеры БМА с ВА, полученные радикальной полимеризацией сомономеров непосредственно в порах твердых цементно-песчаных образцов (ЦПО) [2]. Молекулярную массу полученных сополимеров оценивали по значениям характеристических вязкостей $[\eta]$ в ацетоне.

Моделями памятников служили: бязевая ткань (ГОСТ 29298-92), цементные

(ЦПО-0) и цементно-песчаные образцы, содержащие 90 мас. % речного песка и 10 мас.% портландцемента марки М- 400 (ГОСТ 10178-85) (ЦПО-90), а также доделочные массы из гипса и цементно-песчаных смесей, содержащие также 90 мас.% речного песка и 10 мас.% цемента (ЦПС-90). Доделочные массы для камня получали путем смешивания растворов поли(мет)акрилатов с мелкодисперсными частицами наполнителя с последующим отверждением образцов, находящихся в полиэтиленовых формах при комнатной температуре. Консерванты в виде растворов полимеров наносили на ткань кистью. В образцы камня раствор полимера проникал до полного насыщения путем самоизбирательной капиллярной пропитки. Для получения консерванта в порах цементно-песчаных и цементных моделей памятников сначала образцы пропитывали реакционной смесью, состоящей из сомономеров и инициатора, а затем помещали в термомешкаф для проведения полимеризации при 45°C. Образцы плотно упаковывали в фольгу и полиэтиленовую пленку.

Экстракцию полимеров из образцов проводили путем погружения их в растворитель на определенное время. Из ткани полимер экстрагировали этилацетатом или ацетоном в течение 30 минут. Из каменных образцов экстракцию проводили ацетоном и о-ксилолом в течение 60 суток. Об экстрагировании полимера из пористых образцов судили по изменению их массы.

Предварительно взвешенные образцы ткани и твердые каменные образцы погружали в растворитель, а затем через определенные промежутки времени их вынимали,

сушили и взвешивали. Экстракцию полимера из твердых пористых образцов проводили как до, так и после теплового воздействия.

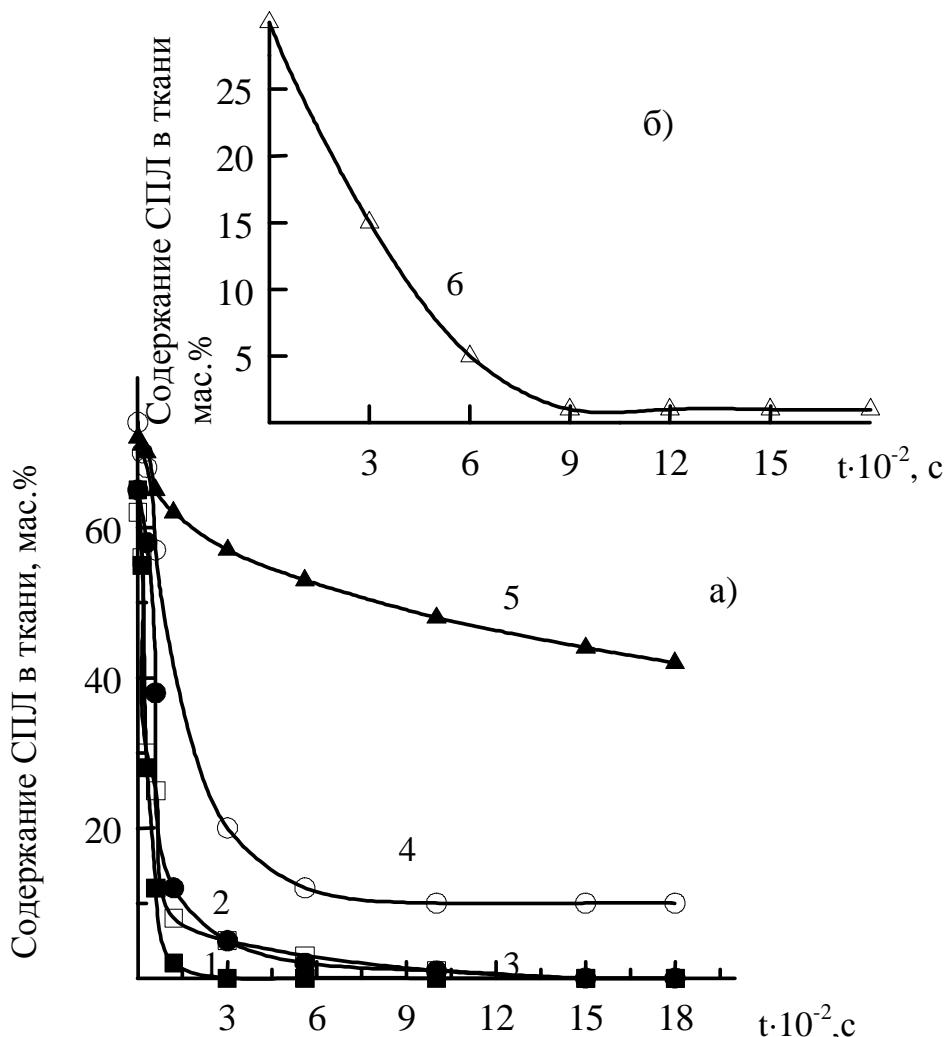


Рис. 1. Изменение содержания в ткани сополимеров (СПЛ) состава: а) 85 БМА-10 ВА-5 БА и б) А - 45К со временем (t) их экстрагирования этилацетатом (а) и ацетоном (б).

[η] сополимеров в ацетоне, дл/г: 1 и 2 - 0,07; 3-5 - 0,2

Температура прогрева: 1 и 3 без прогрева; 2, 4 и 6 - 150; 5 - 200 °С. Время прогрева 3 часа.

При погружении исходной ткани в растворитель наблюдалось его поглощение порами волокон ткани. Масса тканевого образца немного возрастала, а затем оставалась постоянной в течение длительного времени нахождения его в растворителе. При погружении ткани с нанесенными на нее полимерными слоями (рис.1а) или же пропитанной раствором сополимера А-45К (Рис.1б) происходило экстрагирование полимера из ткани. Об этом свидетельствует

убыль массы образцов ткани, обработанных (ко)полимерами. На уход (ко)полимеров из ткани в растворитель не оказывает влияния их состав, но влияет молекулярная масса. Закономерно, чем она выше, тем медленнее экстрагируется полимер. Быстрый и полный уход полимеров из образцов ткани свидетельствует о том, что (ко)полимеры сосредоточены, в основном, на поверхности волокон. Между волокнами и сополимером существует лишь

физическое (адсорбционное) взаимодействие. То есть, процесс укрепления ткани данными сополимерами без воздействия на них высоких температур является обратимым. Однако, при воздействии на композицию ткань-(ко)полимер высоких температур (150 и 200°C) этот процесс становится необратимым, так как полимер вы-

мывается из ткани не полностью. Очевидно, при высоких температурах происходит прививка (ко)полимера к целлюлозным волокнам ткани. Кроме того, под воздействием высокой температуры происходит также сшивание самих (ко)полимеров, о чем свидетельствовала нерастворимость их пленок в органическом растворителе.

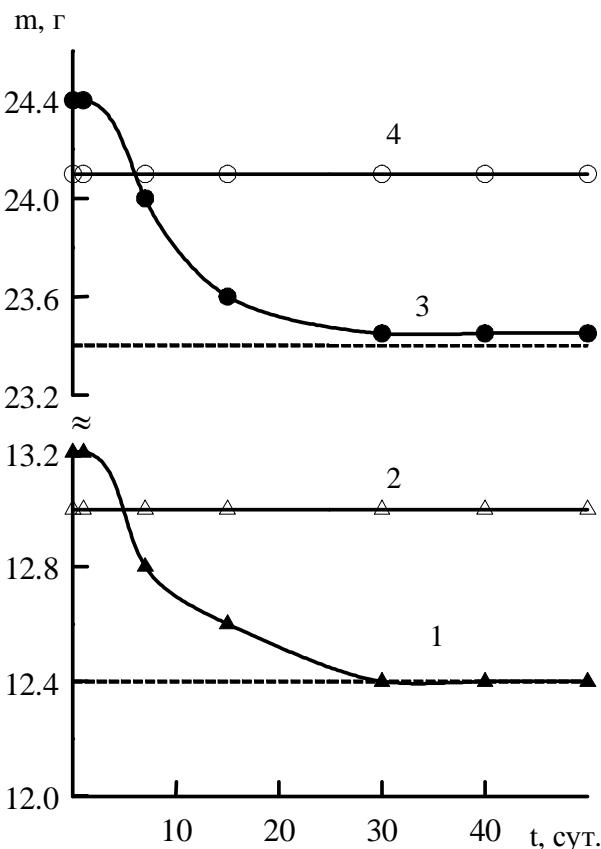


Рис. 2. Изменение массы (m) твердых образцов доделочных масс из гипса (1,2) и ЦПС-90 (3,4), полученных на основе 10% ацетоновых растворов БМК-5, со временем (t) экстрагирования из них (ко)полимера ацетоном.

Температура прогрева образцов: 1,3 – без прогрева; 2,4- 150°C. Время прогрева 75 часов. Пунктируя линия – содержание наполнителя в доделочной массе.

Реставрация каменных памятников состоит из двух составляющих. Это, во-первых, укрепление рыхлой структуры памятника и, во-вторых, заделка дефектов с помощью доделочных масс. При повторной реставрации иногда требуется удаление этих масс из памятника. В основном удаление доделочных масс проводят путем размягчения или полного распада под действием растворителя. Результаты исследования по экстрагированию полимерного

связующего ацетоном из твердых доделочных масс, полученных на основе 10% растворов БМК-5 и содержащих в качестве наполнителя цементно-песчаные смеси (ЦПС-90) и гипс, приведены на рис. 2. Видно, что (ко)полимер из доделочных масс вымывается ацетоном лишь из тех образцов, которые не подвергались прогреву при высокой температуре. Причем, только из гипсовых образцов (ко)полимер экстрагировался полностью (масса образца

после экстракции (со)полимера стала равна массе, содержащегося в нем наполнителя). Сам же гипсовый образец при этом разрушился. Образцы доделочных масс из ЦПС-90 после экстрагирования из них (со)полимера сохранили свою структуру. Поэтому часть (со)полимера, находящегося глубоко в мелких порах образца, не экстрагировалась. Однако доделочные массы из ЦПС-90 при этом становятся слабо хрупкими и поэтому могут быть удалены из реставрируемого памятника механическим путем. Если на доделочные массы воздействовать высокой температурой, то полимер из них не экстрагируется вообще. Причиной этого, как показали исследования по растворимости пленок БМК-5 после воздействия на них такой же температуры, является сшивание сополимера.

Таблица 1. Экстрагирование сopolимеров БМА-ВА из камня о-ксилолом в течение 60 суток

камень	Соотношение мономеров, мас.%		Масса образцов, г			% экстрагированного полимера
	БМА	ВА	исходных	заполимеризованных	после экстракции	
ЦПО-0	100	0	34	35	34	100
	90	10	35	38	36	70
	80	20	30	34	31	75
	50	50	31	34	32	70
	0	100	34	38	35	75
ЦПО-90	100	0	29	31	29	100
	90	10	31	34	31	100
	80	20	29	33	29	100
	50	50	32	35	32	100
	0	100	31	34	31	100

Таким образом, установлено, что исследуемые полимеры химически не взаимодействуют с материалом памятников и могут быть удалены из них растворителем. И лишь жесткие условия старения при прогреве могут привести к обратимым последствиям, то есть к потере консервационной обратимости и способности акрилового сополимера экстрагироваться из памятника.

Консервацию памятников из камня можно также проводить путем пропитки мономерами и последующей полимеризацией их в порах. Для оценки обратимости этого процесса было изучено экстрагирование из цементных (ЦПО-0) и цементно-песчаных (ЦПО-90) образцов сopolимеров, образовавшихся при сополимеризации мономеров БМА с ВА в порах. Из данных таблицы видно, что из цементных образцов (средний радиус пор $r_{cp} = 59$ нм) сopolимеры экстрагировались не полностью, а из цементно-песчаных, размер пор которых значительно больше ($r_{cp} = 578$ нм) - полностью. При этом образцы из ЦПС-90 разрушились полностью, а из ЦПО-0 – частично. Следовательно, данный метод консервации памятников из камня является также обратимым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- Бобиков П.Д. Изготовление художественной мебели. М., 1988. 281с.
- Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Спиридонова Е.П. //Вестник Нижегородского университета им. Н.И.Лобачевского. Серия «Химия». 2006. Вып. 1(5). С. 83.
- Никитин М.К., Мельникова Е.П. Химия в реставрации. Справочное пособие. М.-Л.: Химия, 1990. 304 с.

**EXTRACTION POLYACRYLATES FROM POROUS MATERIALS OF MONUMENTS
AS PRESERVATION REVERSIBILITY ESTIMATION**

Yemelyanov D.N., Volkova N.V., Talovin D.S., Moldova A.A., Smirnova O.V.

Nizhniy Novgorod N.I. Lobachevsky state university

By extracting acrylic (co)polymers with an organic solvent from monuments on fabric support and stone the reversibility of their conservation with the above (co)polymers on condition that the monuments will be kept under museum conditions without the action of high temperatures has been shown.