

Т.С. Федосеева
О.Н. Беляевская
В.И. Гордюшина
Е.Л. Малачевская
С.А. Писарева

РЕСТАВРАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Министерство культуры Российской Федерации
Государственный научно-исследовательский институт реставрации



Министерство культуры Российской Федерации
Государственный научно-исследовательский институт реставрации

Т. С. Федосеева
О. Н. Беляевская
В. И. Гордюшина
Е. Л. Малачевская
С. А. Писарева

РЕСТАВРАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Курс лекций



МОСКВА «ИНДРИК» 2016

УДК 73/76
Ф 32

Курс лекций рассмотрен и рекомендован к печати
Редакционно-издательским советом ГосНИИР

Ответственный редактор: *Е. Л. Малачевская*
Редактор: *Г. И. Герасимова*
Ответственный за выпуск: *О. Л. Фирсова*

Редакционно-издательский совет ГосНИИР
С. В. Филатов – председатель
Г. И. Алексеева
М. М. Красилин
И. Г. Равич
Н. Л. Ребрикова
О. Л. Фирсова
О. В. Яхонт
И. В. Лебедева – секретарь

**Федосеева Т. С., Беляевская О. Н.,
Гордюшина В. И., Малачевская Е. Л., Писарева С. А.
Реставрационные материалы. Курс лекций. —
М.: Индрик, 2016. — 232 с.**

ISBN 978-5-91674-421-7

Настоящее учебное пособие создано на основе курса лекций Татьяны Сергеевны Федосеевой «Материалы для реставрации живописи и предметов прикладного искусства». Учтена доработка текста, выполненная после издания (1999) самой Т. С. Федосеевой и её коллегами.

В книге содержатся сведения о химическом составе, свойствах и областях применения широкого круга реставрационных материалов, включая природные и синтетические адгезивы, консолиданты, покровные материалы, растворители, пигменты.

Анализируются причины разрушения музейных экспонатов; характеризуются особенности технологии реставрации живописных произведений, предметов из дерева, стекла, рукописей на пергаменте; приводятся сведения о современных материалах и технологиях, разработанных за рубежом.

Пособие предназначено для студентов художественных вузов и учащихся специальных учебных заведений, которые готовят реставраторов музейных ценностей, реставраторам, историкам искусства, археологам и музейным работникам.

ISBN 978-5-91674-421-7

© Государственный научно-исследовательский
институт реставрации (ГосНИИР), 2016
© Издательство «Индрик», 2016

Содержание

ГЛАВА 1. Введение в курс «Реставрационные материалы» (Т. С. Федосеева)	9
1.1. Классификация и выбор реставрационных материалов	10
1.2. Требования, предъявляемые к реставрационным материалам ...	11
1.3. Термины и определения	12
ГЛАВА 2. Природные реставрационные клеи (Т. С. Федосеева)	15
2.1. Глютиновые клеи	16
2.1.1. Строение молекулы коллагена	16
2.1.2. Свойства глютиновых клеев	18
2.2. Промышленно-выпускающиеся глютиновые клеи	26
2.2.1. Желатин	26
2.2.2. Клей мездровый	28
2.2.3. Клей костный	29
2.2.4. Клей казеиновый	30
2.3. Области применения глютиновых клеев	31
Приложение. Приготовление осетрового клея	32
ГЛАВА 3. Воски, смолы и воскосмоляные композиции (Т. С. Федосеева)	34
3.1. Воски	34
3.2. Смолы натуральные	35
3.3. Воскосмоляные композиции	38
ГЛАВА 4. Олифы (Т. С. Федосеева, Е. Л. Малачевская)	44
4.1. Растительные масла. Химическое строение. Механизм высыхания масла	45
4.2. Влияние пигментов на скорость высыхания олифы	47
4.3. Механизм старения пленок олифы	48
ГЛАВА 5. Покровные материалы (Е. Л. Малачевская)	50
5.1. Лаки отечественного производства	52
5.1.1. Лаки даммарные	52
5.1.2. Лак мастичный	52
5.1.3. Лак копаловый для художественно-живописных работ	52
5.1.4. Лак янтарный	52
5.1.5. Лак акрил-фисташковый покрывной для художественно-живописных работ	52
5.1.6. Лак АК-2130	53
5.1.7. Алкидные лаки	53

5.2. Лаки зарубежного производства	53
5.2.1. Лаки на основе акриловых полимеров	53
5.2.2. Лаки на основе виниловых полимеров	54
5.2.3. Лаки на основе циклогексановых смол	54
5.2.4. Лаки на основе гидрогенизированных углеводородных смол	55
5.2.5. Прочие синтетические лаки зарубежного производства	55
5.2.6. Лаки на основе натуральных смол зарубежного производства ...	56
ГЛАВА 6. Растворители	
(Т. С. Федосеева)	58
6.1. Классификация растворителей	58
6.2. Свойства растворителей, применяющихся в практике реставрации	60
6.2.1. Спирты	60
6.2.2. Простые эфиры	61
6.2.3. Циклические эфиры	61
6.2.4. Сложные эфиры	62
6.2.5. Ароматические углеводороды	62
6.2.6. Нефтяные растворители	63
6.2.7. Терпены	64
6.2.8. Кетоны	66
6.2.9. Хлорсодержащие растворители	66
6.2.10. Азот- и серусодержащие растворители	68
6.3. Понятие растворимости	68
6.4. Использование растворителей для расчистки живописи	70
6.4.1. Удаление лака	70
6.4.2. Удаление записей	71
6.4.3. Удаление олифы	71
6.5. Взаимодействие растворителей с укрепляющими материалами и элементами живописи	74
ГЛАВА 7. Удаление загрязнений, защитно-декоративных покрытий и поздних записей. Материалы и методы	
(Т. С. Федосеева)	77
7.1. Удаление загрязнений с красочного слоя и тыльника картины	77
7.2. Материалы для удаления или утоньшения лака и расчистки живописи	78
ГЛАВА 8. Синтетические реставрационные материалы	
(Т. С. Федосеева, В. И. Гордюшина)	82
8.1. Введение	82
8.2. Классификация синтетических материалов	83
8.3. Термины и определения	83

8.4. Химическое строение, свойства и области применения синтетических реставрационных материалов	85
8.4.1. Полимеры на основе поливинилацетата	85
8.4.2. Поливиниловый спирт	89
8.4.3. Поливинилбутираль	90
8.4.4. Полиакриламид	91
8.4.5. Полимеры класса акрилатов	92
8.4.6. Акриловые дисперсии	95
8.4.7. Кремнийорганические материалы	101
8.4.8. Фторсодержащие полимеры	108
8.4.9. Эпоксидные смолы	110
8.4.10. Полиуретановые полимеры	111
ГЛАВА 9. Материалы для реставрации рукописей на пергаменте (Т. С. Федосеева)	113
9.1. Строение пергаменты	113
9.2. Виды повреждений пергаменты	114
9.3. Технология варки пергаментного клея	115
9.4. Материалы для реставрации живописи миниатюр на пергаменте ..	116
9.5. Закономерности формирования клеевого шва при использовании синтетических адгезивов	119
9.6. Удаление загрязнений с пергаменты	120
9.7. Материалы для реставрации переплетов	122
9.7.1. Кожаные переплеты	122
9.7.2. Переплеты из других материалов	123
ГЛАВА 10. Материалы для реставрации стекла, керамики, фарфора (Е. Л. Малачевская, О. Н. Беляевская)	125
10.1. Состав стекла, керамики и фарфора	125
10.2. Виды повреждений и требования к материалам для реставрации изделий из силикатных материалов	126
10.3. Реставрационные операции	126
10.3.1. Очистка предмета	126
10.3.2. Склейка фрагментов	127
10.4. Синтетические клеи для склейки предметов из силикатных материалов	128
10.4.1. Оптические эпоксидные смолы	128
10.4.2. Полиуретановые клеи	129
10.4.3. Адгезивы на основе полисилазанов	129
10.5. Композиции для восполнения утраченных фрагментов экспонатов из фарфора и керамики	130
10.6. Консолиданты для укрепления деструктированного стекла и материалы для защитных покрытий	130
10.6.1. Причины разрушения стекла	130

10.6.2. Материалы для консервации экспонатов из корродированного стекла	133	
10.7. Композиции для восполнения утраченных фрагментов экспонатов из стекла	135	
ГЛАВА 11. Новые материалы и технологии в практике реставрации музейных экспонатов за рубежом (Т. С. Федосеева)		137
11.1. Адгезивы	137	
11.2. Консолиданты	141	
11.3. Защитные покрытия	142	
11.4. Новые технологии	142	
Приложение. Адгезивы и консолиданты зарубежного производства		143
ГЛАВА 12. Материалы для реставрации экспонатов из дерева (Т. С. Федосеева, В. И. Гордюшина)		148
12.1. Строение, химический состав и свойства древесины	148	
12.1.1. Строение древесины	149	
12.1.2. Химический состав древесины	151	
12.1.3. Свойства древесины	153	
12.1.4. Изменение свойств древесины под воздействием агрессивных факторов	163	
12.2. Материалы для укрепления древесины	166	
12.2.1. Консервация археологических деревянных объектов	167	
12.2.2. Традиционные материалы для укрепления сухой древесины музейных экспонатов	176	
ГЛАВА 13. Пигменты (С. А. Писарева)		191
13.1. Введение	191	
13.2. Пигменты	192	
13.2.1. Белые	192	
13.2.2. Синие	197	
13.2.3. Зелёные	202	
13.2.4. Красные	206	
13.2.5. Жёлтые	210	
13.2.6. Фиолетовые	214	
13.2.7. Коричневые	215	
13.2.8. Чёрные	216	
13.2.9. Металлические	217	
13.3. Смеси пигментов	218	
Список сокращений	220	
Литература	221	

Реставрация представляет собой род деятельности, направленный на сохранение культурных ценностей для будущих поколений в течение как можно более длительного времени.

Конечной целью реставрационного процесса является предотвращение разрушения или утраты предметов искусства в результате их естественного старения или воздействия неблагоприятных условий бытования; частной задачей реставрации является восстановление целостности и экспозиционного вида реставрируемого объекта. При реставрации живописи и предметов прикладного искусства это достигается путём осуществления таких операций, как соединение отдельных частей реставрируемого объекта, консолидация деструктированного авторского материала, восполнение утраченных фрагментов, удаление загрязнений, расчистка от поздних записей и поновлений, устранение деформаций, нанесение защитных покрытий и др. Для выполнения этих операций требуется большой ассортимент реставрационных материалов.

Выбор реставрационного материала является одним из важнейших этапов реставрационного процесса, поскольку мы имеем многочисленные свидетельства того, как в результате применения непригодных материалов или неправильной технологии их использования ценнейшие памятники культуры либо были безвозвратно утрачены, либо находятся в аварийном состоянии.

Например, катастрофические последствия имело использование щелочей и кислот для раскрытия и промывки фресковой живописи: киноварь, синие и зелёные пигменты не только изменяли тональность – в некоторых случаях написанные этими пигментами фрагменты живописи разрушались.

При реставрации в 1880-е гг. стенописей Кирилловского храма в Киеве, для защиты фресок XII в. от действия конденсационной влаги, их покрыли воскосмоляными мастиками, следствием чего явилось не только искажение тональности и фактуры живописи, но и нарушение паропроницаемости штукатурки.

В 30-е – 50-е гг. XX в. непоправимый урон старинным фрескам был нанесён применением (для их укрепления) растворов казеина. Во многих памятниках древнерусского зодчества, в том числе в соборах Московского Кремля, укрепленные казеином стенописи в условиях переменного увлажнения и высушивания сначала начали шелушиться, а затем были полностью утрачены.

Неудачными были и первые попытки применения синтетических полимерных материалов в реставрационных целях. Например, применение растворов полибутилметакрилата для укрепления настенной темперной живописи в Софийском соборе в Вологде в 1960-х гг. привело

к изменению тональности и фактуры живописи. В Государственной библиотеке им. В. И. Ленина в 1960-х гг. для укрепления бумаги пытались использовать растворы полиметилметакрилата (ПММА), что привело к слипанию листов книг. Известны случаи растрескивания кожи, укрепленной клеем ПФЭ-2/10. В настоящее время широко используется бытовой клей ПВА (поливинилацетатная водная дисперсия), абсолютно непригодный для реставрационных целей из-за низкой биостойкости и повышенной жесткости клеевого шва. Этот печальный список можно продолжить, однако более подробно мы будем говорить об ограничениях применения тех или иных материалов в последующих разделах.

Задача правильного выбора материала очень сложна даже для опытного реставратора по целому ряду причин. Во-первых, практически не бывает совершенно одинаковых реставрационных ситуаций, и в каждом конкретном случае приходится корректировать известные, ранее апробированные методики. Во-вторых, ассортимент материалов, которые можно рассматривать как реставрационные, в общем-то, невелик, а требования, предъявляемые к таким материалам, являются достаточно жесткими, а зачастую и противоречивыми. Для правильного выбора материала и способа его применения реставратор не только должен пропустить через свои руки как можно больше материалов, но и располагать исчерпывающими сведениями об их свойствах.

1.1. Классификация и выбор реставрационных материалов

Материалы для реставрации любых видов живописи и предметов прикладного искусства можно классифицировать различным образом:

- по реставрационным операциям;
- в зависимости от вида повреждений и степени сохранности конкретного объекта.

По реставрационным операциям материалы делятся на основные и вспомогательные. **Основными** мы будем называть те, с помощью которых осуществляется реставрационный процесс, и которые (после его завершения) находятся в постоянном контакте с авторским материалом вплоть до повторной реставрации. К ним относятся: адгезивы, консолиданты, композиции для восполнения утраченных фрагментов и материалы для защитных покрытий. К **вспомогательным** материалам мы будем относить те, с помощью которых осуществляются реставрационные операции, и которые находятся в контакте с авторским материалом лишь временно. К ним относятся: фильтровальная, микалентная, папиросная и крафт-бумага, картон, различные пленки – полиэтиленовая (ПЭ), полиэтилентерефталевая (ПЭТФ), тефлоновая, растворители, составы и пульпы для удаления загрязнений и др.

Для реставрации объектов, выполненных из различных авторских материалов, могут использоваться как одинаковые, так и специфические для данного вида объектов реставрационные материалы. Например, для проведения одной и той же операции склейки при реставрации бумаги и пергамента используют разные адгезивы: в первом случае – мучной клей, а во втором – пергаментный.

Широко используемый для реставрации станковой масляной живописи осетровый клей из-за низкой биостойкости непригоден для укрепления настенной живописи в неотопливаемых памятниках. В то же время с помощью осетрового клея осуществляются практически любые операции при реставрации всех видов живописи и многих предметов прикладного искусства из самых различных материалов. Специфическими являются материалы для реставрации экспонатов из стекла, керамики, фарфора, текстиля, кожи.

На одном и том же объекте реставрации могут использоваться самые различные материалы. Например, для укрепления красочных слоев – шелушащегося и распыленного, лишенного связующего, – требуются совершенно разные клеи: в первом случае адгезив должен формировать сплошной адгезионный шов между склеиваемыми поверхностями, во втором – пропитывать укрепляемый участок на максимально возможную глубину и консолидировать деструктурированный авторский материал.

В конечном итоге выбор материала всегда диктуется конкретной реставрационной задачей и зависит от **природы авторских материалов**, использовавшихся при изготовлении произведений искусства, от **вида повреждений** и **степени сохранности объекта**.

1.2. Требования, предъявляемые к реставрационным материалам

Ко всем материалам, независимо от вида объекта реставрации, предъявляются четыре основополагающих требования.

1. **Долговечность**, то есть все материалы, предназначенные для использования в контакте с музейными объектами, должны сохранять стабильность свойств в течение, по крайней мере, пятидесяти лет после реставрации. Это значит, что в процессе естественного старения, которому подвержены все без исключения предметы материального мира, не должна нарушаться связь между авторским и реставрационным материалами, и не должны изменяться свойства самого реставрационного материала – он не должен изменять цвет, становиться жестким или хрупким и т. д.

2. **Материалы не должны исказить первоначального замысла художника, то есть не должны изменять фактуры и тональности авторского материала.**

3. **Материал должен быть обратимым**, точнее – он не должен препятствовать повторной реставрации.

Что касается требования обратимости, которое по определению предполагает возможность полного удаления реставрационного материала из объекта в случае необходимости повторной реставрации, то это требование в большинстве случаев невыполнимо, так как количественное извлечение вещества, адсорбированного в объеме пористой структуры, проблематично, если вообще возможно.

4. **Прочность реставрационного материала не должна превышать прочности авторского.**

Кроме вышеперечисленных требований, для каждого вида объектов реставрации существуют свои специфические требования, связанные чаще всего с условиями их бытования. Например, к материалам для реставрации живописи в неотопливаемых памятниках или скульптуры, находящейся на открытом воздухе, предъявляются жесткие требования по атмосферо-, влаго- и биостойкости. Для предметов музейного хранения эти требования не столь жестки, но если они находятся в постоянной экспозиции в музеях или на выставках, для их реставрации необходимы материалы, характеризующиеся повышенной светостойкостью.

1.3. Термины и определения

Адгезивы (клеи) – вещества, обеспечивающие надёжную и долговременную связь между элементами реставрируемого объекта.

Консолиданты (укрепляющие составы) – материалы, обеспечивающие прочную и долговременную связь между частицами деструктированного авторского материала.

Композиции для восполнения утраченных фрагментов – как правило, двухкомпонентные системы, состоящие из наполнителя и связующего; после отверждения эти составы должны максимально приближаться по свойствам и внешнему виду к авторскому материалу.

Покровные материалы – матовые или глянцевые лаки, олифы, наносимые на поверхность живописи или предметов декоративно-прикладного искусства защитно-декоративные покрытия. По происхождению и химическому составу материалы принято делить на природные и синтетические.

К **природным материалам**, в первую очередь, относятся наиболее часто применяющиеся в практике реставрации клеи природного происхождения. Они делятся на клеи животного и растительного происхождения.

Клеи **животного** происхождения, в свою очередь, в соответствии с типом белка, составляющего основу клея, делятся на глютиновые, казеиновые и белки куриного яйца.

Глютиновые клеи. Изготавливаются из животного сырья в результате специальной обработки кожи и костей различных животных.

Основу глютиновых клеев составляет белок коллаген. К этой группе клеев относятся: костный (столярный), кожный (мездровый, телячий, кроличий, пергаментный) и рыбий (из кожи и плавательных пузырей рыб, в частности осетровых, который носит название осетрового клея), а также желатин пищевой (желатина) и фотожелатин.

Казеиновые клеи. Казеин – главный белковый компонент молока. Молекула казеинового белка содержит 169 аминокислотных групп, богата фосфосерином. Вещество бело-жёлтого цвета, не растворяющееся во многих органических растворителях, набухающее в воде. Химическую основу казеина, получаемого из молочной сыворотки, составляют фосфопротеиды. При слабом подщелачивании воды казеин образует вязкий раствор, обладающий высокой клеящей способностью.

Используется для приготовления клея, в качестве связующего красок, входит в состав грунтов и штукатурок. Использовался также для приготовления казеиновой темперы, которая в комбинации с известью применялась для стенописей, находившихся на открытом воздухе. В XIX–XX вв. растворы казеина широко применялись в реставрации настенной живописи для подклейки и консолидации красочного слоя клеевой и темперно-клеевой живописи. Однако в этом качестве казеин оказался непригодным, так как укрепленный им красочный слой часто растрескивался и утрачивался. После выявления негативного действия казеина на красочные слои он был запрещён к использованию в качестве укрепляющего материала при реставрации темперно-клеевой настенной живописи.

Эмульсия желтка куриного яйца. Органическую основу желтка составляют белки и жиры (сочетание различных фосфолипидов), а также витамины А, Б и Д; минеральную основу составляют фосфорная кислота и различные элементы – кальций, магний, хлор и др.

К клеям **растительного** происхождения относятся камеди и отвары злаков.

Камеди. Представляют собой затвердевший сок деревьев и кустарников, вытекающий из пораженных участков коры. К камедям относят сок таких плодовых деревьев, как вишня, черешня, слива, абрикос, миндаль, персик, а также сок тропических акаций, произрастающих в лесах Азии, Африки и Австралии (например, *Penaca Sarcocola* африканская или персидская; *Elemi*; акация *Senegali Kordofan*; *Varek*), называемый гуммиарабиком. Камеди относятся к полисахаридам и по химическому составу представляют собой калиевые, кальциевые и магниевые соли арабиновой кислоты. В отличие от смол, камеди растворяются в воде, но не растворяются в спиртах и эфирах. В реставрации камеди находят ограниченное применение. Они используются в качестве адгезивов и связующих, например, при изготовлении акварельных красок.

Отвары злаков. Это известный всем мучной клей и крахмальный клейстер. По химическому составу адгезивы растительного происхождения в большинстве случаев относятся к классу углеводов.

В реставрационной практике в качестве адгезивов используются **воскосоляные композиции**, состоящие из пчелиного воска и различных природных смол – канифоли, даммаровой смолы, шеллака, мастикса и др.

На основе смол растительного происхождения изготавливаются различные художественные и реставрационные лаки – **даммаровый, мастичный, шеллачный** и др.

При производстве олиф используются растительные масла – льняное, конопляное, ореховое, маковое и др.

Ассортимент реставрационных материалов, применяющихся в отечественной и зарубежной практике, на сегодняшний день сформировался. Он достаточно широк и включает как природные, так и синтетические материалы.

Среди **синтетических материалов** присутствуют не только клеи и покровные материалы, широко используются синтетические грунты, холсты и всевозможные доделочные композиции. В ассортименте и отечественных, и зарубежных материалов присутствуют как специально разработанные для реставрационных целей, так и продукты, выпускающиеся промышленностью для других нужд, но отвечающие жестким требованиям, предъявляемым к реставрационным материалам.

В дальнейшем обсуждение природных и синтетических реставрационных материалов будет проводиться по следующей схеме: химическое строение, физико-химические и физико-механические свойства, области применения. К физико-химическим свойствам относятся: молекулярная масса, вязкость растворов, паропроницаемость и т. д.; физико-механические свойства включают: прочность плёнок при растяжении, относительное и остаточное удлинение, модуль упругости, твёрдость и т. д. Важными для реставрационных материалов являются и такие свойства, как водостойкость и влагостойкость, атмосферостойкость и долговечность, которые проверяются в условиях ускоренного тепло-влажностного старения. Мы также будем обсуждать деформационные свойства материалов, подразумевая под ними способность материала противостоять различным переменным и постоянным механическим нагрузкам.

* * *

1. Выбор материала является важнейшим этапом реставрационного процесса.

2. Реставрационные материалы выбираются в соответствии с реставрационными операциями, природой и состоянием авторского материала, видом повреждений.

3. По химическому составу и способу получения материалы подразделяются на природные и синтетические.

4. Реставрационные материалы должны быть долговечными, обратимыми и не должны искажать тональности и фактуры авторского материала, а также не должны превышать его прочности.

Природные реставрационные клеи

В начале становления реставрации как самостоятельной области деятельности человека в качестве реставрационных материалов использовали те же клеи, олифы и лаки, которыми пользовались создатели произведений искусства; применялись методы их изготовления, аналогичные тем, которые находились в арсенале древних мастеров.

На протяжении десятилетий такие материалы, как казеин, осетровый, мездровый и столярный клеи, воскосмоляные мастики, эмульсии желтка и белка куриного яйца, отвары злаков, камеди и др. находились в арсенале реставраторов и в подавляющем большинстве случаев позволяли решать широкий круг реставрационных задач. Традиции использования природных материалов сохранились и в настоящее время, приверженцы традиционной школы реставрации успешно работают природными материалами.

Однако, как упоминалось в первой главе, старинные методики не всегда позволяли решить главную задачу реставрационного вмешательства – осуществить длительное сохранение предмета искусства: музейные экспонаты и, особенно, настенная живопись часто нуждались в повторной реставрации. Так, например, в Успенском соборе во Владимире в 1931 г. пробные укрепления живописи, по методу химика А. Д. Чиварзина, были проведены казеиново-силикатными растворами с использованием пульверизатора. В результате усадки при высыхании клея, красочный слой растрескался, на поверхности образовалась блестящая плёнка. Материал был признан непригодным, и в дальнейшем укрепление проводилось казеином. Однако укрепление и этим материалом привело к шелушению, растрескиванию, а в некоторых местах и к осыпям красочного слоя.

Тем не менее, в 1950-е – 1960-е гг. повторные укрепления производили тем же казеином, что опять привело к шелушению и отставанию красочного слоя. Практически все стенописи, укрепленные в начале и середине XX в. казеином, не выдержали испытания временем. В 1970-х гг. этот материал был официально признан непригодным для реставрационных целей и запрещён к использованию для реставрации настенной живописи.

Приверженность реставраторов природным материалам не случайна, она обусловлена их уверенностью в том, что реставрационный материал по своей природе должен быть родственным авторскому связующему, поскольку авторская живопись в благоприятных условиях сохраняется веками. При этом считается, что реставрационный процесс заключается в восстановлении исходной структуры красочного слоя за счёт введения природного связующего в виде растворов или эмульсий, и если, например, разрушенный в результате утраты связующего красочный слой темперной живописи пропитать эмульсией

желтка куриного яйца или казеином, то можно восстановить исходную структуру красочного слоя живописи.

На самом деле связующее живописного материала нельзя рассматривать изолированно, вне связи с пигментом. Для получения краски природные пигменты сначала размалываются до порошкообразного состояния, а затем краски перетирают (так называется процесс смешения пигмента и связующего). При этом в процессе длительного и очень тщательного смешения компонентов краски протекают механохимические реакции, в ходе которых функциональные группы молекул связующего взаимодействуют с поверхностью частиц пигмента, образуя композитный материал. Физико-механические и деформационные свойства такого материала принципиально отличаются от свойств того же природного связующего, сформированного в виде плёнки. Отсюда следует, что путём введения в разрушенный красочный слой нового связующего, в виде раствора или эмульсии, невозможно восстановить первоначальную структуру живописного материала. В этом смысле необходимо признать, что любое реставрационное вмешательство следует рассматривать как процесс введения в произведение искусства **инородного материала**.

По прошествии времени появились трагические доказательства того, что укреплённые природными адгезивами произведения искусства, находившиеся в неблагоприятных условиях, начали интенсивно разрушаться.

Реставраторы были вынуждены обратиться к химикам с просьбой подыскать альтернативные материалы, способные противостоять более жёстким условиям существования произведений в изменившейся исторической и экологической обстановке.

В настоящее время синтетические и природные материалы успешно сосуществуют, при этом имеются области преимущественного использования природных материалов, например, в реставрации икон. Одновременно существуют задачи, для решения которых применение природных материалов является неприемлемым, например, реставрация стенописей в неотопливаемых памятниках. Для реставрации предметов прикладного искусства из стекла, керамики, фарфора синтетические материалы оказались предпочтительнее природных, поскольку обеспечивают более надёжное и долговременное укрепление реставрируемых объектов.

2.1. Глютиновые клеи

2.1.1. Строение молекулы коллагена

Традиционными и наиболее популярными природными адгезивами в практике реставрации станковой темперной и масляной живописи, деревянной полихромной скульптуры, резного золочёного декора и др. являются **глютиновые клеи**. В эту группу природных адгезивов входят осетровый, мездровый и костный клеи.

В отечественной практике реставрации станковой живописи, как правило, используется **осетровый клей**, получаемый из плавательных пузырей осетровых рыб (осетра, белуги, стерляди, севрюги, сома). Наряду с осетровым клеем, для укрепления красочного слоя и грунта находят применение **мездровый клей** и **фотожелатин**. Для реставрации рукописей на пергаменте применяется **пергаментный клей**, который изготавливается из старого или нового пергамента.

В зарубежной реставрационной практике часто используют **кроличий клей**, который получают из кожи кроликов.

Для укрепления красочного слоя и грунта икон используются исключительно природные глинистые клеи, не растворяющиеся в органических растворителях. В процессе реставрации икон, в большинстве случаев приходится удалять состаренную потемневшую олифу и / или поздние записи и поновления с помощью сильных растворителей или их комбинаций. Если для подклейки красочного слоя или укрепления левкаса использовать синтетические адгезивы, то при расчистке сформированный в процессе укрепления адгезионный слой полностью растворится.

По химическому составу глинистые клеи представляют собой водные растворы белка **коллагена**, полимерная молекула которого состоит из более чем 20 аминокислот. Сырьём для получения коллагена служат кожа телят, кроликов, рыб, кости и сухожилия крупного рогатого скота, плавательные пузыри осетровых рыб и пр. В зависимости от происхождения этого белка химический состав и свойства коллагена существенно различаются.

Если мы посмотрим на таблицу 1, то увидим, что, хотя набор аминокислот для коллагенов разного происхождения один и тот же, их соотношение различно, отличается также и порядок их расположения в полимерной цепи.

Таблица 1

Состав коллагенов различного происхождения

Аминокислоты, аммиак, азот	Кожа быка	Кожа рыбы	Плавательный пузырь рыбы	Кости быка
	Число остатков на 1000 аминокислот			
1. Лизин	25,7	24,2	21,8	26,2
2. Оксализин	6,6	5,3	10,7	6,4
3. Гистидин	4,3	5,1	4,8	5,8
4. Аргинин	44,7	51,0	52,4	49,0
5. Аспаргиновая кислота	49,4	48,6	47,5	49,8
6. Глутаминовая кислота	71,5	78,9	70,5	75,9
7. Аммиак	(44)	(46,8)	(41)	(41,8)

8. Пролин	118,6	126,0	102,2	118,8
9. Оксипролин	92,6	73,1	82,0	100,8
10. Серин	38,4	43,7	50,5	37,8
11. Треонин	18,0	26,1	29,2	19,7
12. Глицин	335,0	311,0	337,0	314,0
13. Аланин	109,7	128,0	118,9	109,7
14. Валин	19,9	21,3	18,0	21,2
15. Метионин	6,2	4,0	8,8	5,1
16. Изолейцин	13,5	12,2	11,4	12,3
17. Тирозин	5,1	1,1	2,4	2,9
18. Фенилаланин	13,4	15,3	14,1	16,3
19. Азот	18,6	18,2	18,5	18,3
20. Лейцин	26,9	25,2	17,7	27,9

Что же представляют собой эти аминокислоты? В таблице 2 приведён аминокислотный состав коллагена, полученного из кожи быка. Видно, что каждая аминокислота содержит свою специфическую **полярную группу** – OH, NH, NH₂, PO₃, SH, COOH, H и др. Взаимодействие этих групп друг с другом приводит к тому, что молекулы коллагена формируют пространственную структуру в виде тройной спирали, общая молекулярная масса которой составляет несколько сотен тысяч единиц. Вышеупомянутые полярные группы в результате электростатического взаимодействия образуют связи, удерживающие молекулярные цепи в свёрнутом в спираль положении (рис. 1).

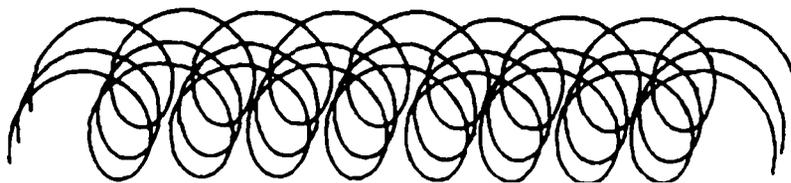


Рис. 1. Тройная спираль молекулы коллагена

2.1.2. Свойства глютиновых клеев

Наличие большого количества полярных групп обуславливает два важнейших свойства глютиновых клеев – повышенную **гидрофильность** и очень высокую **адгезию** к различным подложкам. Кроме того, глютиновые клеи характеризуются уникальной **стабильностью**.

При соприкосновении с влагой воздуха плёнка осетрового клея интенсивно набухает, и её объём увеличивается более чем на тысячи процентов (**гидрофильность**).

Твёрдый коллаген набухает в холодной воде, но если его нагреть до температуры 40°C , тройная спираль распадается на три независимые цепочки, называемые желатиной, которая полностью растворима в воде. Распад может происходить по одному из трёх механизмов, поэтому молекулярная масса (м. м.) и свойства полученной желатины могут существенно различаться: могут образоваться три цепи с м. м. 80 000–125 000 (а); может произойти распад на одну α -цепь (м. м. от 80 000 до 125 000) и одну β -цепь (м. м. 160 000–250 000) (б); третьим возможным вариантом является образование одной γ -цепи (м. м. 240 000–375 000) (в) (рис. 2).

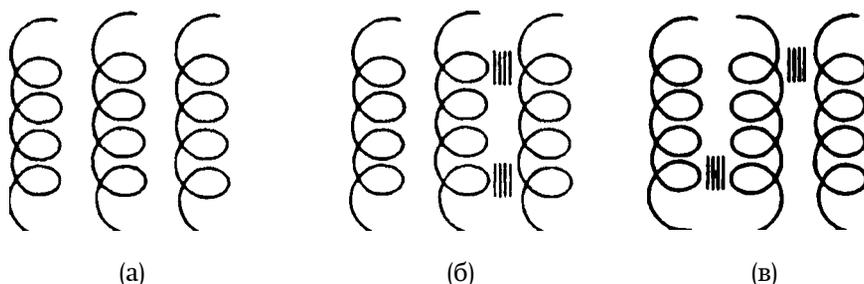


Рис. 2. Механизм распада молекулы коллагена при нагревании

Цель варки клея и состоит в том, чтобы изменить конформацию молекулы коллагена таким образом, чтобы тройная спираль, способная лишь к набуханию в воде, разделилась на отдельные полимерные цепочки, хорошо растворимые в воде при нагревании.

Желатина может существовать в виде раствора лишь в концентрации ниже 0,1% и при температуре выше 40°C . При более высоких концентрациях и более низких температурах раствор переходит в гель или, как говорят, «желатинирует». Переход из геля в раствор происходит не только при нагревании, но и при изменении pH раствора. В присутствии кислоты гель не образуется в течение очень длительного времени. Значение pH, при котором желатина переходит в растворимое состояние, называется **изоэлектрической точкой**.

С учётом разнообразия химического состава, молекулярно-массового распределения и пространственной конформации молекул, становится понятным, почему трудно получить глютиновые клеи с одинаковыми технологическими свойствами, и почему такое большое значение имеют условия варки клея. Изменение температуры и продолжительности варки клея приводит к изменению соотношения α -, β - и γ -желатины и, соответственно, её молекулярной массы, а следовательно, и таких свойств, как вязкость, механические и деформационные свойства.

Таблица 2.

Аминокислотный состав белка коллагена,
полученного из кожи быка

Аминокислоты и аммиак	% вес.	Число остатков на 1000	Функциональные группы
1. Лизин	3,4	24,8	NH ₂ -
2. Оксилизин	0,81	5,2	NH ₂ -
3. Гистидин	0,7	4,8	-NH-
4. Аргинин	7,98	47,9	-NH-, NH ₂ -
5. Аспарагиновая кислота	5,81	47,3	
6. Глутаминовая кислота	9,93	72,1	
7. Аммиак	0,74	41,8	NH ₂ -C=O
8. Пролин	13,36	129	-NH-, -C=O, -OH, -CH-NH-
9. Серин	3,64	39,2	HO-CH ₂ -
10. Треонин	1,79	16,6	-OH
11. Глицин	20,51	336,5	NH ₂ -
12. Аланин	8,09	106,6	CH ₃ -
13. Валин	2,06	19,5	(CH ₃) ₂ CH-
14. Метионин	0,55	3,9	-S-
15. Изолейцин	1,37	11,3	CH ₃ -
16. Лейцин	2,89	24,0	-CH ₂ -
17. Тирозин	0,8	4,6	-OH
18. Фенилаланин	1,79	12,6	-CH ₂ -
19. Цистеин	0,00	0,0	HS-
20. Глюкозамин	0,00	0,0	-CH ₂ OH, -OH, NH ₂ -
21. Гексоза	0,39	2,1	OH-, -CH ₂ OH

Таким образом, клеящий эффект глютиновых клеёв, а следовательно, и качество реставрации зависят от происхождения коллагена и технологии варки клея.

Для выполнения различных реставрационных операций используют глютиновые клеи разной концентрации. Для склейки применяют клеи 8% концентрации. Такие концентрированные растворы быстро формируют клеевой шов, не проникая глубоко в объём авторского материала. Растворами концентрации 4–5% подклеивают шелушащийся красочный слой икон, позолоты, картин на холсте, дублируют авторский холст на новую основу, в некоторых случаях используют для склей-

ки предметов прикладного искусства. В концентрации менее 4% клей применяют в качестве пропитывающего материала для укрепления де-структурированного или, как говорят реставраторы, «порошашего» авторского материала (грунтов, красочных слоёв и др.). Во всех случаях клей подогревается на водяной бане до температуры 28°C, при которой гель переходит в жидкое состояние. После подведения клея через микалентную или папиросную бумагу место склейки проглаживают утюжком, нагретым до температуры 50–60°C. Эта операция необходима для того, чтобы уменьшить вязкость клея и пропитать укрепляемый участок на максимально возможную глубину. Удаление воды из плёнки (сушка клея) производится в условиях медленного испарения влаги и под давлением груза, в противном случае возможны большие усадки с последующим растрескиванием укрепленного участка. Плёнка, образующаяся после испарения воды, имеет очень высокую жёсткость.

Для улучшения механических свойств и повышения биостойкости осетрового клея в него вводят мед в качестве **пластификатора** и Катамин АБ в качестве **антисептика**. Химический состав плёнок глютиновых клеёв не изменяется в течение столетий, анализ аминокислотного состава белков состаренных глютиновых клеёв свидетельствует, что окислительные процессы в них практически не протекают (**стабильность**).

Изучение свойств плёнок осетрового клея в 1980-х гг. было проведено во ВНИИР О. Н. Назаровой¹. В результате этих исследований было установлено, что ни при тепловом воздействии (температуры 120°C), ни под действием УФ-излучения процессы окисления молекул коллагена не имеют места. Введение мёда, в соотношении 1 : 1, не влияет на процесс старения, то есть модифицированные мёдом и антисептиком глютиновые клеи также характеризуются повышенной **стабильностью**. Присутствие мёда благоприятно сказывается практически на всех эксплуатационных свойствах осетрового клея, в частности улучшаются **адгезионные характеристики** (например, повышается прочность склейки холстов). Следует отметить, что введение Катамина АБ в присутствии мёда несколько ухудшает адгезионные свойства осетрового клея, однако его первоначальная адгезионная способность настолько велика, что снижение её даже на 47% не является драматичным.

В таблице 3 приведены данные О. Н. Назаровой по прочности склейки холстов осетровым клеем в присутствии мёда и Катамина АБ.

¹ Назарова О. Н. Изучение физико-механических и физико-химических свойств рыбьего клея с добавками Катамина АБ и мёда // Реставрация и консервация музейных ценностей. Музейное дело и реставрация памятников. ЭИ. М., 1984. Вып. 9. С. 1–4; Назарова О. Н., Потапов Е. Э. Исследование методом ИК-спектроскопии процессов старения рыбьего клея, содержащего Катамин АБ и мед // Там же. Вып. 7. С. 6–9.

Таблица 3

Влияние мёда и Катамина АБ на прочность склейки холста 6% осетровым клеем

Состав адгезива	Сопротивление расслаиванию, г/см ²	Изменение адгезии, %
Осетровый клей	785,5	
Осетровый клей + мёд (1 : 1)	1660	+110%
Осетровый клей + Катамин АБ (1 : 0,01)	1362	+73%
Осетровый клей + мёд + Катамин АБ (1 : 1 : 0,01)	470	-47%

В процессе испарения воды из раствора осетрового клея происходит значительная усадка плёнок, сопровождающаяся нарастанием **внутренних напряжений**. Как следует из данных таблицы 4, введение мёда и Катамина АБ позволяет снизить усадку более чем на 50%.

Таблица 4.

Величина усадки плёнок осетрового клея 10% концентрации

Состав адгезива	Усадка в % к немодифицированному клею
Осетровый клей + мёд (1 : 1)	33%
Осетровый клей + Катамин АБ (1 : 0,01)	55%
Осетровый клей + мёд + Катамин АБ (1 : 1 : 0,01)	44%

Другие авторы приводят более высокие значения усадки плёнок в результате испарения воды. Так, в работе Е. Б. Тростянской, Г. Н. Томашевич и Е. В. Сорокиной сообщается следующее. В процессе сушки плёнки, образованной из 8% раствора рыбьего клея, её вес уменьшается на 60–96%. При этом объёмная и линейная усадки клеевой пленки составляют: для непластифицированного клея 96%, пластифицированного мёдом (1 : 1) – 91%, а при соотношении мёда и клея 1 : 2,5 – 89%². Согласно результатам, полученным названными авторами, **пластифицирующий эффект мёда со временем исчезает**. Так, относительное удлинение, которое для исходных плёнок составляло 25%, 65–70% и 150%, после выдержки в течение года упало до 0, 10% и 40% соответственно.

Вообще потеря влаги для глютиновых клеев очень опасна и может быть необратимой, что приводит к полной утрате прочностных свойств. Эта особенность коллагена нагляднее всего проявляется при пересушивании кожи, которая в результате необратимой потери влаги полностью

² Тростянская Е. Б., Томашевич Г. Н., Сорокина Е. В. Клеевые составы для дублирования // Вопросы реставрации и консервации произведений изобразительного искусства. М., 1960. С. 173–182.

утрачивает эластичность. Это явление подробно рассмотрено в диссертационной работе Ю. П. Петушковой. Автор показала, что молекулы воды распределяются в коллагеновой матрице двояким образом. В виде свободных молекул, размещённых в свободном объёме молекул коллагена, и в связанном виде, когда гидроксильные группы присоединены к полярным группам белка Ван-дер-Ваальсовыми координационными связями³. Содержание воды первого типа регулируется относительной влажностью окружающего воздуха и может падать до минимальных значений, при этом прочностные и эластические свойства материала способны восстанавливаться после увлажнения.

Удаление **связанной** влаги при очень низких значениях относительной влажности наружного воздуха приводит к необратимому уменьшению свободного объёма и полной потере эластичности.

В обзоре, подготовленном О. В. Лелековой, приводятся результаты наблюдения за поведением икон, реставрированных осетровым клеем, в которых повторные разрушения наступили после изменения условий их содержания⁴. Так, при хранении икон в условиях пониженной температуры (от +6° до +9°С) и при относительной влажности 63–77% сохранность отреставрированных участков живописи оставалась неизменной вплоть до изменения условий хранения. В течение года температура и влажность в новых условиях изменялись следующим образом: январь – температура от +12° до +16°С, относительная влажность 57–40%; февраль – температура от +17° до +14°С, влажность 30–47%. В начале марта на отдельных иконах было отмечено коробление досок и расхождение клеевых швов, в середине марта появились вздутия грунта и шелушение красочного слоя. Приведённый пример является наглядным свидетельством того, как удаление влаги из клеевой пленки, вызванное повышением температуры и снижением относительной влажности, приводит к разрушению участков, ранее реставрированных осетровым клеем, и к необходимости повторной реставрации.

Глютиновые клеи характеризуются плохими **деформационными** свойствами, что является одной из причин разрушения отреставрированных объектов при их переменном увлажнении и высушивании. Остановимся на этом явлении несколько подробнее. Как говорилось выше, молекула белка коллагена представляет собой спираль, в которой полярные группы аминокислот, из которых состоит данный белок, находятся в фиксированном положении друг относительно друга на определённом расстоянии, при этом система находится в состоянии

³ Петушкова Ю. П. Определение влагосодержания и состояния воды в пергаменте и коже методом ядерного магнитного резонанса: [Реф.] // РИХМХЦ–НПС. 1982. Вып. 3. С. 26–31.

⁴ Лелекова О. В. Современное состояние реставрации древнерусской темперной живописи: проблемы и перспективы // РИХМХЦ–ОИ. 1985. Вып. 2. С. 3.

термодинамического равновесия. Пустоты называются свободным объёмом. При взаимодействии с влагой воздуха молекулы воды заполняют свободный объём и как бы раздвигают витки спирали, в результате чего происходит увеличение объёма, клей набухает. Если привес составляет порядка 1 500%, то и объём увеличится на столько же, в результате чего конформация молекулы существенно изменится.

При испарении влаги объём уменьшается, однако полярные группы в процессе набухания изменили положение в пространстве по отношению друг к другу; система перешла в неравновесное состояние, а жёсткость сегментов молекулы не даёт ей возможности вернуться к прежней конформации, в результате чего и возникают внутренние напряжения.

Если величина внутренних напряжений превышает величину адгезии, происходит отрыв по клеевому шву; если же эти величины сравнимы, имеет место растрескивание укрепленного участка.

В работе Е. А. Любавской были определены значения величин усадки и внутренних напряжений, возникающих в плёнках глютиновых клеёв при испарении воды⁵. Оказалось, что величина усадки плёнок в процессе сушки зависит от исходной концентрации клея – вплоть до 10%, при более высоких концентрациях эта величина становится постоянной и не зависит от концентрации. Процесс нарастания внутренних напряжений протекает с различными скоростями, причём наибольший рост внутренних напряжений наблюдается в первые часы сушки. В кожном и пергаментном клее максимальная величина достигается через 2–3 часа и составляет 18–20 МПа, а для осетрового и мездрового клеёв величина напряжений достигает 30 МПа уже через 60–90 минут. После достижения максимальных значений напряжений в материале начинают развиваться релаксационные процессы, сопровождающиеся снижением внутренних напряжений. За четверо суток в осетровом клее эта величина падает с 30 до 20 МПа, то есть уменьшается на треть, а в пергаментном и кожном клеях – всего на 10%.

Эти результаты свидетельствуют, что при одинаковом аминокислотном составе молекул коллагена технологические и эксплуатационные свойства клеёв существенно различаются в зависимости от материала, из которого клей приготовлен.

В таблице 5 приведены физико-механические характеристики глютиновых клеёв, из которых следует, что прочность плёнок всех исследованных клеёв одинакова, величины относительного удлинения различаются незначительно.

Следует обратить внимание на разброс величин относительного удлинения осетрового клея, сообщённых разными авторами. В работе Е. Б. Тростянской, Г. Н. Томашевич и Е. В. Сорокиной эта величина состав-

⁵ Любавская Е. А. Исследование глютиновых клеёв // Реставрация и консервация музейных художественных ценностей. ЭИ. М., 1985. Вып. 6. С. 6–10.

ляет 25%, Е. А. Любавская дает величину 6,5%, А. Р. Марготьева указывает величины от 2,5 до 5%⁶. В статье И. В. Назаровой и Е. Л. Малачевской приводятся значения относительного удлинения для непластифицированной плёнки осетрового клея – 15%, для пластифицированной мёдом в соотношении 1 : 1 – 100%⁷. Этот разброс объясняется тем, что разные авторы проводили испытания в разное время года, при различной влажности воздуха и на разном оборудовании. Ошибка определения величин прочности и относительного удлинения на разрывной машине составляет не менее 20%, поэтому почти все приведённые выше величины на самом деле находятся в пределах ошибки измерения. Строго говоря, для таких жёстких плёнок вообще неправомерно говорить об относительном удлинении, мерой жёсткости в этом случае правильнее считать величину модуля упругости при растяжении.

Таблица 5

Физико-механические свойства глютиновых клеев
(по данным Е. А. Любавской)

Название клея	Напряжение при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %
Осетровый	77	6,5
Мездровый	68	6,0
Пергаментный	60	6,8
Кожный	55	7,0

Осетровый клей более резко, чем пергаментный и кожный, реагирует на температуру. При нагревании до 100°C во всех клеях происходит линейная усадка, при этом коэффициент линейного термического расширения составляет: для осетрового клея – $1,2 \cdot 10^{-4}$, кожного – $5,2 \cdot 10^{-4}$, пергаментного – $4,2 \cdot 10^{-5}$. Это значит, что при воздействии температуры (например, при проглаживании тёплым утюжком) наибольшие термические усадки будут наблюдаться у плёнок осетрового клея, наименьшие – у пергаментного.

В монографии В. В. Филатова приведена методика наложения профилактических заклеек и укрепления левкаса с использованием осетрового клея. По этой методике концентрации растворов осетрового клея в первом случае составляют 2–3%, в случае укрепления левкаса путем пропитки – 2,5–3%, а для подклейки отставшего левкаса к доске – 7–8%⁸. При использовании более высоких концентраций укрепленный меловой грунт становится слишком жёстким и разрушается

⁶ Марготьева А. Р., Быкова Г. З. Способ изготовления пергаментного клея и его применение в реставрации древних рукописей // ХН. 1983. Вып. 8 (38). С. 144–148.

⁷ Назарова И. В., Малачевская Е. Л. О некоторых свойствах пленок осетрового клея: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1979. Вып. 1. С. 6–12.

⁸ Филатов В. В. Техника и реставрация темперной живописи. М., 1990. С. 65.

повторно, в результате чего икона становится «хронически больной» и требует постоянного переукрепления.

Проведённый О. В. Лелековой анализ реставрационной документации показывает очевидную тенденцию к снижению рабочих концентраций осетрового клея до 15% в 1960-х и до 8–10% – в 1970-х годах.

Как отмечалось выше, уменьшение жёсткости клея достигается за счёт введения мёда в качестве пластификатора, однако пластифицирующий эффект со временем уменьшается. Поэтому были предприняты попытки пластифицировать осетровый клей синтетическими полимерами. Хорошие результаты были получены при добавлении к мёду поливинилового спирта марок 6Э и 22Э в соотношении 2 : 2 : 1. При использовании в качестве пластификатора сополимерной дисперсии СВЭД, в количестве 7 мас. ч. на 100 мас. ч. сухого клея, удалось снизить его жёсткость в 4 раза.

В связи с изменением экономической ситуации и трудностями приобретения осетрового клея, для укрепления красочного слоя и грунта станковой темперной и масляной живописи в последнее время стали использовать пищевой желатин, фотожелатин, а также мездровый и кроличий клеи.

2.2. Промышленно-выпускающиеся глютиновые клеи

Промышленные природные клеи – желатин, мездровый, столярный, а также белковый казеиновый – используются для склейки деревянной основы живописи, приготовления композиций для восполнения утраченных фрагментов досок или заполнения отверстий от гвоздей, для склейки элементов мебели, деревянной скульптуры или предметов прикладного искусства из древесины.

2.2.1. Желатин

В отечественной промышленности желатин выпускается трёх марок:

– **желатин фотографический** (ГОСТ 25183-82);

– **желатин пищевой** (ГОСТ 11293-89), выпускается под марками: К-13, К-11, К-10, П-11, П-9, П-7;

– **желатин технический** (ГОСТ 11293-89), выпускается под марками: Т-11, Т-9, Т-7, Т-4, Т-2,5.

Для выработки пищевого и технического желатина используются:

– кость крупного рогатого скота (ГОСТ 16147);

– мягкое коллагенсодержащее сырьё от переработки шкур крупного рогатого скота (краевые участки от контурирования шкур, обезвоженные лобаши, спилок, спилковая обрезь, гольевая смесь, ОСТ 17-442);

– мягкое коллагенсодержащее сырьё от переработки шкур свиней (краевые участки свиных шкур, ТУ 49767, спилковая обрезь, ОСТ 17-442).

Технические характеристики желатина приведены в таблице 6.

Таблица 6

Свойства пищевого и технического желатина

Наименование показателя	Характеристика и норма для желатина										
	Пищевого						Технического				
	К-13	К-11	К-10	П-11	П-9	П-7	Т-11	Т-9	Т-7	Т-4	Т-2,5
Внешний вид	Гранулы, крупинки, пластинки, порошок						Гранулы, крупинки, пластинки, порошок, хлопья, чешуйки				
Цвет	От светло-жёлтого до жёлтого						От светло-жёлтого до светло-коричневого				
Размер частиц, мм, не более	5			10			10				
Массовая доля мелких частиц, %, не более	30						48				
Продолжительность растворения, мин., не более	25						Не нормируется				
pH водного раствора желатина с массовой долей 1%	От 5 до 7						От 5 до 7				
Массовая доля влаги, в %, не более	16										
Массовая доля золы, в %	2,0			1,5			2,5		3,5		
Прочность студня с массовой долей желатина 10%, Н, не менее	13	11	10	11	9	7	11	9	7	4	2,5
Динамическая вязкость раствора с массовой долей желатина 10%, МПа·с, не менее	21,5	20,5	18,5	20,0	17,4	14,4	15,4	13,3	12,3	9,2	8,2
Температура плавления студня с массовой долей желатина 10%, °С, не менее	32	32	30	32	30	27	31	30	29	26	23
Прозрачность раствора с массовой долей желатина 5%, не менее	50			45	35	25	40	30	20	Не нормируется	
Посторонние примеси, %, не более	Не допускаются			0,1							

Для пищевого желатина нормируются также такие показатели, как содержание сернистой кислоты в пересчёте на SO_2 (в %) и содержание различных микроорганизмов, в том числе бактерий.

2.2.2. Клей мездровый (ГОСТ 3252-80)

В отечественной промышленности мездровый клей выпускается в различном исполнении: **твёрдый** (в виде плиток, стружек, чешуек или гранул) и **галерта** (клеевой студень).

Мездровый клей выпускается под марками: КМЭ, КМВ, КМ-1, КМ-2 и КМ-3. Клеи всех марок получают из белковых отходов производства кожевенных и кожсырьевых заводов. В технике клей предназначается для абразивной, деревообрабатывающей и других отраслей промышленности.

Приготовление клея (по ГОСТу) производится следующим образом. Одну весовую часть измельчённого клея на три весовые части дистиллированной воды помещают в химический стакан и замачивают в течение 6–12 часов. Навеску чешуйчатого клея замачивают на 2 часа. Набухший клей нагревают на водяной бане при температуре не выше 75°C , при помешивании, до полного растворения. Приготовленный раствор фильтруют через металлическое или шёлковое сито или через марлю. Согласно ГОСТу, мездровый клей по физико-химическим показателям должен соответствовать нормам, указанным в таблице 7.

Таблица 7

Норма показателей для мездровых клеев различных марок

Наименование показателей	КМЭ	КМВ	КМ-1	КМ-2	КМ-3
Массовая доля влаги, %, не более (кроме галерты)	17	17	17	17	17
Массовая доля влаги в галерте, %, не более	68	68	68	68	68
Условная вязкость раствора клея (концентрация 14,82% безводного и беззольного клея), в условных градусах, не менее	6	5	4	3	2
Массовая доля золы в пересчете на абсолютно сухое вещество, %, не более	2,0	2,0	2,0	3	3,5
Загниваемость, сутки, не ранее	5	5	5	4	3
Клеящая способность, Н/м, не менее	1570	1570	1570	1370	1080
Массовая доля жира в пересчете на абсолютно сухое вещество, %, не более	0,3	0,3	0,3	0,5	0,8
рН водного 1% мас. раствора клея	5,5 – 7,5				

Для укрепления красочного слоя и грунта икон рекомендуется использовать мездровый клей марки КМЭ – «Экстра».

2.2.3. Клей костный (ГОСТ 2067-93)

В быту его называют **столярным клеем**. Изготавливается из костей животных с добавлением натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Производится следующих видов: гранулированный, дроблённый, чешуйчатый, плиточный, галерта. В зависимости от физико-химических показателей, вырабатываются клеи следующих марок: $K_{3,5}$; $K_{3,0}$; $K_{2,5}$; $K_{2,2}$; $K_{2,0}$; $K_{1,8}$. Клеи всех марок должны соответствовать требованиям, перечисленным в таблице 8.

Таблица 8

Характеристики и нормы показателей свойств костного клея

Наименование показателей	$K_{3,5}$	$K_{3,0}$	$K_{2,5}$	$K_{2,2}$	$K_{2,0}$	$K_{1,8}$
Массовая доля влаги, %, не более (кроме галерты)	17	17	17	17	17	17
Массовая доля влаги галерты, %, не более	59	59	59	59	59	59
Вязкость условная (ВУ), условные градусы (Энглера), не менее	3,5	3,0	2,5	2,2	2,0	1,8
Прочность склеивания древесины, МПа (кг/см ²), не менее	9,0	7,5	10	9,0	7,5	6,0
	(90)	(75)	(100)	(90)	(75)	(60)
Массовая доля золы, %, не более	3,5	3,5	3,0	3,0	3,0	3,5
Стойкость клея против загнивания, сутки, не менее	6	5	5	4	3	3
рН водного 1% мас. раствора клея	5,5 – 6,0					

Внешний вид и цвет:

– **гранулированного** – однородные гранулы, проходящие через сито с размером сторон ячейки в свету – 10 мм; для $K_{3,5}$ и $K_{3,0}$ – от жёлтого до тёмно-коричневого цвета; для $K_{2,5}$; $K_{2,2}$; $K_{2,0}$; $K_{1,8}$ – от тёмно-жёлтого до тёмно-коричневого цвета;

– **дроблёного** – частицы клея, проходящие через сито с размером сторон ячейки в свету – 10 мм; для $K_{3,5}$ и $K_{3,0}$ – от жёлтого до тёмно-коричневого цвета; для $K_{2,5}$; $K_{2,2}$; $K_{2,0}$; $K_{1,8}$ – от тёмно-жёлтого до тёмно-коричневого цвета;

– **плиточного** – плитки, площадью до 400 см², толщиной не более 16 мм, с сухой твёрдой поверхностью; с пузырьками воздуха, видимыми в проходящем свете; для $K_{3,5}$ и $K_{3,0}$ – от жёлтого до тёмно-коричневого цвета; для $K_{2,5}$ и $K_{2,2}$ – тёмно-жёлтого или коричневого цвета; для $K_{2,0}$ и $K_{1,8}$ – тёмно-коричневого цвета;

– **чешуйчатого** – хлопьевидные или порошкообразные частицы от светло-жёлтого до светло-коричневого цвета с сероватым оттенком;

– **галерты** – клеевой студень от тёмно-жёлтого до тёмно-коричневого цвета.

Согласно ГОСТу, для приготовления костного клея к одной весовой части сухого клея прибавляют одну часть воды и выдерживают при комнатной температуре не менее 2–3 часов (плиточный клей предварительно измельчают до размера частиц не более 10 мм). При использовании целых плиток замачивание проводят в течение 24 часов. Ёмкость с набухшим клеем или галертой помещают в водяную баню, повышая температуру от 20° до 75°С, до полного растворения клея.

Горячий клеевой раствор наносят на обе склеиваемые поверхности движением кисти в одну сторону. Когда нанесённый клей начнёт тянуться в нитки (1–2 мин.), склеиваемые поверхности совмещают и через 2–5 минут помещают под груз на 16–24 часа. Затем выдерживают в помещении без груза в течение 2–3 суток.

Столярный клей находит применение в реставрации мебели.

2.2.4. Клей казеиновый

Казеиновый клей в порошке предназначен для склеивания древесных материалов и древесины с картоном, а также для малярных работ с красками, устойчивыми к щелочам. Производится двух марок – «Экстра» (В-107) и «Обыкновенный» (ОБ).

Сырьём для производства казеинового клея служат:

- казеин технический кислотный, в зерне, по ГОСТу 17626;
- известь строительная воздушная гидратная, без добавок, I сорта, по ГОСТу 9179, или гидрат окиси кальция по Нормативно-технической документации;
- натрий фтористый технический по Нормативно-технической документации;
- купорос медный, марки А, I сорта, по ГОСТу 19317;
- керосин осветительный.

Нормы показателей свойств казеинового клея приведены в таблице 9.

Таблица 9

Нормативные показатели свойств казеинового клея

Наименование показателей	«Экстра» (В-107)	«Обыкновенный» (ОБ)
Степень измельчения, остаток на сите в %, с размером сторон ячейки в свету, мм: 0,5, не более 1,2	5 Не допускается	– Не допускается
Растворимость в воде	Однородная масса, не содержащая комков	Однородная масса, не содержащая комков
Динамическая вязкость стандартного раствора клея при 20°С, П	От 10,8 до 27	Не нормируется
Сохранение стандартным раствором клея вязко-текучего состояния, ч., не менее	5	4

Сохранение состояния плотного эластичного студня, образованного стандартным раствором клея, ч., не менее	24	Не нормируется
Прочность склеивания древесины, МПа (кг/см ²), не менее: при сухом испытании при мокром испытании	10,5 (105) 7,2 (72)	7,5 (75) 5,2 (52)

По внешнему виду казеиновый клей представляет собой однородный порошок серого цвета, без посторонних включений, с незначительным количеством комков, распадающихся при лёгком растирании. Запах специфический, но не гнилостный.

Приготовление стандартного раствора казеинового клея: 47,6 г казеинового клея помещают в стеклянный стакан и порциями наливают 100 мл воды при постоянном перемешивании. Раствор клея выдерживают в течение 1 часа на водяной бане при температуре $17,5^{\circ} \pm 2,5^{\circ}\text{C}$, периодически перемешивая.

Если эти клеи используют для склейки древесины, при работе с ними необходимо соблюдать некоторые правила:

- влажность склеиваемой древесины не должна превышать 15%;
- температура в помещении не должна быть ниже 18°C ;
- оптимальная толщина клеевого шва должна составлять от 0,08 до 0,15 мм.

Все перечисленные природные клеи обладают очень хорошими адгезионными свойствами, однако имеют недостатки, существенно ограничивающие использование этой группы клеев для реставрационных целей. К наиболее важным недостаткам относятся низкая биостойкость и повышенная склонность к усадкам.

В условиях воздействия на склеенные объекты переменного увлажнения и высушивания в клеевой пленке накапливаются внутренние напряжения, способные привести не только к нарушению адгезионной связи, но и к разрушению авторского материала.

2.3. Области применения глютиновых клеев

Реставрация станковой темперной живописи. Водные растворы осетрового, мездрового клеев и желатин используются для наложения профилактических заклеек, укрепления красочного слоя и деформированного грунта, подклейки грунта и паволоки к деревянной основе, в качестве связующего реставрационных грунтов и композиций для заделки трещин и отверстий от удаленных гвоздей.

Реставрация произведений искусства на пергаментной и бумажной основе. Для укрепления красочного слоя, заделки прорывов, наложения заплат используют пергаментный клей, сваренный

из обрезков нового или старого пергамента. Для проклейки корешков книг, подклейки кожаных переплётów к доске или картону используются столярный или мездровый клеи.

Реставрация станковой масляной живописи. Осетровый клей используется для наложения профилактических заклеек, укрепления красочного слоя, подклейки кромок к новому холсту, дублирования картин на новую основу, а также в качестве связующего для реставрационных грунтов.

Реставрация резного золочёного декора и полихромной скульптуры. Осетровый, мездровый и редкостолярный клеи используются для подклейки позолоты к левкасу, левкаса к деревянной основе, укрепления деструктированного левкаса, укрепления красочного слоя полихромной скульптуры.

Приложение

Приготовление осетрового клея⁹

1. Измельчить клей.
2. Взвесить количество, необходимое для приготовления клея заданной концентрации.
3. Залить холодной дистиллированной или дважды прокипяченной водой так, чтобы вода покрыла кусочки клея.
4. Оставить набухать в течение 12–14 часов.
5. Кусочки набухшего клея собрать в комки и разминать руками до образования тестообразной массы белого цвета.
6. Перенести комочки в ёмкость, в которой будет вариться клей; затем, добавляя воду, в которой клей набухал, растереть кусочки в воде руками.
7. Кастрюлю поместить на водяную баню и нагревать при температуре не более 70°C до тех пор, пока комочки клея полностью растворятся в воде, и полученный раствор станет прозрачным.
8. Отфильтровать клей в горячем состоянии через двойной слой марли.
9. Добавить антисептик (Катамин АБ) (2–3%).
10. Готовый раствор клея перелить в стеклянную или эмалированную посуду и оставить до застывания. Через 10–12 часов клей нарезают ножом на квадратики размером 2 × 2 см. Разложить на ПЭ плёнке и сушить при открытом доступе воздуха.

Предполагается, что сухой свежеприготовленный клей содержит 12–15% воды, то есть его концентрация составляет 85%. Следует заметить, что содержание воды в свежеприготовленном клее зависит от влажности окружающего воздуха, поэтому возможны условия, в которых эта величина будет меньше 85%.

⁹ Реставрация икон. Методические рекомендации. М., 1993.

Для приготовления клея заданной концентрации необходимо добавить следующее количество воды:

3% концентрации	3 г сухого клея	на 82 мл воды
4%	4 г	81
5%	5 г	80
8%	8 г	77
15%	15 г	70

11. Приготовление клеевого раствора.

Высушенные кубики взвесить, залить необходимым количеством воды (в соответствии с вышеприведённым расчётом), дать набухнуть в течение 12 часов, после чего приготовить рабочий раствор, нагревая на водяной бане при температуре 70°C. Раствор залить в мерную ёмкость и добавить необходимое количество воды, взамен испарившейся.

* * *

1. В отечественной реставрационной практике наиболее распространёнными адгезивами являются глютиновые клеи (осетровый, мездровый, столярный, кроличий и пергаментный клеи, фото- и пищевой желатин).

2. Основу глютиновых клеев составляет белок коллаген, полимерная молекула которого состоит из более чем 20 аминокислот. Конформация молекулы представляет собой тройную спираль, распадающуюся на отдельные полимерные цепочки в процессе нагревания водных растворов до температуры – выше 40°C. При комнатной температуре глютиновые клеи существуют в виде геля.

3. Глютиновые клеи обладают высокой адгезией к любым подложкам. Плёнки глютиновых клеев характеризуются высокой гидрофильностью и повышенной стабильностью. К существенным недостаткам этой группы клеев следует отнести повышенную жёсткость клеевого шва и низкую биостойкость. В условиях переменной влажности в плёнках осетрового клея возникают внутренние напряжения, способные вызвать повторное разрушение укреплённого авторского материала.

3.1. Воски

Воск – природное или синтетическое жироподобное вещество, состоящее из сложных эфиров жирных кислот и одно- или двухатомных высших спиртов; содержит также свободные высшие спирты, углеводороды и жирные кислоты. Воски делятся на животные (**пчелиный, спермацет, ланолин**), растительные (**карнаубский воск**), минеральные или ископаемые (**озокерит**), воски микроорганизмов.

Почти все воски представляют собой аморфные вещества, плавятся в интервале температур 35–100°C, растворяются в большинстве органических растворителей. Помимо терпеновых углеводородов (пинена и скипидара), воски растворяются в хлорированных углеводородах (дихлорэтане, трихлорэтилене, хлористом метиле, четырёххлористом углероде), в бензине и ароматических углеводородах (ксилоле, толуоле, бензоле).

Пчелиный воск. Продукт пчеловодства, получается из пчелиных сот. Содержит около 72% эфиров высших жирных кислот и высших спиртов (33% миристилпальмитата), до 13,5% свободных кислот, 12–12,5% углеводородов. Температура плавления 62–70°C, растворяется в хлороформе, бензине, четырёххлористом углероде; плохо растворяется в спирте.

Спермацет. Кристаллический воск. Получается из спермацетового жира при переработке китовых туш. Температура плавления 43–54°C, растворяется в эфире, ацетоне, трихлорэтилене, горячем этаноле. Применяется в косметической промышленности, а также в качестве смягчающего материала при реставрации кожаных переплетов.

Ланолин. Воскоподобное вещество, жёлтая мазеобразная масса. Получается экстракцией из шерсти овец. Содержит смесь диэфиров α -, β -алкандиолов и жирных кислот C_{18} – C_{24} , около 10% стериннов. Температура плавления 35–37°C, растворяется в бензоле, хлороформе, эфирах. Применяется в косметической промышленности. Используется при реставрации кожаных переплетов и экспонатов из кожи.

Карнаубский воск. Воск растительного происхождения, получают из листьев бразильской восковой пальмы. Содержит более 80% эфиров жирных кислот и высших спиртов. Температура размягчения 84–86°C, растворяется в эфире, горячем спирте, растворах щелочей. Применяется как компонент полировочных паст, при выделке кожи, в производстве копировальной бумаги.

Озокерит. Горный воск, природный продукт, добываемый в разломах и трещинах горных пород. Содержит парафиновые углеводороды. Температура плавления 65–100°C, растворяется в бензине, керосине, бензоле, хлороформе.

Церезин. Синтетический воск, получается из озокерита, петролатума, парафиновых пробок (отложения на стенках трубопроводов при добыче и перекачке нефти). Представляет собой смесь предельных углеводородов $C_{35} - C_{55}$ (алифатического изостроения). Температура плавления $65-88^{\circ}\text{C}$, растворяется в бензоле. Применяется при изготовлении свечей, при производстве кремов, в качестве оболочек для сыров.

Парафин. Продукт перегонки нефти. Представляет собой смесь предельных углеводородов $C_{18} - C_{35}$. Температура плавления $40-65^{\circ}\text{C}$, растворяется в ароматических углеводородах, не растворяется в воде и спиртах. Применяется в смеси с церезином для изготовления свечей.

В **воскосмоляных композициях**, использующихся в реставрации, применяется исключительно пчелиный воск. Натуральный пчелиный воск содержит большое количество примесей (остатков мёда, механических примесей пыльцы растений) и нуждается в очистке, которая осуществляется путём промывки расплавленного воска водой с последующим фильтрованием от механических примесей. Отбеливание воска производится путём выдержки промытого и отфильтрованного воска на солнце, с периодическим смачиванием водой. Очищенный пчелиный воск размягчается при температуре $30-40^{\circ}\text{C}$, плавится при температуре $61-63^{\circ}\text{C}$.

Воски, как и все природные материалы, характеризуются **чрезвычайной стабильностью**. Их состав не изменяется в течение столетий, доказательством чему является сохранность картин, написанных в технике энкастики задолго до нашей эры. По данным Ю. И. Гренберга, в чистой энкастике связующими пигментов были чистый пчелиный или пунический воск, то есть пчелиный, проваренный с морской водой или раствором соды¹. Кроме того, в качестве связующих использовались смеси воска с небольшим количеством оливкового масла (восковая темпера) или со смолой – хиосским бальзамом, либо мастиксом.

Следует отметить склонность восков к кристаллизации при низких температурах, что приводит к изменению физической структуры воска и утрате адгезионных свойств.

В некоторых случаях воск, предназначенный для реставрационных целей, модифицируют, добавляя квасцы в воду при промывке, в результате чего увеличивается его твёрдость и повышается температура плавления.

3.2. Смолы натуральные

Натуральные смолы представляют собой продукты жизнедеятельности некоторых видов растений (например, хвойных деревьев), на-

¹ Гренберг Ю. И. Свод письменных источников по технике древнерусской живописи, книжного дела и художественного ремесла в списках XV-XIX вв. СПб., 1995-1998. Т. 1. Кн. 1-2.

капливающиеся в каналах их стволов, корней и других органов. Это твёрдые аморфные вещества, которые размягчаются при температуре от 55° до 100°С, плавятся при температуре 80–190°С, растворяются в полярных и ароматических органических растворителях, не растворяются в воде.

В состав природных смол входят: смоляные кислоты (изомерные ненасыщенные трициклические карбоновые кислоты и их гидроформы), одно- или многоатомные спирты (резинолы), эфиры смоляных кислот и резинолов или одноатомных фенолов (таннолов), инертные углеводороды (резены). Природные смолы добывают из жидкостей, которые выделяются на поверхности коры деревьев самопроизвольно или при ранении (канифоль, даммара, мастикс, сандарак, шеллак). Некоторые смолы извлекаются из земли – копалы, янтарь.

Канифоль. Смола, содержащаяся в древесине хвойных деревьев (сосны, ели, кедра, лиственницы). Содержит 90% свободных смоляных кислот (абиетиновой, пимаровой, неоабиетиновой), что обуславливает высокое кислотное число канифоли (150–175 единиц). Температура размягчения 45–75°С, температура плавления 100–140°С, не растворяется в воде, растворяется в скипидаре, пинене, ацетоне, этиловом эфире, абсолютированном спирте, бензоле, хуже – в бензине, керосине. Кроме того, канифоль растворяется в водных растворах щелочей и в концентрированной уксусной кислоте. В результате окисления смоляных кислот образуются хиноидные структуры, окрашенные в коричневый цвет. Канифоль имеет низкую влагостойкость и повышенную хрупкость, поэтому её используют в смеси с воском, лишённым этих недостатков. Канифоль применяется при реставрации музыкальных инструментов.

Даммара. Содержится в растениях вида даммара, рода *Schorea*, семейства араукариевых, произрастающих на островах Малазийского архипелага. В состав даммары входят: даммаровая кислота (23%), альфа-даммара, растворимая в этиловом спирте (40%), и бета-даммара, нерастворимая в этиловом спирте (22%). Температура размягчения 75–80°С, температура плавления 85–100°С, растворяется в тех же растворителях, что и канифоль. Из всех растительных смол имеет самое низкое кислотное число (20–30 единиц), так как содержит мало свободных кислот. Благодаря низкому содержанию кислот, она менее склонна к пожелтению, однако, как и большинство смол, характеризуется низкой влагостойкостью.

Полученные из растворов даммары лаковые плёнки при соприкосновении с влагой и при старении мутнеют. Под действием ультрафиолетовых лучей даммаровая смола окисляется и становится хрупкой. Цинковые белила ускоряют индуцированное светом разрушение лака.

В смеси с пчелиным воском даммара используется для получения воскосмоляных композиций.

Мастикс. Получают из смолы вечнозеленого мастикового дерева семейства сумачовых *Pistacia lentiscus*, произрастающего в Греции, Индии и Южной Америке. В состав мастикса входят: смоляные кислоты (около 42%), горькое вещество мастицин (5%), эфирное масло (2–3%) и смолистые углеводороды (около 50%). Смола бледно-жёлтого цвета, температура плавления 90–95°C, растворяется в скипидаре, пинене, этиловом спирте, ацетоне и частично в петролейном эфире. Кислотное число в два раза выше, чем у даммары, и составляет 50–75 единиц. В результате старения смола желтеет и коричневеет, становится хрупкой; от влаги мутнеет и разрушается. При добавлении воска или высыхающего масла повышается прочность и влагостойкость, однако воскосмоляные композиции с использованием мастикса по всем характеристикам уступают воско-даммарным и воско-канифольным.

Сандарак. Бесцветная или светло-жёлтая душистая смола, получается из коры сандарачового дерева или каллитриса *Tetraclinis articulata* (*Callitris quadrivalis*) из семейства кипарисовых, произрастающих в Северной Африке. Стеклообразное вещество, имеет вид желтоватых с белым или буроватым налетом хрупких зёрен, комочков, палочек. В состав сандарака входят три смоляные кислоты, резен и эфирное масло (1,5%). Температура размягчения 100–130°C, плотность 1,05–1,09 г/см³, кислотное число 117–155 единиц, растворяется в низших спиртах, не растворяется в воде. Лаки на основе сандарака прочные (только в сочетании с пластификатором), окрашенные в оранжевый или коричневый цвет.

Шеллак. Смола, выделяемая растениями породы *Croton Jasiferum*, *Ficus religiosa* и др. После соответствующей обработки шеллак приобретает вид тонких, хрупких чешуек от светло-жёлтого до коричневого цвета. В состав шеллака входят: кислоты, шеллачный воск (до 5%), вода (12% и более), примеси (до 9%), водорастворимый краситель (5%), белки, углеводы, соли и полимерные компоненты. Температура плавления 100–115°C, растворяется в спирте.

Используется для приготовления живописного лака и входит в состав воскосмоляных композиций. Лаки на основе шеллака дают хрупкую плёнку; по влагостойкости превосходят лаки из даммары, мастикса и мягких манильских копалов; в процессе старения на свету быстро желтеют.

Мягкий копал. В отличие от копаловых смол, представляющих собой твёрдую, нерастворимую смолу, является смолистым соком-бальзамом. Температура плавления манильского копала 103–120°C. Австралийский и Новозеландский копалы называются «Каури». Они плавятся при температуре от 111–115°C до 140°C, размягчаются в воде при нагревании до 75–80°C, растворяются в маслах при нагревании, и лишь некоторые из них – в органических растворителях. Находят ограниченное применение в воскосмоляных мастиках.

Для удобства сравнения свойства восков и смол представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Состав и свойства восков

Название	Химический состав	Температура плавления, °С	Растворители
Карнаубский воск	Смесь сложных эфиров	84 – 86	Хлороформ, бензин
Ланолин	Смесь диэфиров	35 – 37	Бензол, хлороформ, эфиры
Парафин	Смесь предельных углеводородов $C_{18}-C_{35}$	65 – 100	Бензин, керосин, бензол, хлороформ
Пчелиный воск	Сложные эфиры, свободные кислоты, углеводороды	62 – 70	Хлороформ, бензин, четырёххлористый углерод, пинен, скипидар
Спермацет	Кристаллический воск	43 – 54	Эфир, ацетон, трихлорэтилен, горячий этанол
Церезин	Смесь предельных углеводородов $C_{35}-C_{55}$	65 – 88	Бензол

Таблица 2

Состав и свойства смол

Название	Кислотное число, ед.	Температура размягчения, °С	Температура плавления, °С	Растворители
Даммара	20 – 30	75 – 80	85 – 100	α
Канифоль	150 – 175	45 – 75	100 – 140	Скипидар, пинен, ацетон, этиловый эфир, абсолютированный спирт, бензол
Мастикс	50 – 75		90 – 95	Скипидар, пинен, этиловый спирт, ацетон
Мягкий копал «Каури»		75 – 80	111 – 140	В маслах при нагревании, в органических растворителях
Сандарак	117 – 155	100 – 130	145 – 148	В низших спиртах
Шеллак	55 – 75	77 – 85	100 – 115	Частично в спирте

3.3. Воскосмоляные композиции

Воскосмоляные композиции, представляющие собой смесь пчелиного воска с растительными смолами (даммара, канифоль), широко использовались – в отечественной практике реставрации станковой и настенной масляной живописи, предметов декоративно-прикладного искусства из керамики, фарфора, дерева, камня, при реставрации резного золочёного декора – вплоть до появления синтетических материалов, заменивших их полностью или частично. Поэтому целесообразно остановиться на технологии изготовления и применения этих композиций.

Технология приготовления всех воскосмоляных композиций одинакова и осуществляется в две стадии: сначала растворяют каждую составляющую по отдельности, а затем соединяют в заданных соотношениях. Очищенный и измельченный воск помещают в сосуд, закрытый крышкой, растворяют в пинене или скипидаре при нагревании на водяной бане. Таким же образом растворяют смолу, предварительно измельченную в фарфоровой ступке до порошкообразного состояния; раствор фильтруют в горячем состоянии. Затем раствор воска вливают в раствор смолы при постоянном перемешивании, после чего композицию нагревают на водяной бане до получения однородной массы.

В одном из учебных пособий рекомендуется иной способ². Воск расплавляется при температуре не выше 70°C, а смола расплавляется на песчаной бане и соединяется с пиненом при комнатной температуре, при постоянном перемешивании. Затем оба компонента совмещаются и тщательно перемешиваются в эмалированной посуде на теплой водяной бане.

До появления синтетических адгезивов воскосмоляные мастики были единственными материалами, способными укрепить живопись, написанную на гладких поверхностях.

Основные случаи применения воскосмоляных составов перечислены в статье сотрудника Государственных художественно-реставрационных мастерских им. академика И. Э. Грабаря:

- при расслоении многослойной живописи;
- для укрепления масляного красочного слоя, отслаивающегося от масляного или эмульсионного грунта с большим содержанием масла, или от фабричного грунта, с которого не удален тальк;
- в случае необходимости размягчения жёсткого масляного грунта;
- в том случае, когда красочный слой и грунт сильно разрушены, и имеется опасность проникновения раствора рыбьего клея через разрушенные элементы структуры в холст;
- в том случае, когда в результате усадки холста произошло сморщивание красочного слоя вместе с грунтом;
- при ожогах красочного слоя, в результате чего он становится очень хрупким;
- при вздутиях и осыпях красочного слоя на картинах, выполненных на металле или дереве; на картинах, ранее укрепленных воском, и на картинах, пораженных плесенью³.

² Реставрация произведений станковой масляной живописи: Учеб. пособие для средних художеств. заведений / Под ред. И. П. Горина и З. В. Черкасовой. М., 1977. С. 111.

³ Карасева В. Н. Укрепление красочного слоя и грунта воскосмоляными мастиками // Вопросы реставрации и консервации произведений изобразительного искусства. М., 1960. С. 27–28.

Для реставрации станковой масляной живописи В. Н. Карасёва рекомендует **воско-даммарные композиции** следующего состава: отбеленный воск – даммара – пинен в соотношении 2 : 1 : 1.

Для приготовления этой композиции она предлагает: 100 м. ч. воска расплавить в эмалированной или фарфоровой посуде на закрытом огне; после чего 50 м. ч. высушенной, мелко истолчённой даммары поместить в фарфоровый стакан, залить 50 м. ч. пинена, отфильтровать через ткань и нагревать на водяной бане до полного растворения.

Для приготовления **воско-канифольной мастики** В. Н. Карасёва советует: на 100 м. ч. воска использовать 30 м. ч. канифоли и 50 м. ч. пинена. Пинен можно заменить венецианским терпентином, у которого температура кипения ниже, чем у пинена, поэтому такие воскосмоляные композиции сохнут быстрее, кроме того, он повышает липкость мастики. Приведённые соотношения компонентов могут варьироваться в зависимости от конкретной реставрационной ситуации.

Нецелесообразно применение в качестве смоляного компонента копала, так как он долго остаётся липким, размягчает красочный слой и со временем темнеет.

Согласно технологии применения воскосмоляных мастик для реставрации станковой масляной живописи, горячую мастику с помощью флейца наносят на бумажную кальку, которую переносят на укрепляемый участок и тщательно приглаживают руками. Через два часа кальку проглаживают утюжком, нагретым до температуры 60–70°C; проглаживание производят в несколько приёмов, поскольку при длительном прогревании воск может потемнеть. Кальку удаляют через 5–7 часов после окончания проглаживания. Оставшуюся на поверхности мастику удаляют ватным тампоном, смоченным бензином.

Воско-канифольные мастики уступают по свойствам воско-даммарным, однако нужно иметь в виду, что при контакте с влажным воздухом даммарная композиция белеет.

В таблице 3 приведены соотношения компонентов воскосмоляных композиций, наиболее часто применяющихся в реставрации настенной масляной живописи.

Таблица 3

Состав воскосмоляных композиций, рекомендуемых
В. В. Филатовым для реставрации настенной живописи

Наименование компонентов	Содержание компонентов в смеси, г			
	1	2	3	4
1. Воск	100	60	100	100
2. Пинен	100	100	100	100

3. Канифоль	50 – 60	60		
4. Даммарный лак 30%			100	
5. Копаловый лак				100

Соотношение компонентов может изменяться в сторону увеличения или уменьшения содержания воска, в зависимости от конкретной реставрационной ситуации⁴.

Разогретую до 60°C массу рекомендуется наносить на укрепляемый участок с помощью кисти или подводить под отставшие участки шприцом; затем на укрепляемый участок наложить фторопластовую пленку и прогладить утюжком или обогреваемым шпателем.

Для укрепления позолоты сотрудники ГЦХРМ им. академика И. Э. Грабаря рекомендовали использовать очищенный воск, растворенный в пинене или скипидаре, без добавления смолы.

Наблюдения за картинами, реставрированными с помощью воскосмоляных композиций, показали, что последствия этого способа реставрации могут быть самыми негативными. Оказалось, что, во-первых, воск пропитывает все элементы живописного материала; во-вторых, он взаимодействует со структурными элементами живописи, что приводит к необратимым последствиям.

Объективные доказательства этому были представлены шестью авторитетными исследователями, независимо друг от друга. Они отмечают, что в ряде случаев воск окрашивал или изменял цвет живописных слоёв и грунта; в ряде случаев наблюдалось размягчение красочного слоя живописи на масляном связующем; часто наблюдалось набухание и растрескивание красочного слоя, укрепленного пчелиным воском. По свидетельству многих реставраторов, дублирование картин с помощью воскосмоляных композиций сопровождается окрашиванием белого грунта в местах утрат красочного слоя, прорывов и царапин. Цветовая гамма картины при этом непредсказуемо изменяется. Г. А. Бергер приводит свидетельства того, что пропитка красочного слоя воском или содержащими пчелиный воск композициями вызывает вздутия красочного слоя, которые затем дают кракелюр определенной конфигурации, часто наблюдающийся на старых картинах, сдублированных с помощью воскосмоляных мастик.

Таким образом, взаимодействие воска с красочным слоем приводит, с одной стороны, к окрашиванию адсорбирующих воск материалов живописи, с другой, – к разрушению красочного слоя.

Другим, не менее важным, негативным воздействием воска на материалы картины является пропитка воском нитей холста. Г. Бергер и

⁴ Филатов В. В. Реставрация настенной масляной живописи. [Учеб. пособие для высших и средних художеств. учеб. заведений]. М., 1995. С. 76.

Х. Зелигер представили убедительные доказательства взаимодействия воска и смолы с целлюлозой, ускоряющего процесс деструкции целлюлозных молекул⁵.

При повторном дублировании с использованием других типов адгезивов большие трудности встречается операция удаления воска. Наконец, отмечаются случаи разрушения большемерных картин, дублированных с применением воскосмоляных композиций, вследствие того, что утяжелённый холст обнаруживает склонность к вязко-эластичному течению под нагрузкой (весом дублировочного холста), что приводит к повреждению всех элементов живописи.

На основании наблюдений за поведением картин и с учётом результатов специальных научных исследований, следует считать доказанным, что:

- воск окрашивает грунты;
- изменяет цвет и фактуру красочного слоя;
- ряд восков изменяет свою окраску при старении;
- красочные слои на масляном или смоляном связующем набухают в восках, что создаёт опасность травмирования красочного слоя при механическом удалении воска с поверхности живописи;
- пчелиный воск в некоторых случаях вызывает растрескивание красочного слоя; воск окрашивает все содержащие целлюлозу подложки – холст, картон, бумагу;
- некоторые из восков ускоряют деструктивные процессы, происходящие при старении целлюлозных материалов; низкая структурная прочность восков делает неэффективным любое последующее реставрационное вмешательство;
- воскосодержащие адгезивы способствуют развитию значительных пластических деформаций, протекающих под действием собственного веса картин;
- холст, пропитанный воском, становится более хрупким;
- если воск проник на оборот холста, он адсорбирует пылевые загрязнения, которые трудно удалить;
- воскосмоляные композиции непригодны для реставрации живописи на клее-меловых грунтах и склейки фарфора, так как грунт темнеет, а клеевые швы становятся отличимыми;
- воскосмоляными мастиками нежелательно пользоваться в тех случаях, когда укреплённый объект находится в регионах с жарким климатом или подвергается действию прямых солнечных лучей;
- нежелательно использование этого материала в неотопливаемых памятниках, расположенных в условиях низких температур, поскольку

⁵ Berger G. A., Zeligler H. J. Detrimental and irreversible effects of wax impregnation on easel painting // ICOM-CC. 4th Triennial Meeting... Prepr. Venice, 1975. 11/2. P. 1–16.

ку из-за кристаллизации воска может произойти переход из гомогенного в гетерогенное состояние с последующим нарушением адгезионной связи;

– наиболее существенным недостатком этого материала является невозможность проведения повторной реставрации каким бы то ни было другим реставрационным материалом.

Учитывая представленные неопровержимые свидетельства пагубного влияния воска и воскосмоляных композиций на все элементы произведения искусства, на конференции Международного Совета Музеев (ICOM) в 1975 году было принято решение о нежелательности использования воскодержащих материалов для дублирования и укрепления красочного слоя произведений станковой масляной живописи.

Несмотря на запрет использования воска и воскосмоляных композиций для реставрации станковой масляной живописи, в некоторых странах (Франция, Германия) эта технология до сих пор находит широкое применение, особенно при реставрации поздней живописи. В России встречаются случаи использования воскосмоляных мастик для реставрации настенной масляной живописи и живописи на металле и стекле.

* * *

1. Воски представляют собой аморфные вещества, состоящие из сложных эфиров жирных кислот и одно- или двухатомных высших спиртов; содержат также свободные высшие спирты, углеводороды и жирные кислоты; плавятся в интервале температур 45–100°C; растворяются в терпеновых углеводородах (пинене, скипидаре), в хлорированных соединениях (дихлорэтаноле, трихлорэтилене, хлористом метиле, четырёххлористом углероде), в бензине и ароматических углеводородах (ксилоле, толуоле, бензоле).

2. Смолы – аморфные вещества, образующиеся в стволах и корнях некоторых растений. Основными компонентами смол являются смоляные кислоты, одно- или многоатомные спирты (резинолы), эфиры смоляных кислот и резинолов, инертные углеводороды (резены). Смолы размягчаются и плавятся в интервале температур 20–175°C; растворяются в спиртах, терпеновых и ароматических углеводородах, ацетоне.

3. Воскосмоляные композиции, широко применявшиеся для реставрации живописи, приготавливаются путем сплавления воска и смолы и растворения в пинене либо в смеси растворителей, или растворения каждого компонента в отдельности и последующего смешения.

4. Экспериментально доказано негативное влияние воска на все элементы живописного произведения, в связи с чем на конференции ICOM в 1975 году применение воска для реставрации станковой масляной живописи было признано нежелательным.

Олифы – жидкие плёнкообразующие вещества, получающиеся из растительных масел. Прозрачные жидкости от жёлтого до вишнёвого цвета. Они высыхают в тонком слое на воздухе, образуя мягкую эластичную плёнку, нерастворимую в воде и в некоторых органических растворителях. Высыхание олифы обусловлено процессами полимеризации масла, которые инициируются гидроперекисями, образующимися при его взаимодействии с кислородом воздуха. Обычные растительные масла высыхают долго, для приготовления олифы для реставрационных целей используют высыхающие масла, например, льняное масло. Для ускорения высыхания в масло добавляют сиккативы, которые представляют собой оксиды (или соли) металлов, растворённые в органических растворителях, чаще всего в уайт-спирите.

В промышленности производят олифу полимеризованную и окисленную. Она предназначена для покрытия деревянных и металлических поверхностей, которые затем будут окрашены масляными красками, её используют в качестве связующего живописных и бытовых масляных красок, а также для их разведения.

Натуральная льняная полимеризованная олифа (ГОСТ 7931-56). Получается путём нагревания льняного масла до температуры 275°C в присутствии сиккатива, содержащего ионы свинца, марганца, кобальта. Олифу варят до тех пор, пока её вязкость не достигнет 25–30 сек. (по воронке ВЗ-4) при температуре 20°C, а удельная масса достигнет 0,936 г/см³. Содержание сиккатива составляет примерно 4% (массовых). Полное высыхание олифы (без отлипа) должно составлять не более 24 часов.

Натуральная льняная окисленная олифа. Получается так же, как и полимеризованная, но при этом в процессе варки через неё продувается воздух. Его продувают в течение 4–4,5 часов при подогреве масла до 150–160°C, после чего загружают сиккатив. В этом случае содержание сиккатива меньше и составляет около 2,5%, удельная масса – 0,939–0,945 г/см³.

Олифа «Оксоль». Получают продуванием воздуха через нагретое до 160°C масло с последующим добавлением растворителя (уайт-спирита) и сиккатива. Соотношение компонентов смеси: на 100 м. ч. масла ~ 6 м. ч. сиккатива и ~ 94 м. ч. растворителя. Олифу можно получить и без нагревания, просто добавляя в нее сиккатив в растворе летучего растворителя (уайт-спирита, скипидара).

Олифу можно приготовить на основе любого высыхающего масла, например, конопляного. Конопляная олифа темнее, её не используют для приготовления белой и светлых красок.

4.1. Растительные масла. Химическое строение. Механизм высыхания масла

Растительные масла представляют собой смесь эфиров глицерина и насыщенных и ненасыщенных высших жирных кислот (триглицеридов жирных кислот). В небольших количествах они содержат также свободные жирные кислоты и другие вещества. Растительные масла, содержащие в основном триглицериды кислот с двойными (ненасыщенными) связями между атомами углерода ($-C=C-$), называются высыхающими и полувсыхающими. Чем больше двойных связей содержится в триглицериде, тем быстрее высыхает масло.

К **высыхающим** маслам (2–3 двойные связи) относятся: **льняное, ореховое, конопляное, маковое**. К **полувсыхающим** маслам (1–2 двойные связи) относятся: **подсолнечное, рафинированное хлопковое и соевое**. Если в состав масла входят триглицериды насыщенных жирных кислот (то есть они не содержат двойные связи), эти масла называются **невысыхающими**, например, **касторовое** масло.

Таблица 1

Характеристики жирных кислот,
являющихся основой некоторых растительных масел

Кислота	Химическая формула	Число двойных связей	Содержание в маслах, %		
			Льняное	Ореховое	Маковое
Пальмитиновая	$C_{15}H_{31}COOH$	–	6,8 – 7,4	3,5 – 7,0	7,4 – 10,6
Стеариновая	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	–	4,0 – 5,7	0,9 – 1,9	1, 2– 4,2
Олеиновая	$C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_7COOH$	1	14,5 – 23,1	16 – 35	11,4 – 20,5
Линолевая	$CH_3(CH_2)_3(CH_2CH=CH)(CH_2)_7COOH$	2	14,9 – 18,6	57,0 – 72,0	69,7 – 72,6
Линоленовая	$C_7H_9(CH=CHCH_2)_3(CH_2)_6COOH$	3	48,9 – 55,9	57,0 – 72,0	69,7 – 72,6

Кроме кислот, приведённых в таблице 1, большое число ненасыщенных связей содержится в элеостеариновой кислоте, входящей (до 80%) в состав ядовитого тунгового масла, которое высыхает быстрее всех.

При хранении в открытой таре олифа покрывается корочкой линоксина (продукт окислительной полимеризации масла), препятствующей дальнейшему окислению. В присутствии влаги олифа мутнеет, поэтому её нельзя наливать во влажную тару. Помутнение происходит также при охлаждении олифы ниже $0^\circ C$.

Превращение жидкой олифы в твёрдую плёнку происходит в несколько стадий: **индукционный период** – небольшое изменение консистенции, природные ингибиторы замедляют окисление; **высыха-**

ние от пыли – жидкость превращается в гель; **отверждение** – гель становится твёрдым; **старение** – результат дальнейшего окисления.

Высокая способность льняного масла к высыханию обусловлена большим содержанием триглицеридов линолевой и линоленовой кислот. В результате выдержки масла на воздухе, происходит реакция присоединения кислорода по двойным связям, сопровождающаяся образованием трёхмерной пространственной структуры, вследствие чего плёнка олифы после отверждения становится нерастворимой. Однако наличие в химической структуре эфирных связей делают плёнку высокополярной, поэтому она набухает в полярных растворителях, поглощает и пропускает влагу. При погружении в воду плёнка олифы набухает.

В результате окисления за счёт поглощения кислорода, масса олифы увеличивается примерно на 12% от первоначальной массы. Одновременно процесс окисления сопровождается выделением летучих продуктов деградации – CO_2 , H_2O , уксусной и муравьиной кислот, перекиси водорода. При этом линейные молекулы масла в результате раскрытия двойных связей сшиваются, молекулярная масса увеличивается.

Кроме реакций с участием кислорода и полимеризации по двойным связям, протекают реакции изомеризации двойных связей, в результате чего изолированные двойные связи превращаются в сопряжённые или конъюгированные ($-\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} -$). Эти группы являются хромофорными, то есть цветообразующими. **Наличие в химическом соединении сопряжённых связей придает им жёлтую окраску.**

Олифы, которые применялись в качестве защитного покрытия живописи на иконах, изготавливались чаще всего на основе льняного масла, однако они редко представляли собой однородное, с точки зрения химического строения, вещество. Называемые олифой покрытия икон XV–XVII вв., кроме варёного льняного или конопляного масла, как правило, содержали различные смолы, чаще всего янтарь.

В «Своде письменных источников...» цитируются наиболее часто встречающиеся рецепты приготовления олиф для покрытия икон¹. Так, например, в Фёдоровском иконописном подлиннике рекомендуется следующий порядок операций: «Вскипятить льняное семя, затем жечь белила до тех пор, пока не станут красными как сурик, после чего их мелко растереть и положить в олифу, затем добавить янтарь, причём количество янтаря может достигать 30% от объёма олифы». Упоминаются также составы, содержащие, кроме олифы, сиккатива и янтаря, скипидар и другие добавки.

Олифы более поздних икон содержали в качестве смоляной компоненты мастикс. В XVIII веке стали широко применять сиккативы. Масляные

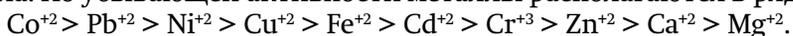
¹ Гренберг Ю. И. Свод письменных источников по технике древнерусской живописи, книжного дела и художественного ремесла в списках XV–XIX вв. СПб., 1995–1998. Т. 1. Кн. 1–2.

лаки этого времени были очень разнообразными по составу. В качестве смоляной компоненты они содержали терпентин, копал, янтарь, можжевеловую смолу, мастикс, сандарак и др., поэтому процесс расчистки икон от таких комбинированных материалов очень трудоёмок. Расчистку приходится производить либо смесями растворителей, либо такими высокополярными растворителями, как диметилацетамид или диметилформамид.

В том случае, когда олифы используются в качестве связующего масляных красок, они называются **сырыми**, если полимеризованные масла приготовлены без нагревания, и **олифами**, если с нагревом. На сыром масле затирали свинцовые белила, на олифах – любые краски, кроме тех, цвет которых изменяется при наложении на жёлтый цвет олифы.

4.2. Влияние пигментов на скорость высыхания олифы

Присутствие пигментов оказывает сильное влияние на скорость отверждения масляного связующего в масляных красках, поскольку металлы, входящие в состав пигмента, катализируют или замедляют процесс окисления. Имеются данные о том, что свинец вызывает просыхание плёнки по всей толщине, а кобальт ускоряет высыхание с поверхности. Цинк тормозит поверхностное высыхание, поэтому процесс протекает с постоянной скоростью по всей толщине плёнки. В случае использования олифы в качестве покровного материала, скорость высыхания и качество плёнки также зависят от того, на какой пигмент она нанесена. Например, цинковые белила (ZnO) или свинцовый сурик (Pb₂O₃) реагируют со свободными кислотами, содержащимися в олифе, образуя мыла, при этом цинковые мыла повышают твёрдость покрытий, а свинцовые понижают её, но оба пигмента улучшают водостойкость покрытий. Скорость отверждения олифы зависит от природы металла. По убывающей активности металлы располагаются в ряд:



В. В. Филатов приводит сравнительные данные по скорости высыхания различных масляных красок в зависимости от природы пигмента: «Свинцовые белила и умбра высыхают за один день, цинковые белила, затёртые на том же масле, сохнут 10–12 дней, а краплак и чёрные сажи ещё дольше»².

В дальнейшем поведение плёнки олифы также зависит от природы пигмента, в контакте с которым она находится. Так, например, окись цинка поглощает УФ-лучи и защищает плёнку от фотодеструкции.

Взаимодействие пигмента с олифой необходимо учитывать при проведении операции расчистки – как при удалении состаренной олифы, так и в процессе удаления поздних записей. Поскольку плёнки, со-

² Филатов В. В. Реставрация настенной масляной живописи. [Учеб. пособие для высших и средних художеств. учеб. заведений]. М., 1995. С. 36.

державшие разные по природе пигменты, отверждаются по-разному и дают разные структуры, то есть обладают существенно разными физико-химическими свойствами, то и устойчивость пигментированных плёнок олифы к действию растворителей различна.

В современных масляных красках в качестве сиккативов используют продукты взаимодействия окислов металлов (Pb, Mn, Co) с канифолью – резинаты, с непредельными кислотами (линолевой, линоленовой, олеиновой и др.) – линолеаты, с нафтеновыми кислотами – нафтенаты. Высыхание масла ускоряет также скипидар.

4.3. Механизм старения плёнок олифы

После высыхания плёнка олифы не становится химически инертной. Под действием тепла, кислорода воздуха, света и влаги в ней с очень малыми скоростями продолжают протекать химические реакции. Это выражается, прежде всего, в потемнении олифы. По теории Витта, окраска вещества определяется наличием в молекуле одной или нескольких хромофорных групп. К хромофорным группам относятся такие, как $-\overset{\cdot}{C} = \overset{\cdot}{C}-$, $-\overset{\cdot}{C} = O$ и др. Более глубокое изменение цвета является следствием образования сопряжённых связей. Полное потемнение плёнки олифы происходит в течение десятков или даже сотни лет. В ряде случаев в результате старения плёнки олифы становятся липкими, что свидетельствует о протекании реакций деструкции полимерной цепи с образованием низкомолекулярных осколков.

Характер старения олифы определяется условиями, в которых этот процесс протекает. При действии рассеянного света плёнка олифы, полученной из льняного масла, медленно твердеет, немного желтеет, но деструкции подвержена в незначительной степени. Если же плёнка олифы находится под действием прямых солнечных лучей, в результате протекания процесса фотоокислительной деструкции, инициированной УФ-лучами, она очень быстро деструктируется. Плёнки, стареющие в темноте, желтеют быстрее, чем на свету; кроме того, в отсутствие света протекают процессы деполимеризации, приводящие к появлению липкости.

В нормальных условиях плёнка олифы продолжает твердеть в результате медленно протекающего процесса полимеризации с участием кислорода воздуха и остаточных двойных связей. Таким образом, эластичность плёнки олифы с годами уменьшается, и она становится более хрупкой, менее стойкой к ударам, при этом образование сопряжённых связей сопровождается её потемнением. Возникновение более глубокого окрашивания вызвано возможностью резонанса конъюгированных связей. Последнее обстоятельство может существенно изменить колорит картины или иконы; пожелтение усиливается в отсутствие света, при повышенной температуре и высокой влажности.

Изменение свойств плёнок олифы в процессе старения изучали И. В. Назарова и Е. Л. Малачевская³. Они показали, что в условиях переменной влажности (от 40 до 100%) и повышенной температуры (60°C) плёнка олифы теряет прочность и становится более жёсткой, причём в отсутствие света эти изменения выражены значительно сильнее (таблица 2).

Таблица 2

Изменение прочности и эластичности плёнок олифы в результате старения

Условия старения	Прочность при испытании на прямой удар, кг·см (прибор У-1)	Гибкость, мм (прибор ШГ-9)
До старения	50	1
Переменная влажность (от 40 до 100%), Т = 60°C, облучение УФ и дуговой лампы	40	5
Влажность 100% и Т = 60°C в отсутствии света	10	15

Учитывая многообразие факторов, влияющих на скорость и направление реакций, протекающих в процессе старения олифы, трудно прогнозировать конечный результат, во многом зависящий от условий бытования произведений искусства.

* * *

1. Олифа представляет собой полимеризованное масло.
2. Для приготовления олифы используют высыхающие масла, молекулы которых содержат двойные связи.
3. В промышленности олифу получают нагреванием масла до температуры выше 160°C с одновременным продуванием кислорода и добавлением сиккативов и растворителей.
4. Процесс высыхания олифы сопровождается образованием пространственной сетки, сопряжённых двойных связей и кислородсодержащих групп, в результате чего формируется плёнка светло-жёлтого цвета, нерастворимая в воде и органических растворителях.
5. Пигменты влияют на скорость высыхания олифы и на эффективность её удаления в процессе расчистки.
6. Старение олифы сопровождается протеканием процессов структурирования или деструкции, в зависимости от того, в каких условиях процесс протекает – на свету или в темноте.

³ Назарова И.В., Малачевская Е.Л. Изучение процессов, происходящих при раскрытии темперной живописи с помощью органических растворителей // Культура и искусство в СССР. Сер. Реставрация и консервация музейных ценностей. ЭИ. М., 1985. Вып. 2. С. 6–10.

Завершающим этапом создания художественных произведений является нанесение на их поверхность покровных материалов, назначением которых является создание защитно-декоративных покрытий. К ним относятся: матовые и глянцевые лаки, олифы, глазури.

В настоящем разделе мы будем рассматривать только художественные и реставрационные лаки для масляной живописи; способы получения, состав и свойства олиф были подробно освещены в предыдущем разделе.

Все лаки, натуральные и синтетические, представляют собой растворы природных или синтетических смол в различных растворителях. В процессе написания картины лаки служат не только для защиты поверхности живописи от разного рода механических или атмосферных воздействий, но и выявляют тональность авторской живописи.

В процессе реставрации нанесение лаков на поверхность живописи преследует несколько другие цели. Согласно В. В. Филатову, покровные реставрационные лаки должны выполнять следующие функции:

- создавать пленки между авторским красочным слоем и реставрационными тонировками;
- закреплять нижележащие слои старых лаков;
- создавать новое защитное покрытие, взамен удалённого в процессе реставрации¹.

В соответствии с этими функциями, основными требованиями к лакам для живописи являются следующие:

- лаки должны иметь прозрачность, степень блеска и цвет, не изменяющие тональности авторской живописи;
- лаки должны достаточно легко удаляться в случае необходимости повторной реставрации;
- лаки должны быть достаточно атмосферостойкими и долговечными;
- компоненты лака – смолы и растворители – не должны травмировать живопись.

В отечественной практике в качестве защитных покрытий для станковой масляной живописи используется довольно ограниченный ассортимент лаков.

В процессе старения под воздействием света в покрытом лаком красочном слое картин происходят сложные процессы фотоокислительного старения, сопровождающиеся пожелтением лака. Причиной пожелтения являются окислительные реакции в лаковой плёнке – с

¹ Филатов В. В. Реставрация настенной масляной живописи. [Учеб. пособие для высших и средних художеств. учеб. заведений]. М., 1995. С. 137.

участием свободных радикалов, образующих альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты, которые входят в состав хромофорных и ауксохромных групп (хромофор – органическая функциональная группа, определяющая цвет вещества; ауксохромная группа увеличивает интенсивность цвета), окрашивающих состаренный лак в желтый цвет различных оттенков.

Существуют природные лаки, которые, наоборот, высветляются под действием света, а в темноте обнаруживают тенденцию к довольно быстрому пожелтению. В этом случае образование групп, определяющих желтый цвет пленки, происходит только в отсутствие светового излучения.

Пленки некоторых лаков (например, даммарного) в результате окисления под действием УФ становятся хрупкими, растрескиваются, в результате чего утрачивают прозрачность и становятся белесоватыми.

На процесс фотодеструкции лаков и масел влияет присутствие пигментов. Так, например, цинковые белила сильно поглощают УФ-лучи и реагируют с кислотами даммарной смолы, что ускоряет разрушение лака. Органические пигменты в большей степени, чем неорганические, подвержены влиянию света, поэтому разрушаются быстрее и оказывают более сильное негативное воздействие на процесс старения пленок лака.

В середине прошлого века художники при написании картин начали использовать синтетические лаки. Эти лаки прозрачны в видимой и ближней УФ-областях спектра. В идеальном случае, для достижения истинной цветопередачи, лак должен быть совершенно прозрачным в видимой области света, но полностью непрозрачным в УФ-области, и в этом смысле синтетические лаки предпочтительнее природных. Основным недостатком синтетических лаков является тенденция к образованию поперечных связей и удлинению полимерных цепей под воздействием света, что приводит к уменьшению растворимости пленок лака и затрудняет их удаление.

Ассортимент лаков, выпускающихся за рубежом для станковой масляной живописи, весьма широк. Лаки выпускаются глянцевые и матовые. Для получения матовых лаков в них вводят специальные матирующие добавки, чаще всего различные модификации соединений кремния – аморфную кремневую кислоту, кремнезем, силикагель, аэросил.

Синтетические живописные лаки производятся отечественными (Чёрная речка, С.-Петербург; Московский завод художественных красок) и зарубежными фирмами. Например, известной итальянской фирмой *Materi*, много лет занимающейся продажей художественной продукции, не менее известной голландской фирмой *Talens*, французской фирмой *Pebeo* и др.

Ниже приводятся характеристики синтетических и природных лаков, выпускающихся для художественных и реставрационных целей в нашей стране и за рубежом.

5.1. Лаки отечественного производства

В отечественной практике для создания или реставрации произведений станковой масляной живописи используют даммарный, мастичный, акрил-фисташковый и другие лаки.

5.1.1. Лаки даммарные (СТУ30-12318-62).

Даммарный лак отечественного производства для живописи представляет собой 30% раствор даммары в пинене. Он применяется для разбавления художественных масляных красок в процессе работы и для покрытия законченных произведений живописи.

Даммарный лак **покрывной** представляет собой 30% раствор даммары в пинене с добавкой этилового спирта. Применяется для покрытия законченных произведений живописи. Продолжительность практического высыхания на стекле, согласно ТУ, – не более 4 часов.

5.1.2. Лак мастичный (СТУ30-12322-62).

Представляет собой 30% раствор мастикса в пинене или скипидаре. Применяется для разбавления художественных масляных красок в процессе работы и для покрытия законченных произведений живописи. При длительной выдержке готового лака на свету раствор становится коричневым. Это происходит в результате потемнения смолы и осмоления пинена. Лак повторно не высветляется.

5.1.3. Лак копаловый для художественно-живописных работ (СТУ30-12320-620).

Представляет собой раствор сплава копала с растительным маслом в скипидаре или пинене. Соотношение смола : масло : растворитель = 20 : 40 : 40. Применяется для разбавления художественных масляных красок в процессе работы. Пленка лака считается высохшей, если после нажима пальцем в течение двух секунд на ней не остаётся отпечатка.

5.1.4. Лак янтарный – марки ЯК-1 (ТУ МХП 2079-49).

Представляет собой раствор в органических растворителях плавленной янтарной смолы, модифицированной растительными маслами, с добавкой сиккатива. При высыхании формирует прозрачную водостойкую пленку золотистого цвета. Выпускается для консервной промышленности. В реставрации лак рекомендован в качестве декоративно-защитного покрытия экспонатов из керамики и металла.

5.1.5. Лак акрил-фисташковый покрывной для художественно-живописных работ (СТУ30-12319-62).

Лак, выпускаемый Заводом художественных красок, представляет собой раствор смеси двух смол (фисташковой и полибутилметакри-

латной) в уайт-спирите либо в скипидаре или пинене с добавлением бутанола. Применяется для покрытия законченных произведений живописи. Продолжительность высыхания на стекле при температуре 18–20°C не более 18 часов. Благодаря акриловой составляющей, он обладает хорошей водо- и атмосферостойкостью, но именно эта составляющая лака придает ему излишний блеск и плохую обратимость.

5.1.6. Лак АК-2130

Ещё один синтетический лак отечественного производства (матовый), выпускается опытным заводом ГИПИ ЛКП. Это термопластичный акриловый сополимер на основе бутилакрилата и метилметакрилата с добавкой высоковязкого коллоксилина; содержание основы – 48%. В качестве растворителя, в зависимости от назначения, используются этилцеллозольв, бутилцеллозольв, этилацетат, бутилацетат, бутанол. Для удаления отверждённой лаковой пленки можно использовать те же растворители.

Отверждённый лак имеет следующие характеристики: эластичность – 1 мм (по прибору ШГ-9), прочность на удар – 50 кг · см (по прибору У-1), время высыхания – 1 час при комнатной температуре, твёрдость – 0,6 (по прибору М-3). Обладает высокой светостойкостью.

5.1.7. Алкидные лаки

В 1970-х годах был разработан и рекомендован для защиты темперной живописи лак марки АКО, представлявший собой алкидное соединение, модифицированное фенилэтоксисилоксанами. По декоративным свойствам и химической природе алкидные лаки ближе всего к олифам, поэтому этот лак успешно применялся при реставрации икон. Однако в настоящее время его выпуск прекращен.

Взамен этого лака сотрудниками Лаборатории химических технологий реставрационных процессов ГосНИИР рекомендованы алкидные лаки марок ПФ-053 и ПФ-0203.

В ГосНИИР проведены исследования отечественных водных дисперсионных акриловых лаков, выпускающихся Московским лакокрасочным заводом под марками Святозар-92 и Святозар-98. Эти продукты изготовлены на основе акриловых сополимеров, с добавками биоцида. Это бесцветные лаки, которые образуют быстро сохнущие, светостойкие и долговечные пленки, характеризующиеся пониженным грязеудержанием. Лаки предназначены для покрытия деревянных поверхностей внутри и снаружи помещения.

5.2. Лаки зарубежного производства

5.2.1. Лаки на основе акриловых полимеров

Acryloid (Paraloid) В-67 (фирма *Talas*, США). Полимер на основе изобутилметакрилата. Совместим с природными смолами, высыхающими

маслами и масляно-смоляными лаками. Может быть использован в качестве лака и в качестве добавки в другой лак для ускорения высыхания и увеличения твердости покрытия. Хорошо сохраняет цвет, атмосферостоек. Растворяется в ксилоле, толуоле, уайт-спирите и в других ароматических и алифатических растворителях. Твёрже, чем Paraloid B-72.

Acryloid (Paraloid) B-72 (фирма *Talas*, США). Сополимер этилметакрилата. Материал обладает высокой эластичностью, не желтеет со временем, термопластичен. Растворяется в толуоле, ксилоле, метаноле. Используется для укрепления фресок, поверхностей деревянной скульптуры как связующее для тонировок, для покрытия металла.

Lascaux Acrylic Resin P 550-40 TB (фирма *Lascaux Restauro*, Швейцария). Мягкая термопластичная акриловая смола на основе бутилметакрилата, устойчива к свету и старению. Выпускается в виде 40% раствора в бензине. Пленка лака удаляется эфирами, кетонами, ароматическими растворителями. Ограниченно растворяется в спирте. Применяется для покрытия керамики, металла.

Lascaux Acrylic Varnish P 550-35 mat. (фирма *Lascaux Restauro*, Швейцария). Термопластичная смола на основе бутилметакрилата, матированная соединениями кремния. Изготавливается в виде 34% раствора в бензине. Пленка лака растворима в уайт-спирите с добавлением 25% ароматических растворителей; ограниченно растворима в спирте. Устойчива к свету. Применение то же, что и глянцевого аналога.

Elvacite 2044 (фирма *Talas*, США). Смола на основе п-бутилметакрилата, термопластичная, высокомолекулярная. Пленка лака растворяется в уайт-спирите, ксилоле, сольвенте-нафта, льняном масле, терпентине. Лаковое покрытие мягче, чем у Paraloid B-72. Применяется как лаковое покрытие по дереву и металлу.

5.2.2. Лаки на основе виниловых полимеров

Berger's Isolating Sprey Varnish (фирма *Talas*, США). Лак на основе поливинилацетата рекомендуется для фиксации тонировок и для защиты свежих тонировок, когда живопись покрывается лаком. Высыхает в течение двух часов, затем на живопись можно наносить завершающее лаковое покрытие. Поскольку изолирующий лак высыхает быстро, он не проникает в абсорбирующую его поверхность и вызывает минимальное изменение цвета. Рекомендуется для изоляции акриловой живописи от любой, нанесённой сверху, или от защитного лака.

Berger's PVA Inpainting Medium (фирма *Talas*, США). Лак на основе поливинилацетата. Предлагается в качестве связующего для тонировок. Фирма рекомендует использовать его при реставрации картин старых мастеров.

5.2.3. Лаки на основе циклогексановых смол

BEVA Finishing Varnish (фирма *Talas*, США). Лак стабилен к действию ультрафиолета, бесцветен, обратим. Дает абсолютно ровную плёнку, ко-

тору после высыхания можно шлифовать руками, как мастикс или даммару. Что касается обратимости, то лак можно снять чистыми алифатическими растворителями в течение первых нескольких недель. В течение же 20–30 лет он остается легко растворимым в сольвенте-нафта или в растворителях с низким содержанием ароматических составляющих, в случае пребывания картин в музейных условиях.

BEVA UVS Matter Varnish (фирма *Talas*, США). Бесцветный лак, стабильный к действию УФ. Используется для консервации живописи. Образует матовое покрытие, обратим. Продукт содержит матирующий агент, диспергированный в лаке, и требует перемешивания перед применением. Этот лак можно наносить как с помощью кисти, так и распылением. Для регулирования степени блеска рекомендуется смешивать с лаком **BEVA Finishing Varnish**, имеющим такую же обратимость.

BEVA UVS Finishing Varnish (фирма *Talas*, США). Лак на основе циклогексановой смолы, бесцветный, обратимый, устойчивый к действию УФ. Образует ровную поверхность, которую можно протирать. Растворяется в уайт-спирите, бензине. Рекомендуется для реставрации живописи старых мастеров.

5.2.4. Лаки на основе

гидрогенизированных углеводородных смол

Regalarez 1094 (фирма *Conservator's Product Company (CPC)*, США). Прозрачный синтетический лак, основой которого является гидрогенизированная низкомолекулярная углеводородная смола. Образует тонкую, гладкую плёнку.

UVS – Finishing Varnish (фирма *CPC*, США). Бесцветный лак, обратимый, устойчивый к действию УФ. Готовится на основе смолы *Regalarez*, содержит УФ-абсорбент и стабилизатор. Специальные тесты показали, что этот лак не шивается и не желтеет в течение почти 100 лет. Он предназначен для использования при реставрации живописи старых мастеров. У него оптимальный розлив и проникание, он «вытягивает» цвет. Лак минимально воздействует на старую живопись и, отчасти, на материалы тонировок. Содержание связующего – высокое (90%), что обеспечивает лучшую защиту. Лак дает плёнку, обладающую отличными выравнивающими свойствами, и нивелирует маленькие поверхностные неровности. Однако, если неоднородность уровней желательна, лак можно приспособить и к этой задаче.

UVS Matter Varnish (фирма *CPC*, США). Матируемый **UVS – Finishing Varnish**.

5.2.5. Прочие синтетические лаки зарубежного производства

MSA Varnish (фирма *Sinopia*, США). Лак производится с использованием не желтеющих синтетических смол, содержит УФ-ингибиторы. Растворяется в уайт-спирите. Выпускается нескольких марок – **глянцевый, матовый и Satin**.

Gamar Varnish (США). Лак на основе низкомолекулярной синтетической смолы, не желтеет со временем и легко удаляется. Разработан в Национальной галерее США.

Таблица 1

Наименование и состав некоторых лаков, выпускающихся фирмами “Mameri”, “Pebeo” и “Talens”

Наименование лака	Фирма	Страна	Состав	Сухой остаток, %
Покровный матовый лак № 674	Mameri	Италия	Акриловый полимер, кремнезем, растворитель – уайт-спирит	32
Покровный блестящий лак № 670	Mameri	Италия	Кетонная смола, добавка для поглощения УФ, растворитель – уайт-спирит	45
Покровный матовый лак	Pebeo	Франция	Акриловый полимер, полиэтиленовый воск, растворитель – уайт-спирит	
Покровный лак № 003	Talens	Голландия		

Лак фирмы *Pebeo* характеризуется невысокой твёрдостью, её величина несколько ниже нормы (которая составляет 0,5 условных единиц по маятниковому прибору М-3), то есть этот лак плохо предохраняет живопись от механических повреждений. Степень блеска лаков варьируется в широком диапазоне значений, что позволяет получить требуемый декоративный эффект. Обратимость после старения сохраняется у всех лаков.

Лаки некоторых марок вызывают сомнение в отношении изменения эластичности со временем (например, ПВА-лаки *Berger*); у других лаков излишне токсичные и активные растворители (например, ксилол и толуол – у *Acryloid B-67*). Однако при таком обширном ассортименте всегда можно выбрать лак, наиболее подходящий для каждого конкретного случая.

5.2.6. Лаки на основе натуральных смол зарубежного производства

Даммара (фирма *Talas*, США). Выпускается в виде кусочков смолы для приготовления лаков.

Даммарный лак (фирма *Sinopia*, США). Даммарная смола, растворенная в чистом терпентине в соотношении 1 : 3, формирует блестящее завершающее покрытие.

Даммарный лак матовый (фирма *Sinopia*, США). Раствор смолы даммара, содержащий воск.

Harddrying Oil Light (фирма *Sinopia*, США). Высыхающее светлое масло в смеси с копаловой смолой. Используется в качестве лака или

добавки к связующему для живописи. Пленка лака весьма прочная, тепло- и влагостойкая.

Западные исследователи установили, что лаки в большей или меньшей степени экстрагируют образующиеся при старении низкомолекулярные продукты деструкции масел. Причём интенсивность экстракции связана не с активностью растворителя, а со строением самой основы лака: чем больше функциональных групп в полимерной цепи лака, тем большее количество масла он поглощает.

Проведённые в ГосНИИР исследования сравнительной активности лаков, с точки зрения их способности экстрагировать продукты старения масла, показали, что в порядке уменьшения экстрактивной способности лаки располагаются в следующем ряду:

Лак 003 > Лак (*Pebeo*) > Акрил-фисташковый > Лак № 674 > Лак № 670 > UVS – Finishing Varnish.

Наименьшей экстрактивной способностью обладают лаки фирмы CPC (США), а затем лаки фирмы *Mamери* (Италия). Лаки фирмы *Mamери* имеют хорошие показатели по эластичности и твёрдости, сохраняют обратимость после ускоренного старения в климатической камере.

В зарубежной реставрационной периодике очень высокие оценки даны лаку американской фирмы CPC, который называется УФ-покровный, или *Regalarez*. Бесцветный лак изготовлен на основе гидрогенизированной углеводородной смолы *Regalarez*, растворяется в уайт-спирите или сольвенте-нафта. В статье, посвященной исследованию покровных лаков, сказано, что основой смолы *Regalarez* является производное циклогексана². Следует также отметить, что сухой остаток при рабочей вязкости лака равен примерно 90%, что в 3–4 раза выше сухого остатка всех известных лаков.

Лак двухкомпонентный – вторым компонентом является поглотитель УФ-излучения, добавляемый из специальной капельницы в количестве 12 капель на 100 мл лака. Согласно сообщению зарубежных исследователей, в результате добавления поглотителя УФ-излучения, эти материалы не сшиваются и не желтеют в течение более 100 лет³. Лак выпускается в глянцево-матовом (UVS – Finishing Varnish) и матовом (UVS – Matter Varnish) вариантах.

По результатам исследований, проведенных в Лаборатории химических технологий реставрационных процессов ГосНИИР, наилучшими по светозащитным свойствам являются следующие лаки: *Regalarez* глянцево-матовый и матовый, *Lascaux 575*, Акриловый АК-2130, *Picture varnish matt 003* фирмы *Talens*, лак фирмы *Mamери* № 670.

² *Sutherland K.* The extraction of soluble components from an oil paint film by a varnish solution // SC. 2000. Vol. 45. Iss. 1. P. 54.

³ *René de la Rie E., Mc. Clinchey C.* New synthetic resins for picture varnishes // *Cleaning, Retouching and Coating: International Institute for Conservation for Historic and Artistic Works.* Prepr. to the Brussels Congress. Brussels, 1998. P. 168–173.

В практике реставрации растворители используются на разных этапах реставрационного процесса и играют двоякую роль:

- выступают в роли жидких компонентов при изготовлении художественных лаков, рабочих растворов синтетических реставрационных материалов и воскосмоляных композиций;

- играют самостоятельную роль при расчистке произведений искусства от поздних записей, для удаления состаренной олифы в процессе реставрации икон, для удаления или утоньшения состаренного лака станковой темперной и масляной живописи.

В древности летучие растворители и разбавители для красок были практически неизвестны. Первые упоминания о растворителях совпадают с открытием процессов перегонки нефти и древесной смолы и относятся к XV веку. Тогда же были сформулированы основные требования, предъявляемые к растворителям, предназначенным для использования в реставрации:

- растворители должны полностью испаряться в разумный промежуток времени;

- растворители не должны воздействовать на живописный или другой авторский материал;

- пары растворителей не должны быть опасными для здоровья человека.

6.1. Классификация растворителей

Растворители классифицируются в соответствии с химическим строением, которое и определяет их свойства и способность растворять те или иные вещества. В качестве растворителей в реставрации используют следующие классы соединений:

- спирты – этиловый, денатурированный этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловый, амиловый;

- простые эфиры – метилцеллозольв, этилцеллозольв;

- циклические эфиры – диоксан, диоксолан (формальгликоль);

- сложные эфиры – этилацетат, бутилацетат, амилацетат;

- ароматические углеводороды – толуол, ксилол, реже бензол, изопропилбензол, тетралин, декалин, сольвент;

- продукты перегонки нефти – бензин, уайт-спирит, нефрасы;

- продукты перегонки дерева – скипидар, пинен, терпентин;

- кетоны – ацетон, метилэтилкетон (МЭК), диацетоновый спирт;

- хлорсодержащие растворители – хлороформ, метиленхлорид, дихлорэтан, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен;

– азот- и серусодержащие растворители – диметилацетамид (ДМАА), диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО).

Ниже будут даны подробные характеристики каждого из перечисленных классов растворителей.

В зависимости от природы функциональных групп, растворители подразделяются на полярные и неполярные. Спирты, простые и сложные эфиры, азот- и серусодержащие растворители, альдегиды и кетоны относятся к **полярным** растворителям, так как содержат полярные функциональные группы – СО, ОН, СООН, NH, SH. К **неполярным** растворителям относятся ароматические углеводороды, продукты перегонки дерева и нефти. В соответствии с наличием полярности или ее отсутствием, растворители способны растворять полярные или неполярные вещества.

Растворители характеризуются **температурой кипения** и **летучестью**. Температура кипения определяет их способность к испарению:

– чем выше температура кипения, тем медленнее испаряется растворитель;

– чем выше летучесть и ниже температура кипения, тем быстрее испаряется растворитель.

Другой, не менее важной характеристикой растворителей является **предельно допустимая концентрация (ПДК)** вещества в воздухе. Чем меньше величина ПДК, тем опаснее для человеческого организма растворитель. Важно также знать, какое **токсическое действие** оказывает применяемый растворитель на организм человека. ПДК растворителей и характеристика их токсического действия на организм человека приводятся в справочной литературе в разделе «Санитарно-гигиеническая оценка органических растворителей».

Все без исключения растворители вредны для здоровья реставратора и в той или иной степени оказывают вредное воздействие на реставрируемый объект. Поэтому выбор растворителя всегда является компромиссной задачей и сводится к возможности провести реставрационную операцию с наименьшим ущербом как для реставрируемого объекта, так и для здоровья самого реставратора.

Отсутствие ПДК еще не означает, что растворитель безвреден. Он может обладать низкой летучестью и в этом случае поражать не органы дыхания, а кожу, как, например, диметилформамид (ДМФА).

Реставраторы должны соблюдать общие правила работы с растворителями:

– работать под вытяжкой или в хорошо проветриваемом помещении;

– ватные тампоны после работы помещать в бокс с плотно закрывающейся крышкой.

6.2. Свойства растворителей, применяющихся в практике реставрации

6.2.1. Спирты

Этиловый спирт, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Температура кипения 78°C , плотность $0,79 \text{ г/см}^3$. В зависимости от способа производства различают:

- **спирт этиловый гидролизный** (получают в результате биохимической переработки сахаров, образовавшихся при гидролизе древесины и растительных отходов, или при сульфитной варке целлюлозы);
- **спирт этиловый сырец** (получают из крахмала путем брожения; основным сырьем являются зерно, картофель, сахарная свекла и др.);
- **спирт этиловый ректифицированный** (получают ректификацией спиртовых бражек или этилового спирта сырца);
- **спирт этиловый питьевой** (получают смешением этилового ректифицированного спирта высшей очистки с водой);
- **спирт этиловый регенерированный** (ГОСТ 4448-71, получают из отработанного рекуперированного этилового спирта).

Предельно допустимая концентрация паров растворителя для этилового спирта составляет 1000 мг/м^3 ; пары спирта оказывают наркотическое действие. Денатурированный спирт раздражающе действует на кожу.

Основные технические характеристики этиловых спиртов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Основные технические характеристики этиловых спиртов

Название	Содержание						
	этилового спирта, % (об.), не менее	кислот (в пересчёте на уксусную), мг/л, не более	альдегидов, мг/л, не более	сивушных масел, мг/л, не более	эфиров (в пересчёте на этилацетат), мг/л, не более	фурфуrolа, мг/л, не более	метилового спирта, % (об.), не более
Спирт этиловый технический, ГОСТ 17299-73, Марка А	95,0	15	250	0,1% об.	80	Нет	0,1
Марка Б	94,0	30	350	0,1% об.	180	5,0	0,1
Спирт этиловый ректифицированный технический, ГОСТ 18300-72, Высший сорт	96,2	15	4	4,0	30	–	–
I сорт	96,0	15	4	4,0	30	–	–
II сорт	96,0	20	10	15,0	50	–	–

Спирт этиловый синтетический, ГОСТ 11547-80, Очищенный	95,0	10	1,0	–	250	–	–
Технический	92,0	15	1,0	–	250	–	–

Пропиловый спирт «Пропанол-1» (ПС), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Температура кипения 97°C , плотность $0,80 \text{ г/см}^3$, ПДК 10 мг/м^3 , раздражающе действует на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей.

Изопропиловый спирт «Пропанол-2» (ИПС), $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, ГОСТ 9805-76. Температура кипения 82°C , плотность $0,79 \text{ г/см}^3$, ПДК 980 мг/м^3 , менее вреден, чем пропиловый спирт, также действует на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. В реставрации применяется для приготовления растворов полимеров – поливинилбутираля (ПВБ), акрисила и др.

6.2.2. Простые эфиры

Алифатические эфиры двухатомных спиртов (целлозольвы). По свойствам их можно отнести и к спиртам, и к эфирам; растворяют шеллак, нитрат целлюлозы и алкидные смолы. Целлозольвы используют при изготовлении водоразбавляемых и вододисперсионных красок, а также при производстве смывок, чернил, смачивающих средств и пластификаторов. В реставрации целлозольвы используют для удаления состаренной олифы и состаренных лаков.

Метилловый эфир этиленгликоля (метилцеллозольв). Температура кипения $124,5^\circ\text{C}$, плотность $0,9663 \text{ г/см}^3$, ПДК 80 мг/м^3 , пары очень ядовиты, вызывают раздражение кожи и глаз.

Этиловый эфир этиленгликоля (этилцеллозольв). Температура кипения $135,5^\circ\text{C}$, плотность $0,9311 \text{ г/см}^3$, ПДК 740 мг/м^3 , пары оказывают слабое наркотическое и раздражающее действие, а также вызывают лёгкое раздражение кожи и более сильное – слизистых оболочек.

6.2.3. Циклические эфиры

1,4-Диоксан, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$, ГОСТ 10455-80.

Температура кипения $101,320^\circ\text{C}$, плотность $1,03375 \text{ г/см}^3$, ПДК 10 мг/м^3 , высокотоксичный, яд наркотического действия; смешивается с водой, с большинством органических растворителей и маслами. В сравнении с простыми эфирами этиленгликоля, обладает более высокой растворяющей способностью.

1,3-Диоксолан (формальгликоль), $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$.

Получают взаимодействием формальдегида с этиленгликолем. Температура кипения 77°C , плотность $1,038 \text{ г/см}^3$, ПДК 50 мг/м^3 , оказывает наркотическое и раздражающее действие.

6.2.4. Сложные эфиры

Получаются в результате взаимодействия спиртов с органическими кислотами. Температура кипения и другие характеристики сложных эфиров приведены в таблице 2.

Таблица 2

Физико-химические свойства сложных эфиров

Название	Молекулярная масса	Температура кипения, °С	Плотность при 20°С, г/см ³	Показатель преломления, n ²⁰ _D
Этилацетат	88,104	77,114	0,90063	1,37239
Бутилацетат	116,156	126,114	0,8813	1,39406
Амилацетат	130,182	149,2	0,8753	1,40228

Этилацетат. ПДК 200 мг/м³, оказывает наркотическое действие, вызывает легкое раздражение слизистых оболочек, дерматиты и экземы.

Бутилацетат. ПДК 200 мг/м³, кроме наркотического действия, может всасываться через кожу и вызывать её сухость.

Амилацетат. ПДК 100 мг/м³, более токсичен, чем этилацетат и бутилацетат; помимо наркотического действия и раздражения слизистых оболочек, вызывает дерматиты и экземы.

6.2.5. Ароматические углеводороды

Получают из нефтяных фракций или при переработке каменного угля. К ароматическим углеводородам относятся следующие растворители: бензол, толуол, ксилол (орто-, мета-, пара-), изопропилбензол (кумол), тетралин (тетрагидронафталин), декалин (декагидронафталин), сольвент (смесь нафтен, парафинов и непредельных циклических углеводородов, содержащая до 56% ароматических углеводородов).

Ароматические растворители обладают более высокой растворяющей способностью, по сравнению с другими углеводородными растворителями, и в качестве составляющих компонентов входят в большинство смесевых растворителей. Характеристики ароматических растворителей, представлены в таблице 3.

Эта группа растворителей является высокотоксичной:

– ПДК бензола 5 мг/м³, вызывает сухость кожи, зуд, сильные кожные поражения;

– ПДК толуола 50 мг/м³, менее токсичен, чем бензол, однако действует на нервную систему сильнее бензола; вызывает сухость и трещины кожи, зуд, быстро всасывается в кожу;

– ПДК ксиолов 50 мг/м³, по токсическому действию аналогичны бензолу и толуолу, но сильнее действуют на кожу (м-ксилол меньше раздражает кожу, чем п-ксилол);

– ПДК сольвента 100 мг/м³, менее токсичен, чем производные бензола.

Таблица 3

Основные показатели свойств ароматических растворителей

Наименование растворителей	Плотность при 20°С, г/см ³	Диапазон температур кипения при 101, 325 КПа, °С
Бензол каменноугольный, ГОСТ 8448-78	0,877–0,880	79,5–80,3
Бензол нефтяной, ГОСТ 9572-77	0,875–0,880	79,5–80,6
Толуол каменноугольный и сланцевый, ГОСТ 9880-76	0,863–0,867	109,9–111,0
Толуол нефтяной технический, ГОСТ 14710-78	0,865–0,866	109,0–11,2
Ксилол каменноугольный, ГОСТ 9949-76	0,863	137–141
Тетралин (тетрагидронафталин)	0,959–0,970	207,6
Сольвент каменноугольный технический, ГОСТ 1928-79	0,865	120–160
Сольвент нефтяной, ГОСТ 10214-78	0,860	125–160

Ксилол используют в качестве добавки в осетровый клей для более глубокого проникновения последнего в красочный слой и грунт.

6.2.6. Нефтяные растворители

К нефтяным растворителям относятся фракции, получаемые в результате перегонки нефти и состоящие из смесей индивидуальных углеводородов (алкановых, нафтеновых и ароматических).

Бензины. Продукты перегонки нефти. Температуры кипения основных нефтяных растворителей приведены в таблице 4.

Таблица 4

Температуры кипения бензиновых фракций

Наименование	Интервал температур кипения, °С
Легкие (петролейный эфир)	40–75
Средние	70–120
Тяжелые (уайт-спирит)	150–200
Лигроин	150–230
Керосин	180–300

Бензин-растворитель. ПДК 100 мг/м³, по токсическому действию аналогичен предельным углеводородам, оказывает раздражающее действие на кожу.

Уайт-спирит. Уайт-спирит отечественного производства содержит до 16% ароматических углеводородов. Температура кипения 160–200°С, ПДК 300 мг/м³, менее токсичный, чем бензины и нефрасы, действие

на кожу аналогичное. Для художественных целей этот растворитель выпускается под маркой «Растворитель № 2».

За рубежом производят очищенные от ароматических углеводов уайт-спириты без запаха; растворяющая способность таких уайт-спиритов меньше, чем отечественных.

К нефтяным растворителям относятся также растворители под названием «Нефрасы». ПДК 100 мг/м³, по токсическому действию нефрасы аналогичны бензинам.

Нефрас-С – растворители смешанного состава, в которых присутствуют углеводороды всех классов.

Нефрас-А – растворители с преобладанием алифатических углеводородов и пониженным содержанием ароматических углеводородов (не более 2,5%).

Нефрас-И – изопарафиновые растворители.

Нефрас-П – смеси *n*-парафинов.

Нефрас-Н – с преобладанием нафтеновых углеводородов.

Нефрас-А_p – ароматические растворители.

6.2.7. Терпены

Природные и синтетические углеводороды состава C₁₀H₁₆ и их кислородсодержащие производные – спирты, альдегиды, кетоны. К этому классу растворителей относятся скипидар, пинен, терпентин.

Скипидар. Получают путём перегонки сосновой древесины. Лучшие сорта скипидара имеют повышенное содержание пинена. Качество скипидара характеризуется объемом легких фракций, кипящих ниже температур 170–175°C. ПДК 300 мг/м³, вызывает сильное раздражение глаз и дыхательных путей, а также острые воспаления кожи. До появления уайт-спирита скипидар являлся основным растворителем лаков и красок. Как следует из таблиц 5 и 6, химический состав, а, следовательно, и свойства скипидара зависят от того, из какого сырья и по какой технологии он получен.

Таблица 5.

Содержание компонентов в скипидаре различного происхождения (% массовых)

Компоненты	Сосновый живичный	Экстракционный	Паровой	Еловый живичный	Сухоперегнанный	Сульфатный
α-пинен	60–70	49	44–68	30	39–52	54,29
β-пинен	6–8	6	4	42	5–6	18,39
β-мирцен	2	1	1	–	1–2	–
β-карен	10–18	20	25	–	18–25	15
Дипентен	–	–	6	–	10–14	6,44

Л-лимонен	–	–	–	8,9	–	–
Терпинолен	–	–	1	–	Около 2	–
Высококипящая фракция	–	14	19	1,1	7–9	Около 5

Таблица 6

Основные технические характеристики скипидаров

Название	Плотность при 20°С, г/см ³	Показатель преломления, n _D ²⁰	Температура кипения при 101,325 кПа, °С, не менее	Кислотное число
Скипидар живичный, ГОСТ 1571-76	0,855–0,863	1,467–1,475	153–160	0,7
Скипидар пихтовый, ТУ 81-05-20-72	0,855–0,862	1,468–1,478	150	0,2
Скипидар сульфатный очищенный, ОСТ 81-6-70	0,855–0,865	1,460–1,478	140–160	1,0
Скипидар растворитель сульфатный, ТУ 81-05-90-69	0,855–0,877	1,475–1,482	165	–
Скипидар экстракционный, ГОСТ 16943-71	0,852–0,864	1,466–1,472	150	0,5

Терпентин. Получают при перегонке смолы соснового дерева, произрастающего в США, и родственных деревьев, распространенных в других странах земного шара. Не следует путать растворитель терпентин и смолу того же названия. Первоначально терпентином называли не переработанный сок соснового дерева, или олеосмолу. Под словом «терпентин», упоминавшимся в старых рецептах, подразумевается обычно смола, особенно, если в рецепте указано: «Расплавить терпентин».

Летучие продукты перегонки стали называться «Терпентиновый спирт» и «Терпентиновое масло». Остаток после перегонки терпентина называется «Розин». В значении «растворитель» название «Терпентин» употребляется с начала XIX века, а в Америке и Англии слово «терпентин» употребляется в коротком написании «терп» и обозначает исключительно продукт перегонки дерева. В старом значении смолы название «Терпентин» сохранилось в английском языке только в отношении двух продуктов – Венецианского терпентина и Страсбургского терпентина – двух олеосмол, которые перестали применяться в XIX веке, но изредка и сейчас используются художниками.

Растворитель **терпентин** представляет собой бесцветную жидкость, обладающую сильным запахом. Его пары не вредны для здоровья людей, и это один из пожаробезопасных растворителей. Скорость испарения терпентина дает достаточно времени для формирования мазка в случае использования его в качестве компонента масляной

краски. Он достаточно быстро испаряется в случае применения его для удаления посторонних элементов живописи. Терпентин окисляется и полимеризуется на воздухе, на свету или при воздействии тепла, и приобретает желтоватый оттенок.

6.2.8. Кетоны

Из алифатических предельных кетонов в реставрации используются ацетон, метилэтилкетон (МЭК), диацетоновый спирт. Алифатические кетоны являются высоко-полярными растворителями, характеризующимися высокой растворяющей способностью.

Ацетон, CH_3COCH_3 . **Ацетон технический** (ГОСТ 2768-84) выпускается трёх марок.

Температура кипения $56,24^\circ\text{C}$, плотность при 20°C $0,79079\text{ г/см}^3$, показатель преломления n_{D}^{20} 1,3588, ПДК 200 мг/м^3 , оказывает сильное наркотическое действие.

Метилэтилкетон (МЭК), $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$. Температура кипения $79,5^\circ\text{C}$, плотность при 20°C $0,80473\text{ г/см}^3$, показатель преломления n_{D}^{20} 1,3785, ПДК 200 мг/м^3 , оказывает сильное наркотическое действие.

Диацетоновый спирт, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$. Температура кипения 168°C , плотность $0,93\text{ г/см}^3$, ПДК 240 мг/м^3 , оказывает наркотическое и раздражающее действие; смешивается с водой во всех соотношениях, является растворителем нитрата и ацетата целлюлозы, эпоксидных смол. Используется в смесях растворителей, в качестве добавок вводится в водоразбавляемые краски, применяется в качестве компонента смывок.

Диацетоновый эфир часто упоминается в зарубежной литературе в качестве растворителя для удаления записей.

6.2.9. Хлорсодержащие растворители

Галогенсодержащие растворители отличаются высокой растворяющей способностью и пониженной горючестью.

Хлорсодержащие растворители характеризуются высокой токсичностью, поэтому они редко применяются в качестве растворителей лаков, красок и т. д., однако часто используются в составах для обезжиривания и в смывках. Эти растворители оказывают коррозионное действие на металлы.

Хлороформ (трихлорметан), CHCl_3 , ГОСТ 20015-74. ПДК хлороформа 250 мг/м^3 .

Четырёххлористый углерод (тетрахлорметан), CCl_4 , ГОСТ 4-84. Получают хлорированием метиленхлорида в жидкой фазе или хлорированием метана. ПДК четыреххлористого углерода 20 мг/м^3 . Четырёххлористый углерод обладает высокой токсичностью, оказывает наркотическое действие, иногда вызывает дерматиты и экземы. Применяется только в смывках и для очистки текстильных изделий.

Метиленхлорид, CH_2Cl_2 , ГОСТ 9968-73. ПДК 50 мг/м³, оказывает наркотическое действие, вызывает раздражение кожи; является хорошим растворителем жиров, масел и многих полимеров; разлагается на свету под действием УФ-лучей с образованием хлористого водорода.

Дихлорэтан, ГОСТ 1942-74. Получают хлорированием этилена. Существуют два изомера: 1,1-дихлорэтан (CH_3CHCl_2) и 1,2-дихлорэтан ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$). Первый изомер менее токсичный, чем второй, который характеризуется не только высокой токсичностью, но и вызывает слабую коррозию металла. В дихлорэтане растворяется даммара, а также виниловые полимеры; не растворяются шеллак и пчелиный воск.

ПДК 1,1-дихлорэтана 400 мг/м³, оказывает ярко выраженное наркотическое действие. ПДК 1,2-дихлорэтана 10 мг/м³, сильно действует на нервную систему, при попадании на кожу возможны дерматиты и экземы.

Трихлорэтилен, $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, ГОСТ 9976-83. Получают дегидрохлорированием тетрахлорэтана. ПДК 10 мг/м³, оказывает сильное воздействие на нервную систему; как и в случае дихлорэтана, при попадании на кожу возможны дерматиты и экземы. По растворяющей способности подобен тетрахлорэтану. Разлагается под действием УФ-лучей, поэтому его следует хранить в темной непрозрачной таре. Применяется для обезжиривания поверхностей, при изготовлении негорючих быстросохнущих лаков, при неводном крашении тканей, для экстракции масел, восков и парафинов.

Тетрахлорэтилен (перхлорэтилен), $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$. ПДК 10 мг/м³, токсичность аналогична токсичности трихлорэтилена, но он сильнее действует на центральную нервную систему, иногда вызывает дерматиты. Более стоек к разложению, чем трихлорэтилен. Разлагается при температуре свыше 140°C под действием света, озона и кислорода. Используется для химической чистки одежды, для обезжиривания металлов, а также для растворения смол и парафинов. Технические характеристики приведены в таблице 7.

Таблица 7

Физико-химические характеристики хлорсодержащих растворителей

Название	Молекулярная масса	Плотность при 20°C, г/см ³	Показатель преломления, n_{D}^{20}	Температура кипения при 101,325 кПа, °C, не менее
Хлороформ	119,389	1,255–1,26	1,4448	57,31
Метиленхлорид	84,94	1,326	1,42456	39,95
1,1-дихлорэтан	98,966	1,168	1,4448	57,31
1,2-дихлорэтан	98,966	1,255–1,26	1,40967	83,483
Трихлорэтилен	131,399	1,4655	1,4771	87,19
Тетрахлорэтилен (перхлорэтилен)	165,848	1,6311	1,50566	121,20

6.2.10. Азот- и серусодержащие растворители

N, N-Диметилформамид (ДМФА), $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. ПДК 10 мг/м³, оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки, кожу, проникает через кожу; является единственным растворителем фторопластов и полиакрилонитрила. Широко применяется для удаления олифы и старых масляных записей на станковой темперной живописи.

Диметилсульфоксид (ДМСО), $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Сильный растворитель, применяется в реставрации для удаления состаренной олифы и поздних записей. Характеризуется повышенной способностью проникать вглубь объекта. Считается малотоксичным. Применяется в медицинских целях, продается в аптеках под названием «Димексид».

Таблица 8

Физико-химические свойства азот- и серусодержащих растворителей

Название	Молекулярная масса	Плотность при 25°C, г/см ³	Показатель преломления, n_{D}^{25}	Температура кипения при 101,325 кПа, °C, не менее
N, N-Диметилформамид	73,094	0,9445	1,4269	153,0
Диметилсульфоксид	78,13	1,01 ²⁰	1,4783 ²⁰	189,0
Диметилацетамид	87	0,9366	1,4356	165,5

6.3. Понятие растворимости

Растворимостью называется свойство вещества растворяться в воде или в другом растворителе. При смешении жидкости с другими веществами – твердыми или жидкими – образуется раствор. **Раствором** называют однородные гомогенные смеси, состоящие из двух или более независимых компонентов, соотношения между которыми могут изменяться. Процесс растворения заключается в проникновении молекул жидкости между атомами или молекулами твердого вещества, в результате чего молекулы жидкости разрывают связи между молекулами твердого вещества.

Состав раствора выражается массой вещества, отнесенного к массе раствора. Масса раствора равна сумме массы вещества и массы растворителя. Содержание твердого вещества в определенном объеме жидкости называется **концентрацией**. Она выражается массой вещества в граммах, растворенного в 100 г раствора. Массовое содержание растворяемого вещества выражается обычно в процентах. Например, 5 г соли хлористого натрия растворено в 95 мл воды – концентрация этого раствора равна 5%. Если количество твердого вещества измеряется

в граммах, концентрация выражается в **массовых процентах**. В том случае, если происходит растворение жидкого вещества в другом жидком веществе, концентрация выражается как в **массовых**, так и в **объёмных процентах**. При растворении полярных веществ в полярных растворителях или неполярных веществ в неполярных растворителях образуются **истинные растворы**.

При растворении полимеров процесс проникновения растворителя между длинными молекулами полимера занимает достаточно много времени. Образованию раствора предшествует стадия набухания полимера. Получение растворов полимеров требует длительного перемешивания, иногда с применением специального оборудования, называемого механическими мешалками.

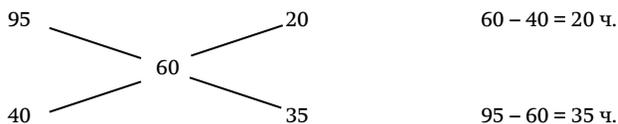
Различают **разбавленные** и **концентрированные** растворы полимеров. Чем выше молекулярная масса полимера, тем меньше его растворимость, то есть тем более низкую концентрацию раствора мы можем получить.

Важной характеристикой растворов является величина вязкости. **Вязкость растворов** полимеров зависит от природы и молекулярной массы полимера и химической природы растворителя. Чем больше молекулярная масса и разветвлённость полимера, тем выше вязкость раствора. При одной и той же концентрации вязкость разветвлённых полимеров выше, чем растворов линейных полимеров.

Концентрированные растворы полимеров имеют очень высокую вязкость, поэтому не удастся приготовить растворы достаточно высокой концентрации высокомолекулярных или разветвлённых полимеров. Растворимость вещества увеличивается с повышением температуры.

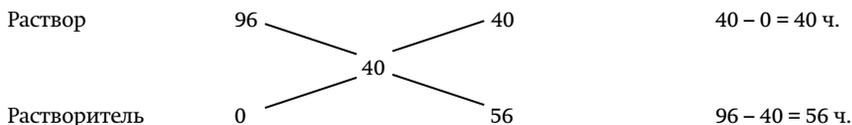
Вязкость растворов определяют на приборах, называемых вискозиметрами. Количественно величина вязкости определяется временем, необходимым для истечения раствора из капилляра определенного сечения и выражается в секундах. В случае высоковязких растворов полимеров используется прибор, в котором определяется время истечения из металлического конуса с отверстием определенного диаметра. Прибор называется воронка ВЗ-4. Величина вязкости также выражается в секундах.

В практике реставрации часто приходится приготавливать растворы различной концентрации из уже готовых растворов. Для приготовления растворов заданной концентрации используют «правило креста». Например, требуется приготовить раствор заданной концентрации из двух готовых растворов, один из которых имеет концентрацию выше, а другой – ниже заданной. Концентрация раствора № 1 95%, а раствора № 2 40%. Требуется приготовить раствор 60% концентрации. Чтобы определить, в каких соотношениях следует смешать оба раствора, составляют схему в виде креста:



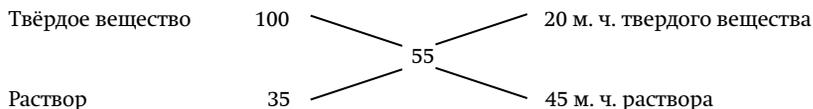
Следует взять 20 частей раствора № 1 и 35 частей раствора № 2.

Правило креста можно применять и в случае разбавления раствора чистым растворителем, при этом концентрацию вещества в чистом растворителе считают равной нулю. Например, исходная концентрация раствора – 96%, нужно приготовить 40% раствор:



То есть для приготовления 40% раствора из 96% необходимо добавить 56 частей чистого растворителя.

Если нужно увеличить концентрацию раствора путем добавления твердого вещества, это вещество принимают за 100% концентрацию. Например, нужно раствор 35% концентрации превратить в раствор 55% концентрации:



$55 - 35 = 20 \text{ м. ч.}; 100 - 55 = 45 \text{ м. ч.}$

То есть, чтобы получить искомую концентрацию, нужно взять 45 м. ч. раствора и добавить 20 м. ч. твёрдого вещества.

6.4. Использование растворителей для расчистки живописи

6.4.1. Удаление лака

Выбор растворителей для удаления лаков зависит не только от природы смол, использовавшихся для их приготовления, но и от изменения химического состава лаков в результате старения. Так, при старении даммарного лака гидроксильные и кетонные группы, содержащиеся в даммаре, с течением времени окисляются до карбоновых кислот. Происходят и другие изменения, влияющие на растворимость лаков. Следует также учитывать тот факт, что при удалении из пленки лака низкомолекулярных продуктов деструкции, может произойти сокращение её объема и растрескивание.

Для удаления лака с поверхности картин обычно используют комбинации пинена (или скипидара) с этиловым спиртом, часто к этой смеси добавляют этилцеллозольв, формальгликоль, ацетон, воду (если лак содержит остатки водорастворимого клея).

В некоторых случаях спирто-пиненовой смесью не удастся удалить лаковую пленку. Это свидетельствует, что в состав лака, возможно, входит масло. Поэтому необходимо добавить растворитель, способный это масло растворить, например, бензин или уайт-спирит.

Так же, как и во всех остальных случаях, выбор растворителя производится индивидуально для каждого произведения с соблюдением основного правила – от мягкого растворителя к более сильному.

6.4.2. Удаление записей

Задачу удаления записей с произведений **станковой масляной живописи** так же, как и удаления лака, не удаётся решить путём использования какого-либо одного растворителя, так как скорость набухания масляного связующего в различных красках не одинакова. Она зависит от прочности связи пигмента и связующего и различна для разных пигментов. В случае удаления записей с пастозной живописи или живописи с тонкими лессировками не рекомендуется применять слишком активные растворители и использовать компрессы, так как в первом случае исчезает фактура мазка, а во втором существует опасность смыть лессировочные слои красочного слоя.

Для расчистки труднорастворимых записей **настенной живописи** В. В. Филатов рекомендует смывки АФТ-1 или СМ-1 с добавлением толуола и ДМФА¹. Эти смывки загущены коллоксилином и парафином, поэтому ими удобно работать на криволинейных поверхностях.

6.4.3. Удаление олифы

В результате воздействия растворителей на олифу, лежащую на поверхности живописи, плёнка олифы набухает, и её удаляют с помощью скальпеля или тампона.

Реставраторы знают, что с разных участков одного и того же произведения олифа снимается по-разному, что объясняется её взаимодействием с некоторыми пигментами. Особенно трудно снять олифу, лежащую на зелёных пигментах. Анализ показывает, что в олифе, удаленной с зелёных пигментов, в больших количествах присутствует медь, в то время как в олифе, удаленной с других пигментов, никаких примесей не обнаруживается.

Кроме того, следует учитывать и саму процедуру нанесения олифы на вновь прописанные участки живописи. Дело в том, что икону обыч-

¹ Филатов В. В. Реставрация настенной масляной живописи. [Учеб. пособие для высших и средних художеств. учеб. заведений]. М., 1995. С. 105–109.

но поновляли не по всей поверхности живописи, а только в тех местах, где олифа потемнела так, что отдельные фрагменты живописи стали не видны. Чем более почитаемой была икона, тем больше на ней бывает записей. Поэтому процесс расчистки таких икон следует проводить не по всей поверхности иконы, а только в местах повторных прописок.

В Государственном Эрмитаже для расчистки олифы на темперной живописи предпочтение отдается метилцеллозольву, который был рекомендован в качестве универсального растворителя. Однако нужно иметь в виду, что этот растворитель обладает повышенной токсичностью. Учитывая разнообразие вариантов составов олиф, наличие в масляных пленках разных смол и сиккативов, вряд ли можно подобрать какой-то один универсальный растворитель, эффективный во всех случаях.

В «Методических рекомендациях» по реставрации икон для удаления олифы рекомендуется использовать смесевые растворители².

Для расчистки темперной живописи Г. Н. Томашевич разработала 5 смесевых составов растворителей, известных под марками РТ-1, РТ-2, РТ-3, РТ-4, РТ-5³. Они приведены в таблице 9.

Таблица 9

Состав композиций для удаления записей
при реставрации темперной живописи

Растворители	РТ-1	РТ-2	РТ-3	РТ-4	РТ-5
Амилацетат	25	–	10	–	–
Пропиловый спирт	25	–	20	–	–
Ацетон или МЭК	50	20	15	45	30
Формальгликоль	–	50	–	–	–
Толуол	–	28	–	–	–
Спирт этиловый	–	2	10	5	–
Ксилол	–	–	20	–	–
Диоксан	–	–	25	50	20
Метиленхлорид	–	–	–	50	20
Изоамиловый спирт	–	–	–	–	20
Уксусный ангидрид	–	–	–	–	10

В настоящее время в московских реставрационных организациях для удаления олифы успешно применяют диметилсульфоксид (ДМСО),

² Реставрация икон. Методические рекомендации. М., 1993.

³ Томашевич Г. Н. Новое в реставрации темперной живописи // Вопросы консервации произведений изобразительного искусства. М., 1960. С. 49–64.

доступный и достаточно безвредный для здоровья эффективный растворитель. Удаление олифы осуществляется с помощью компрессов или пульпы. Время наложения компресса составляет от 5 до 15 минут. Пульпы приготавливают путем смешения растворителя с каким-либо загустителем (коллоксилин, карбоксиметилцеллюлоза).

При использовании растворителей для удаления или утоньшения лака, удаления олифы или поздних записей невозможно избежать проникновения растворителя в красочный слой, при этом может иметь место взаимодействие растворителя со связующим красочного слоя. При выборе растворителя для этих целей необходимо учитывать не только природу удаляемого и авторского материала, но и их состояние. Так, например, в случае удаления олифы или лака с поверхности живописи выбор эффективного растворителя определяется не только природой лака или олифы, но и степенью их состаренности.

В случае удаления записей выбор растворителя производится в соответствии с природой связующих и пигментов того красочного слоя, который должен быть удален. Это значит, что в каждом конкретном случае требуется индивидуальный подбор растворителей, основанный на предварительном анализе элементов живописи, позволяющем определить природу вещества, подлежащего удалению.

Однако в результате многолетнего опыта проведения таких операций установлено, что спирты хорошо растворяют масла и такие смолы, как канифоль, шеллак, сандараки частично даммару. Даммара хорошо растворяется в ароматических углеводородах, уайт-спирите, диоксане.

Для растворения восков в «Методических рекомендациях» по реставрации икон предлагаются такие растворители, как уайт-спирит, скипидар, пинен. В некоторых случаях эффективными оказываются хлорсодержащие растворители – перхлорэтилен и четырёххлористый углерод.

Как упоминалось выше, в процессе расчистки растворитель воздействует не только на покровные материалы (лак или олифу), но и на авторский красочный слой. Поэтому в случае использования слишком сильных растворителей или при длительной экспозиции компресса может не только измениться тональность красочного слоя, но и возможна утрата лессировок и верхних слоев красочного слоя. Неправильный выбор растворителей в процессе расчистки живописного произведения может самым пагубным образом отразиться на результатах реставрации, вплоть до потери фрагментов живописи.

Нередко реставраторы решают проблему расчистки живописи от олифы или трудноудаляемых записей с помощью промышленных смесей растворителей бытового назначения – № 646 и № 647, в состав которых входят ароматические углеводороды и ацетаты, очень вредные для здоровья и небезопасные для живописи.

Состав промышленных
комбинационных растворителей и смывок

Состав	Растворитель № 646, ГОСТ 181888-72	Растворитель № 647, ГОСТ 181888-72	Смывка АФТ-1, ТУ 6-10-1202-76	Смывка СМ-1, ТУ 201 РСФСР 1-72
Бутилацетат	10,0	29,8	–	–
Этилцеллозольв	8,0	–	–	–
Ацетон	7,0	–	19,0	–
Бутиловый спирт	15,0	7,7	–	–
Этиловый спирт	10,0	–	–	16,5
Толуол	50,0	41,3	28,0	–
Диоксолан	–	–	47,5	–
Этилацетат	–	21,2	–	–
Коллоксилин	–	–	5,0	–
Парафин	–	–	0,5	0,5
Метиленхлорид	–	–	–	79,6
Метилцеллюлоза	–	–	–	3,4

В процессе расчистки растворители с различной скоростью проникают в красочный слой и удерживаются в нём разное время. Подробнее об этом явлении будет сообщено в главе, посвящённой удалению с поверхности живописи и предметов прикладного искусства различного рода загрязнений, лаков, олифы и поздних записей.

6.5. Взаимодействие растворителей с укрепляющими материалами и элементами живописи

При реставрации станковой темперной живописи процессу удаления лакового покрытия, олифы или поздних записей предшествует операция укрепления красочного слоя глютиновыми клеями. Если для расчистки используются такие сильные органические растворители, как диметилформамид, этилцеллозольв, формальгликоль, или комбинация этилового спирта и этилацетата (1 : 1), естественно возникает вопрос, как эти растворители влияют на укрепляющий материал, в частности на пленку осетрового клея.

Чтобы выяснить это, в ГосНИИР была проведена работа И. В. Назаровой и Е. Л. Малачевской. Специалисты изучали влияние вышеперечисленных растворителей на свойства плёнок осетрового клея, пластифицированного медом и ПВС⁴. Оказалось, что в результате обра-

⁴ Назарова И. В., Малачевская Е. Л. О некоторых свойствах плёнок осетрового клея: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. М., 1979. Вып. 1. С. 6–12.

ботки растворителями пленок, сформированных из 5 и 10% растворов чистого, непластифицированного осетрового клея, не наблюдалось сколько-нибудь существенного изменения его физико-механических свойств (прочности при разрыве и величины относительного удлинения), однако отмечалось небольшое растворение плёнки осетрового клея в ДМФА (до 3,5%).

Плётки, пластифицированные медом, сформированные из растворов таких же концентраций и содержавшие мёд в соотношении 1 : 1, претерпевали более существенные изменения:

- в результате их обработки ДМФА почти в 2 раза возрастала жёсткость пленок, при этом вес плёнок уменьшился примерно на 44%;
- в результате обработки плёнок осетрового клея этилцеллюлозольвом в 1,5 раза увеличилась жёсткость пленок и, вследствие вымывания из неё растворимой фракции, вес плёнки уменьшился на 26%;
- в случае использования смеси этилацетата со спиртом, наоборот, жёсткость плёнок снизилась почти в 2 раза, а вес уменьшился лишь на 6%;
- при использовании формальгликоля жёсткость снизилась, уменьшение веса составило 1,4%.

Если же содержание мёда было меньше 20% (соотношение 4 : 1), изменение свойств плёнок и количество вымываемой фракции существенно уменьшалось, что, несомненно, указывает на то, что растворитель взаимодействует лишь с пластификатором, в данном случае с мёдом. Свойства плёнки также изменялись, когда в качестве пластификатора был взят поливиниловый спирт (ПВС) в соотношении 1 : 1, в случае применения ДМФА жёсткость увеличилась на 60%, а количество вымываемой фракции составило 3,2%. Оказалось, что наиболее благоприятной, с точки зрения сохранения свойств плёнок клея, является комбинация пластификаторов – меда и ПВС. При соотношении осетрового клея, мёда и ПВС 2 : 2 : 1 обеспечивается наибольшая устойчивость плёнок по отношению к растворителям, в этом случае количество вымываемого вещества не превышает 1%.

Как показали исследования, наиболее агрессивным растворителем, влияющим на свойства пленок, оказался ДМФА. Остальные растворители в порядке уменьшения влияния на клеевую плёнку расположились в ряд: этилцеллюлозольв, этилацетат, этиловый спирт, формальгликоль.

Таким образом, при расчистке темперной живописи, укреплённой глютиновыми клеями, следует иметь в виду, что при использовании сильных растворителей может происходить вымывание пластификатора (мёда) и, как следствие, увеличение жёсткости клеевого соединения, что может привести в дальнейшем к разрушению укреплённого участка живописи.

Проведённые в ГосНИИР исследования воздействия растворителей на красочные слои показали, что растворители не оказывают влияния на чистые пигменты, а воздействуют преимущественно на связующее.

В том случае, когда действию растворителей подвергали не содержащее пигментов желтковое связующее, оказалось, что по нарастанию степени воздействия на неё, растворители располагаются в следующий ряд: этилцеллозольв, формальгликоль, диметилсульфоксид, этилацетат, диметилформамид, смесевые составы РТ-5 и РТ-1.

Изучение изменения цвета на красках под действием растворителей методами объективной инструментальной калориметрии выявило неустойчивость темперных красок охры, умбры, киновари и санкири только к смесевым растворителям РТ-5 и РТ-1. Однако ультрамариновые краски изменили цвет при действии на них не только смесевых растворителей, но и формальгликоля, и этилацетата.

Количественная обработка результатов, полученных при исследовании взаимодействия растворителей с разными красками, позволила составить ряд по степени увеличения воздействия растворителей на краски с использованием всех исследованных пигментов (степень воздействия оценивалась в баллах – чем выше балл, тем сильнее воздействует растворитель на краску): этилцеллозольв – 51,5, этилацетат – 68,0, формальгликоль – 72,5, диметилсульфоксид – 73,5, диметилформамид – 85,5, РТ-5 – 117,0 и РТ-1 – 120 баллов.

Растворители взаимодействуют со связующим темперной живописи, в результате чего изменяется тональность живописи.

* * *

1. В зависимости от наличия или отсутствия полярных функциональных групп растворители делятся на полярные и неполярные.

2. Растворители характеризуются температурой кипения, летучестью и токсичностью (величиной предельно допустимой концентрации).

3. Растворители применяются для удаления состаренной олифы, лака и поздних записей. Кроме того, на основе растворителей приготавливают растворы покровных материалов и синтетических адгезивов.

4. Все растворители вредны для здоровья, поэтому при работе с ними требуется выполнять основные требования техники безопасности.

Удаление загрязнений, защитно-декоративных покрытий и поздних записей. Материалы и методы

7.1. Удаление загрязнений с красочного слоя и тыльника картины

В современной практике реставрации станковой живописи для удаления загрязнений с поверхности картин обычно используют туго отжатые ватные тампоны, смоченные смесью растворителей – пинена, этилового спирта и воды.

В том случае, когда применение такой смеси не приводит к положительному результату, можно использовать водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) низкой концентрации – 0,01–0,05%, например, синтанол или сульфосид. ПАВ улучшают смачиваемость поверхности, что обеспечивает проникновение воды в слой грязи. Синтанол представляет собой продукт оксиэтилирования синтетических жирных кислот, а сульфосид – смесь анионноактивных и неионогенных ПАВ.

Загрязнения основы картин (холста, картона, бумаги), прочно связанные с нитями холста или волокнами картона и бумаги, обычно удаляют механическим путем, с использованием ластика, незаточенного скальпеля или мягких металлических щеток. Применяются также тампоны, смоченные бензином или изопропиловым спиртом. Однако даже при самом аккуратном использовании всех перечисленных средств невозможно количественно удалить частицы резины и избежать травмирования нитей холста.

Сотрудниками ГосНИИР разработаны специальные составы для сухой очистки основы живописи, лишенные этих недостатков¹. Они представляют собой либо композиции из эластичного полимера и наполнителя, либо высушенную плёнку клеев постоянной липкости на основе акриловых дисперсий. Такие полимерные эластичные «тампоны» адсорбируют грязь из любых углублений поверхности, не травмируя нитей холста и не оставляя частиц самого очищающего материала. Применение таких «тампонов» позволяет удалять загрязнения с мелящих красочных слоев темперно-клеевой настенной живописи.

Разработанную в Лаборатории химических технологий реставрационных процессов ГосНИИР специальную сырую резиновую смесь на основе синтетического каучука марки СКТН и наполнителей (мела и каолина) использовали для удаления загрязнений стенописей в соборе Рождества Богородицы Ферапонтова монастыря. Тампонирование осу-

¹ Яшкина Л. И., Малачевская Е. Л. Методические рекомендации по использованию полимерных тампонов постоянной липкости для удаления загрязнений с основы картин. М., 1995.

ществляли через нетканое полиамидное полотно, поставляемое фирмой *Lascaux Restauro* (Швейцария).

Используются также резиновые смеси для удаления загрязнений с деревянных резных изделий². Помимо резин на основе силоксанового каучука, успешно применяется губчатая резина на основе полиуретановых каучуков, выпускающаяся специально для реставрационных целей.

7.2. Материалы для удаления или утоньшения лака и расчистки живописи

Для удаления или утоньшения авторского или реставрационного лака применяются органические растворители или их смеси.

Классическим методом расчистки поверхности живописи является метод воздействия паров растворителей, разработанный М. Петтенкофером³. Для проведения этой операции на участок картины помещают замкнутый объем, в котором располагается емкость с растворителем. Пары растворителя воздействуют на лаковую пленку (или на запись), размягчая ее. Этот метод имеет существенные ограничения, так как пары растворителя, проникнув в красочный слой, могут разрушить живопись или изменить ее фактуру. Более успешно этот метод применяется для регенерации состаренного лака.

Основным способом расчистки пока остается утоньшение или удаление лака и / или записей с помощью смоченных растворителями ватных тампонов.

В качестве растворителей в практике реставрации станковой живописи чаще всего используют смесь этилового спирта с пиненом в различных соотношениях, иногда с добавлением формальгликоля или этилцеллозольва. В том случае, когда лак содержит остатки водорастворимого клея, к этой смеси добавляют воду. Если в состав лака входит масло, для расчистки используют бензин или уайт-спирит.

Сложность операции заключается в том, что только опытным реставраторам удается соблюсти эстетический баланс при расчистке, чтобы после удаления патины картина не выглядела только что написанной. Патиной называют промежуточный слой, возникающий при взаимодействии лака с верхними слоями красочного слоя. Для его сохранения необходимо контролировать процесс расчистки, удаляя состаренные верхние слои лака, но оставляя глубинные слои лака нетронутыми.

² Урюпина М. Д. К проблеме удаления загрязнений с резьбы по дереву // Проблемы хранения и реставрации экспонатов в художественном музее. Мат-лы науч.-практич. семинара «Нерадовские чтения». СПб., 2001. С. 49–59.

³ Реставрация произведений станковой масляной живописи: Учеб. пособие для средних худож. заведений / Под ред. И. П. Горина и З. В. Черкасовой. М., 1977. С. 145.

В зарубежной литературе операцию расчистки подразделяют на общую, выборочную и частичную. В процессе общей расчистки удаляется всё, что не относится к автору. При выборочной расчистке, по усмотрению реставратора, удаляют лак с некоторых фрагментов живописи. Частичная расчистка предусматривает оставление тонкого слоя лака, который возник при контакте авторского лака с красочным слоем.

Подбор растворителей для расчистки является очень деликатной операцией, поскольку, как правило, не удается избежать проникновения растворителей в красочный слой, где они удерживаются в течение достаточно длительного периода времени, зависящего от скорости испарения.

Для того чтобы хотя бы приблизительно сопоставить растворители по скорости испарения, предлагается таблица, в которой растворители расположены в порядке уменьшения скорости испарения, причем за единицу принята скорость испарения наиболее низкокипящего растворителя – простого эфира (диэтилового).

Таблица 1

Сравнительная скорость испарения растворителей

Эфир	1	Сольвент-нафта	40
Ацетон	5	Ксилол	45
Бензол	5	Амилацетат	50
Этилацетат	10	Терпентин древесный	80
Четыреххлористый углерод	11	Бутанол	110
Метиловый спирт безводный	20	Терпентин	110
Этиловый спирт безводный	20	Диацетон	180
Толуол	23	Уайт-спирит	200
Бензин	25	Керосин	3000
Бутилацетат	30		

В процессе расчистки одновременно протекают два процесса – испарение растворителя с поверхности живописного слоя и его диффузия в красочный слой с последующим испарением из объема красочного слоя.

Согласно приведённым в таблице 2 данным М. Дешо-Деона, исследовавшего с помощью радиоактивного углерода время удержания растворителя в красочном слое, среднее время испарения различных растворителей из красочного слоя составляет десятки суток и определяется, во-первых, температурой кипения растворителя и, во-вторых, состоянием красочного слоя и степенью его сохранности⁴.

⁴ Dauchot-Dehon M. Les effets de solvants sur les couches picturales. 1. Alcools et acétone // Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique. 1973/74. T. 14. P. 89–104; Khandekar N. A survey of the conservation literature relation to the development aqueous gel cleaning on painted and varnished surfaces // Reviews in Conservation. 2000. N 1. P. 10.

Таблица 2

Время испарения некоторых растворителей из красочного слоя

Растворитель	Время испарения, сутки
Метанол	70 ± 15
Этанол	35 ± 5
Изопропанол	40 ± 10
Ацетон	45 ± 10

В эксперименте, проведенном М. Дешо-Деоном, для расчистки была выбрана картина конца XIX века, написанная маслом на холсте на масляном грунте, затертом на свинцовых белилах. С участка неба, для написания которого использовались прусская синяя со свинцовыми белилами, мастичный лак удаляли тампоном, смоченным мечеными растворителями.

Разброс показателей объясняется различным состоянием отдельных участков поверхности картины – наличием и густотой кракелюра, а также разной продолжительностью и различной интенсивностью воздействия тампона с растворителем.

В эксперименте было определено процентное содержание растворителей, остающихся в красочном слое через 20 суток (таблица 3).

Таблица 3

Содержание растворителя в красочном слое через 20 суток после расчистки

Растворитель	Содержание растворителя (максимальное – минимальное), %
Метанол	12 – 3
Этанол	10 – 3
Изопропанол	41 – 10
Ацетон	12 – 3

Результаты этого эксперимента наглядно показывают необходимость длительной сушки красочного слоя после расчистки.

Негативные аспекты процесса расчистки с помощью растворителей сформулировал G. Hedly⁵. По его мнению, главными из них являются: токсичность любого растворителя, неопределенный по времени процесс вымывания и набухания краски и невозможность контролировать сам процесс расчистки.

⁵ Khandekar N. A survey of the conservation literature relation to the development aqueous gel cleaning on painted and varnished surfaces // Reviews in Conservation. 2000. N 1. P. 10.

Позже предпринимались многочисленные попытки преодолеть эти недостатки и усовершенствовать процесс удаления лаков путем использования смоляных мыл и различного рода расчищающих гелей, в состав которых, помимо растворителей, входят загустители (например, полиакриловая кислота) и поверхностно-активные вещества. Такие гели позволяют снижать капиллярное всасывание растворителя и дают возможность удалять слои лака последовательно, начиная с наиболее окисленного верхнего слоя, не затрагивая нижележащих слоев. В этом случае процесс происходит более равномерно. Однако практический опыт использования для расчистки смоляных мыл и гелей различного состава выявил проблему удаления из красочного слоя остатков расчищающих агентов, поскольку они длительное время сохраняли химическую активность в объеме красочного слоя и изменяли оптические свойства живописи. Именно поэтому реставраторы в своей практической работе по-прежнему вынуждены пользоваться индивидуальными растворителями или их смесями.

В докладе, представленном D. Erhard и J. Bischoff на конференции ICOM в Вашингтоне в 1993 г., были сформулированы правила проведения процесса расчистки живописи:

– расчистку живописи рекомендуется производить с помощью растворителей; другие методы можно использовать лишь в крайних случаях, когда не удастся подобрать эффективную систему растворителей;

– в составах, предназначенных для расчистки, следует использовать минимальное количество таких нелетучих материалов, как мыла или ПАВ;

– составы должны быть, по возможности, максимально простыми; назначение каждого компонента должно быть четко определено;

– количество оставшихся на поверхности живописи агентов должно быть сведено к минимуму; предварительно необходимо разработать процедуру их возможно более полного удаления;

– в случае пористой или покрытой кракелюром поверхности живописи, следует избегать использования смесей, содержащих нелетучие компоненты⁶.

Сравнительно новым, ещё не получившим широкого распространения способом расчистки, является способ ферментативной расчистки с использованием энзимов, воздействующих на состаренные масляные пленки, а также на эфирные связи состаренных акриловых лаков современной живописи.

Анализ зарубежного опыта показывает, что поиск альтернативных методов расчистки пока не привёл к обнадеживающим результатам. При всех недостатках метода с использованием растворителей, в настоящее время он остаётся самым надежным и предсказуемым.

⁶ Erhardt D., Bischoff J. J. Resin soaps and solvents in the cleaning of paintings: similarities and differences // ICOM-CC. 10th Triennial Meeting... Prepr. 1. Wash., D.C. 1993. P. 141–146.

8.1. Введение

Систематические работы по использованию синтетических материалов в отечественной реставрационной практике начали проводиться в конце 1960-х – начале 1970-х годов. Именно тогда их начали применять в самых различных областях, начиная от склейки и пропитки фрагментов археологических предметов в Государственном Эрмитаже и Русском музее и до широкого использования синтетических водных дисперсий для реставрации настенной живописи.

Когда синтетические полимерные материалы привлекли внимание реставраторов, развитие химии полимеров в нашей стране находилось в зачаточном состоянии. В промышленном масштабе выпускали 2–3 десятка наименований полимеров – полиэтилены разных марок, полиметилметакрилат (оргстекло), бытовые клеи и полимеры, разработанные для использования в авиационной и ракетной технике. Естественно, сначала были опробованы бытовые клеи БФ-6, ПФЭ-2/10 и эпоксидные клеи ЭД-5 и ЭД-20. Отрицательные результаты не замедлили сказаться. Как уже упоминалось во второй главе, на склеенных эпоксидным клеем скульптурах и изделиях из фарфора проявились окрашенные в вишнёвый цвет швы; экспонаты, склеенные с помощью БФ-6, по прошествии некоторого времени разрушились по клеевому шву; кожа, обработанная клеем ПФЭ-2-10, стала хрупкой и растрескалась.

По мере расширения ассортимента полимеров, выпускавшихся для промышленных целей, появилась возможность более широкого выбора, а, следовательно, и возможность решения реставрационных задач на более качественном уровне. В результате сформировался круг проблем, которые решаются с использованием **синтетических материалов** – реставрация предметов декоративно-прикладного искусства из стекла, фарфора и керамики, каменной скульптуры, резного золочёного декора, археологических предметов, иллюминированных рукописей. Современные полимерные материалы в этих случаях используются не только для склейки фрагментов, но и в качестве пропиточных укрепляющих материалов, в качестве связующих для доделочных масс и защитных покрытий.

В реставрации настенной и станковой живописи успешно сосуществуют методы с использованием природных и синтетических материалов, и окончательный выбор в пользу тех или других диктуется конкретной реставрационной ситуацией и личными пристрастиями реставратора. В практике реставрации станковой темперной живописи и предметов прикладного искусства из тканей подавляющее большинство операций выполняется природными материалами, и это не

случайно, а диктуется особенностями техники живописи или фактурой и свойствами текстиля.

В зарубежной практике почти во всех областях реставрации отчетливо просматривается тенденция к переходу от природных к синтетическим реставрационным материалам по следующим причинам: во-первых, синтетическими материалами можно решить ряд проблем, которые не решаются с применением природных материалов, с ними проще работать; во-вторых, они более технологичны (например, отдельные операции требуют меньше времени, что ускоряет процесс реставрации в целом, и что абсолютно невозможно в случае работы с природными клеями); в-третьих, они характеризуются повышенной биостойкостью, в результате чего требования, предъявляемые к условиям их хранения и экспонирования, не столь жесткие, как для экспонатов, реставрированных природными материалами.

Ассортимент синтетических материалов, нашедших применение в отечественной реставрационной практике, пока невелик и включает не более двух–трех десятков наименований. К сожалению, современная экономическая ситуация не позволяет сформировать стабильный ассортимент на базе даже тех материалов, которые получили одобрение реставраторов и выдержали проверку временем.

В США и в странах Европы ассортимент синтетических реставрационных материалов насчитывает сотни наименований и непрерывно расширяется. Он включает практически все классы полимерных материалов, синтезированных в настоящее время.

8.2. Классификация синтетических материалов

Основные классы соединений, широко использующиеся в реставрационной практике:

- полимеры на основе винилацетата и его сополимеры с этиленом;
- полиспирты и полиамиды;
- полимеры и сополимеры на основе бутилакрилата и бутилметакрилата;
- кремнийорганические олигомеры и полимеры;
- фторсодержащие олигомеры;
- эпоксидные смолы;
- полиуретаны.

8.3. Термины и определения

Полимеры – соединения, которые характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов и наличием

большого количества повторяющихся мономерных звеньев одинакового состава, соединенных между собой химическими связями, например, полиэтилен: $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$.

Сополимеры – полимеры, содержащие звенья различного химического строения, например, СВЭД: $[-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{ОСОСН}_3)-)]_n$.

Олигомеры – химические соединения, занимающие по величине молекулярной массы промежуточное состояние между мономерами и полимерами. Их молекулярная масса (м. м.) колеблется от сотен до нескольких тысяч единиц. Олигомеры часто называют смолами, например, кремнийорганические смолы, эпоксидные смолы и т.д.

Все эти полимеры и олигомеры применяются в виде разбавленных растворов или дисперсий, поэтому необходимо ввести определение тех и других.

Растворы – однородные гомогенные смеси, в которых одним из компонентов является жидкость. Жидкий компонент называется растворителем.

Рестаурационные материалы, как правило, представляют собой разбавленные растворы природных или синтетических полимеров и олигомеров в воде или в органических растворителях. Растворы характеризуются **концентрацией**, то есть содержанием сухого вещества, и **вязкостью**, которая зависит, во-первых, от концентрации и, во-вторых, от строения и молекулярной массы растворенного вещества и растворителя.

Дисперсии – гетерогенные системы, состоящие из двух фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Одна из фаз – сплошная – называется **дисперсионной средой**, другая распределена в первой и называется **дисперсной**. Фазы не смешиваются, благодаря наличию специального вещества, называемого **эмульгатором**.

В отличие от растворов, для характеристики дисперсий, помимо концентрации и вязкости, используют понятие размера частиц – по этому параметру дисперсии подразделяют на **тонко дисперсные** и **грубо дисперсные**.

Дисперсии подразделяются на **суспензии** (твёрдое вещество – жидкость) и **эмульсии** (жидкость – жидкость). Например, сладкий чай – это истинный раствор сахара в воде. Если же мелкие частицы песка или земли размешать в воде, мы получим типичную суспензию, в которой твёрдые частицы находятся во взвешенном состоянии в воде и не смешиваются с ней. Система, в которой две несмешивающиеся жидкости распределены друг в друге, называется **эмульсией**. Типичным примером эмульсии является молоко.

После испарения растворителя или дисперсионной среды формируются полимерные пленки, свойства которых различаются в зависимости от того, как сформирована пленка – из дисперсии или из раствора.

Плѐнки, сформированные из растворов или дисперсий, характеризуются определенными физико-механическими свойствами. Для нас представляют интерес такие свойства, как прочность, эластичность, твёрдость, сопротивление отслаиванию или сдвигу (величина адгезии).

В некоторых случаях необходимо знать такие характеристики полимерных плёнок, как величина усадки, возникающей при сушке, водостойкость, атмосферостойкость, биостойкость, паропроницаемость, степень блеска и др.

8.4. Химическое строение, свойства и области применения синтетических реставрационных материалов

Появление синтетических материалов в практике отечественной реставрации было обусловлено решением очень важной проблемы, возникшей в конце 1970-х годов на всем культурном пространстве бывшего Советского Союза. Как известно, необходимость поиска новых материалов возникает тогда, когда ту или иную проблему невозможно решить в рамках существующего ассортимента материалов.

Такая ситуация возникла в 1970-е годы. Живопись XVI–XVII веков (а нередко и более ранняя) находилась в аварийных памятниках с нарушенной гидроизоляцией фундаментов, протекающей крышей, разбитыми окнами и т. д. Укрепление желтком и осетровым клеем только усугубляло ситуацию, поскольку приводило к интенсивным биоповреждениям. Для решения этой конкретной проблемы во ВЦНИЛКР была приглашена химик-технолог А. В. Иванова (в дальнейшем – организатор и первый заведующий Химико-технологической лабораторией, в которой разрабатывались и внедрялись новые методы реставрации). И Антонина Васильевна блестяще справилась с поставленной задачей, сумев решить проблему замены природных адгезивов синтетическими, положив начало широкому распространению адгезивов на основе водных дисперсий не только в реставрации монументальной живописи, но и для решения других реставрационных задач в практике отечественной реставрации¹.

8.4.1. Полимеры на основе поливинилацетата

Поливинилацетат (ПВА), $[\text{CH}_2-\underset{\text{O}|\text{C}|\text{O}}{\text{C}}\text{H}-]_n$, ТУ-6-05-1932-82.

Клей ПВА широко применяется в промышленности и для бытовых целей. Выпускается в виде водной дисперсии, сухой остаток около

¹ Иванова А. В. Реставрация настенной живописи с использованием синтетических полимерных материалов: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1975. Вып. 2. С. 17–19; Иванова А. В., Лелекова О. В. Применение новых материалов для укрепления разрушенного грунта икон, скульптуры, резьбы // Сообщения ВЦНИЛКР. 1971. Вып. 27. С. 103–111; и др.

50%, молекулярная масса от 500 до 1 600 тыс., плотность 1,18–1,19 г/см³, температура стеклования 28°C, размер частиц 1–3 мкм, содержание пластификатора 2,5–5%. После испарения дисперсионной среды (воды) формируется полимерная пленка, растворимая в кетонах, сложных эфирах, метаноле.

ПВА-дисперсия характеризуется высокой адгезией к любым подложкам, клей удобен в работе и не опасен для здоровья.

К недостаткам этого материала следует отнести:

- склонность к пожелтению при контакте с воздухом;
- высокую исходную жёсткость плёнки и нарастание жёсткости пленки во времени;
- низкую влагостойкость;
- низкую биостойкость;
- склонность к усадкам;
- наличие в дисперсии остаточной уксусной кислоты, которая обуславливает низкие значения pH.

Для уменьшения жесткости в полимер вводят пластификаторы – дибутилфталат, дибутилмалеинат или дибутилсебацинат.

В отечественной промышленности выпускается более 20 марок ПВА:

- непластифицированные – Д-50Н, Д-50С, Д-50В, Д-60В;
- пластифицированные – ДФ-49-2,5, 48-5С, 48-5НЛ, 48-5СЛ, 47-7С, 47-7В, 47-7ВП, 40-20В;
- модифицированные грубодисперсные – ДФ-53-2,5ВМ, ДФ-51-7ВМ;
- тонкодисперсные гомополимерные – ДИ-50М, ДИБ-49-2,5М, ДИБ-48-5М, ДИБ-47-7,5, ДИМ-30М;
- тонкодисперсные сополимерные – ДИМ-5025М, ДИМ-5020.

В реставрационных целях чаще всего используют марки – ДИМ-5020 и ДИМ-5025М.

За рубежом клеи ПВА производят в очень большом ассортименте. В литературе, касающейся проблем реставрации, чаще всего упоминаются следующие: Poliviol (фирма “Wacker”, Германия), Mowilith DMC2 и DM5 (фирма “Hoehst”, Германия), Elvanol (фирма “Du Pont”, Франция), Rhodoviol (фирма “Rhone Poulenc”, Франция), Movilith 40 и Vinavil (фирма “Phillips Petroleum”, США), Gelvatol (фирма “Shawmingan”, Англия), Gohsenol и Saragol (фирма “Nippon”, Япония).

Во Франции для реставрационных целей используется клей ПВА под названием “Cole Blanc”, имеющий маркировку “Musée”. Этот клей содержит внутренний пластификатор, поэтому он формирует более эластичные пленки, чем отечественный ПВА. Однако по нашим данным, pH клея “Cole Blanc” составляет 2–4, то есть его нельзя использовать в контакте с авторскими материалами, чувствительными к кислой среде.

В отечественной реставрационной практике клей ПВА можно применять, не опасаясь нежелательных последствий, лишь в реставрации

мебели; ограниченное применение возможно при реставрации кожаных переплетов книг.

В последнее время его часто используют для подклейки жесткого шелушения настенной масляной живописи и дублирования кромок станковой масляной живописи. Однако из-за низкой биостойкости его использование в неотапливаемых памятниках неоднократно приводило к образованию плесени. Так, например, в неотапливаемом Успенском соборе в Коломне стенопись на одном из столбов была отреставрирована с помощью ПВА-дисперсии. Через некоторое время весь укрепленный участок выглядел черным от колоний поразившей его плесени.

Операции подведения реставрационных кромок, выполненные с использованием ПВА, приводят к деформации холста (в результате усадки клея) и придают ему избыточную жесткость.

Сополимеры винилацетата с этиленом (СВЭД, СВЭД-33, СВЭД-50, СЭВ), $[-CH_2-CH-(COOCH_3)-]_n[-CH_2-CH_2-]_m$.

СВЭД. Первый синтетический материал, разработанный специально для реставрационных целей по Техническому заданию, составленному коллективом Химико-технологической лаборатории ВНИИР под руководством А. В. Ивановой совместно с НПО «Пластполимер» (Ленинград). Этот материал представляет собой водную дисперсию на основе сополимеров винилацетата с этиленом с соотношением мономеров – 85 : 15, производился на Охтинском комбинате в Ленинграде.

В отличие от клеевых дисперсий такого же состава, производившихся в промышленности для бытовых целей и имевших концентрацию 50%, содержание сухого вещества в дисперсии СВЭД составляло 33%. Она характеризовалась очень малым размером частиц – 0,05 мкм, низкой вязкостью и хорошей клеящей способностью. Плёнка, образующаяся при испарении дисперсионной среды, обладает более высокими, чем природные материалы, водостойкостью и биостойкостью, очень высокой эластичностью и отличными деформационными свойствами.

Дисперсия СВЭД первоначально предназначалась для укрепления красочного слоя настенной темперно-клеевой живописи и была рекомендована как для подклейки мелкого шелушения, так и для пропитки деструктированного порошащего красочного слоя. Однако исследования, проведённые позднее в Химико-технологической лаборатории ГосНИИР, показали, что при соприкосновении с грунтом или штукатурным основанием живописи дисперсия коагулирует с образованием плёнки. И эта тонкая перфорированная пленка, хотя и консолидирует частицы разрушенного красочного слоя, однако не обеспечивает глубинной пропитки.

Рекомендованные сотрудниками ГосНИИР рабочие концентрации для укрепления красочного слоя настенной живописи и миниатюр на пергаменте не превышают 3,5%. Разбавление производится дистилли-

рованной водой. Материал подводится с кисти или с помощью шприца, затеки удаляются ватным тампоном, смоченным водой.

Области применения

СВЭД-33 применялся в качестве адгезива при реставрации темперной и клеевой настенной живописи для подклейки мелкого шелушения и распыления красочного слоя, а также при реставрации иллюминированных рукописей на пергаменте.

С помощью этого материала была проведена реставрация настенной живописи в десятках ценнейших памятников древнерусской архитектуры в Москве, Троице-Сергиевой Лавре, Суздале, Владимире, Ярославле, Новгороде и в других городах России и республик бывшего Советского Союза.

Так, сополимерной дисперсией СВЭД в 1970-х годах в мавзолее Туман-ака мемориального ансамбля Шахи-Зинда в Самарканде укреплялась клеевая живопись на ганчевой штукатурке². Укрепление шелушащегося и распыленного красочного слоя было вполне успешным. Мелкодисперсность материала дала возможность укрепить ганчевые и лессовые штукатурки.

Интересно применение этого материала при реставрации энкаустической иконы «Мученик и мученица» из киевского Музея восточного и западного искусства³. Рыхлый и сыпучий грунт иконы укрепляли с помощью СВЭД. Благодаря высокой дисперсности материала грунт был укреплен на всю глубину.

В настоящее время этот материал не производится, часто вместо него применяют бытовой клей СВЭД-50, существенно отличающийся от СВЭД-33 своими коллоидными и физико-механическими свойствами.

СВЭД-50. Химический состав этого материала такой же, как и СВЭД-33, но содержание сухого вещества составляет 50%; размер частиц больше (0,5 мкм), чем у СВЭД-33 (0,05 мкм), поэтому при высыхании он образует более толстые пленки. Относительное удлинение в два раза ниже, прочность существенно выше.

СВЭД-50 можно использовать для подклейки жёсткого шелушения, например, при реставрации золочёной резьбы.

СЭВ. Этот материал был также изготовлен по Техническому заданию ГосНИИР и предназначался для укрепления деструктированного (распыленного) красочного слоя.

Это сополимер винилацетата с этиленом, в котором часть ацетатных групп заменена на гидроксильные. Представляет собой белый

² Лелеков Л. А. Работы 1975 г. в мавзолее Туман-ака: [Реф.] // РИХМХЦ-НРС. 1976. Вып. 1. С. 42.

³ Быкова Г. З. Исследование и реставрация энкаустической иконы «Мученик и мученица» // ХН. 1979. Вып. 5. С. 104–110.

порошок, растворимый в смеси спирта и воды в соотношении 70 : 30. После испарения растворителя образуются прочные, но менее эластичные и более водостойкие пленки, чем пленки СВЭД и СВЭД-50.

Растворы СЭВ 3–5% концентрации успешно применяли для реставрации живописи миниатюр на пергаменте. Поскольку СЭВ растворяется в смеси воды и спирта, он позволяет устранять деформации пергамента и размягчать жесткие чешуйки красочного слоя. С помощью СЭВ производится также укрепление красочного слоя настенной живописи на водоразмываемых грунтах (например, гипсовых). Достоинством этого материала является отсутствие блеска, что очень важно при использовании его в качестве пропиточного материала при реставрации клеевой или темперной живописи.

Производство СЭВ также прекращено.

Сведения о материалах, не выпускающихся в настоящее время, приводятся в данном издании для того, чтобы, во-первых, была информация о десятках памятников, отреставрированных с помощью этих материалов, и во-вторых, чтобы проиллюстрировать переход от материалов на основе поливинилацетатных дисперсий к современным материалам на основе акриловых сополимеров.

8.4.2. Поливиниловый спирт (ПВС), $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$, ГОСТ 10779-78

Термопласт микрокристаллической структуры, молекулярная масса 10–50 тыс., температура стеклования от 69 до 85°C, плотность 1,20–1,32 г/см³, температура плавления и начала разложения 130–360°C. Представляет собой белый порошок, растворимый в воде, причем в зависимости от марки полимера растворяется в холодной или в горячей воде; хуже растворяется в гликолях, диметилформамиде (ДМФА); устойчив к воздействию многих органических растворителей, масел, жиров, разбавленных кислот и щелочей.

В отечественной промышленности выпускается более 20 марок ПВС, отличающихся молекулярной массой и степенью гидролиза ацетатных групп. При степени гидролиза выше 92% ПВС растворяется в воде при температуре 90°C и после охлаждения остается в растворе; при степени гидролиза 70–80% растворяется в воде при температуре 60°C; при степени гидролиза 79–80% легко растворяется в холодной воде. При дальнейшем снижении степени гидролиза до 65% растворимость в воде резко снижается.

В отечественной реставрационной практике нашел применение ПВС марок Э, 7/1 и 16/1, выпускающийся в промышленности для использования в качестве связующего, пропиточного материала и изготовления водорастворимой пленки, которая находит применение в медицине.

ПВС характеризуется неплохой адгезией, стоек к воздействию атмосферных факторов, но образует жесткие пленки и имеет низкую

био- и водостойкость. В процессе формирования пленка дает значительные усадки; прочность пленки при растяжении – 60–140 МПа, относительное удлинение – 0–5%.

В реставрации этот материал нашел применение в качестве связующего реставрационных грунтов, как адгезив и консолидант при реставрации произведений прикладного искусства.

За рубежом ПВС широко применяется для тех же целей и выпускается различными фирмами под названиями: PVA, Moviol 30-90, Moviol N-70-98 и др.

8.4.3. Поливинилбутираль (ПВБ), ГОСТ 9439-72, ТУ 6-05-506-74,
 $[-\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 -]_n$
 $\text{O} - \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) - \text{O}$

Поливинилбутираль представляет собой продукт взаимодействия поливинилового спирта и масляного альдегида, содержит 65–78% ацетальных звеньев, а также 19–32% винилспиртовых и до 3% винилацетатных (не показанных в формуле), молекулярная масса 30–200 тыс., плотность 1,1 г/см³, температура стеклования 57°C, температура разложения больше 160°C. Растворяется в спиртах, кетонах, сложных эфирах, хлорированных углеводородах, в уксусной кислоте и ароматических углеводородах. Оптически прозрачен, характеризуется высокой адгезией к различным подложкам, особенно к стеклу, высокой прочностью и гибкостью. Прочность пленок достигает 35 МПа, относительное удлинение – от 140 до 190%, величина усадки – 6–8%.

В отечественной промышленности выпускается более 10 марок ПВБ. Производится для изготовления небьющегося стекла (триплекса). На основе ПВБ с добавлением пластификаторов изготавливаются клеи марки БФ.

В реставрации используется ПВБ марок: КА, КБ (клеевой) и KB (клеевой высоковязкий). Применяется для склейки фрагментов экспонатов из стекла, фарфора и других материалов.

Были предприняты попытки использования ПВБ для укрепления настенной живописи. Польские реставраторы опробовали этот материал при реставрации настенных росписей Вавельского замка в Кракове, при укреплении фресок в Чхове.

Сотрудниками ГосНИИР ПВБ был рекомендован для реставрации росписей на лессе. Однако вследствие высокой вязкости и низкой проникающей способности, а также плохой паропроницаемости для настенной живописи он оказался непригодным. Точечные укрепления шелушащегося красочного слоя были осуществлены при реставрации стенописей Феррапонтова монастыря.

Широкое применение этот материал нашел в реставрации станковой масляной живописи для соединения краев прорывов холста картин «встык» (5% раствор в этиловом или изопропиловом спирте), а также для выполнения сложных операций отслаивания поздней жи-

вописи от нижележащих слоев более ранней живописи на иконах и настенных росписях. Обе методики были разработаны в ГосНИИР⁴.

Предложенный метод состоит в следующем. На предварительно размягченный растворителями слой живописи наносится раствор ПВБ, который, высыхая, превращается в прозрачную эластичную пленку, после чего верхний слой живописи скальпелем отделяют от нижнего, а затем наклеивают на новую основу. Через сутки после монтирования ПВБ удаляется с поверхности с помощью растворителя. Позднее эта методика была усовершенствована таким образом, что пленка ПВБ формировалась не на иконе, а отдельно, на каком-либо антиадгезиве, после чего приклеивалась к размягченному красочному слою.

С помощью раствора ПВБ марки КВ было проведено расслоение иконы «Преображение» из Загорского историко-художественного музея. На этой иконе по темперной живописи XVII века была написана маслом новая композиция на тот же сюжет. Расслаивание проводилось не по фрагментам, а всей композиции целиком. В результате были получены две самостоятельные иконы хорошей сохранности.

Данная методика применяется и при расслаивании настенной живописи. Метод отслоения можно использовать также для снятия настенной масляной живописи со штукатурного основания. Впервые такая работа была проведена в 1978 году в церкви Иоанна Богослова Макаровского погоста (Саранск) – фрагмент масляной записи 1880-х годов был отслоен от масляной живописи конца XVIII века.

В 1980 году процедуру расслаивания выполнили в церкви Святой Екатерины на Большой Ордынке в Москве. В своде церкви первоначальная роспись на евангельские темы относится ко второй половине XVIII века. В 1860-х годах по старой масляной живописи была выполнена новая (тоже маслом) – изображение четырех евангелистов. С помощью указанного метода было проведено отслоение изображения головы евангелиста Марка.

За рубежом этот материал используется в качестве адгезива при реставрации археологической керамики и стекла, а также для укрепления бумаги (1–2% раствор в спирте). Зарубежные фирмы выпускают ПВБ под марками: Butvar (“Showiningan”, Англия), Chlovinal B (“Rhône Poulenc”, Франция), Pioloform (“Wacker”, Германия).

8.4.4. Полиакриламид (ПАА), $[-CH_2-CH(CONH_2)-]_n$, ТУ 6-05-1096-77

Твёрдый полимер, в виде порошка, молекулярная масса 4–5 тыс., температура разложения 165°C. Растворяется в воде, диметилформами-

⁴ Суровов И. П., Яшкина Л. И. Методика реставрации прорывов, утрат холста и кромок в произведениях станковой масляной живописи методом встык // ХН. 1979. Вып. 5 (35). С. 117–121; Филатов С. В., Иванова А. В. Метод отслоения записей с применением поливинилбутираля // Там же. С. 122–125.

де, диэтилсульфиде; не растворяется в спиртах, кетонах и неполярных растворителях. В промышленности выпускается под маркой ПА-12/6/66. Применяется в качестве клеевого покрытия и клея для обуви. Кроме того, ПАА применяется в качестве компонента при пропитке бумаги и аппретировании тканей, а также как структурообразователь почв.

В реставрационной практике ПАА получил ограниченное применение – в качестве укрепляющего материала для консолидации распыленного красочного слоя настенной живописи. В частности, с применением ПАА проведена реставрация стенописей в храмах Костромы и области. Кроме того, в ГосНИИР применяют ПАА в качестве компонента смесей для удаления загрязнений (смывок).

8.4.5. Полимеры класса акрилатов

Полиакрилаты $([-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOR})-]_n, [-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOR})-]_n)$ – полимеры на основе эфиров акриловых и метакриловых кислот, устойчивые к действию кислорода и света. Они нашли широкое применение в отечественной и зарубежной практике реставрации как в виде растворов, так и в виде дисперсий.

Полибутилметакрилат (ПБМА), $([-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_4\text{H}_9)-]_n)$, ТУ 6-01-1227-80. Твёрдый кристаллический полимер на основе бутилового эфира метакриловой кислоты, молекулярная масса 100 тыс., плотность 1,05 г/см³, температура размягчения 20°С, показатель преломления 1,483. Растворяется в сложных эфирах, хлорированных и ароматических углеводородах, кетонах, спиртах. Материал характеризуется высокой адгезией к различным подложкам, повышенной био-, свето-, погодостойкостью; сохраняет полную растворимость после старения, то есть является обратимым материалом.

В химической промышленности на основе этого полимера выпускается широкий ассортимент клеев и лаков для технических целей, некоторые из них применяют и в реставрационных целях. Наиболее часто в реставрации используют марки – ПБМА НВ и АСТ-ТТ.

Как отмечалось выше, первые опыты применения этого материала для укрепления красочного слоя настенной темперной живописи нельзя считать удачными. Опыт показал, что ПБМА образует блестящую пленку на поверхности живописи, которая характеризуется низкой теплостойкостью, липкостью и высоким грязеудержанием. При использовании этого материала для укрепления красочного слоя настенной живописи следует иметь в виду его низкую паропроницаемость и способность «подтягиваться» из глубины объема к поверхности, в результате чего он не обеспечивает укрепления в объеме авторского материала. Проблема подтяжки была решена путем одновременного использования смеси растворителей и осадителей, например, изопропилового спирта, метилэтилкетона и уайт-спирита, который осаждает ПБМА в объеме укрепляемого материала. Этот материал, впервые применённый в Государственном Эрмитаже

для обработки археологических объектов в процессе полевой консервации, находится в арсенале реставраторов уже более тридцати лет.

ПБМА широко применялся для реставрации изделий прикладного искусства. Так, при реставрации перегородчатых эмалей, поверхность эмали перед очисткой от коррозии металлического основания изолировали раствором ПБМА в ксилоле. Кроме того, на основе этого полимера были изготовлены цветные и белые доделочные массы для восполнения утрат эмалевого слоя.

С применением растворов ПБМА реставрировали керамические изделия. В том числе, расписную вазу VI–VII веков, которая поступила в Государственный Эрмитаж из Южно-Туркменской археологической экспедиции⁵. Керамическая ваза с полихромной росписью была найдена во время раскопок буддийской ступы в Мерве. На относительно хорошо сохранившейся части росписи имелись небольшие отслоения красочного слоя с грунтом. Часть росписи, которая соприкасалась с землей, отслоилась от основы. Работа началась с укрепления отслоившихся участков росписи с помощью раствора низковязкого ПБМА. Затем размягченную часть распрямляли и укладывали на место. Скрутившуюся в трубочки роспись расправляли по краям утрат и приклеивали к основе тем же раствором полимера, но другой концентрации и в разных растворителях. Этим же материалом были укреплены трещины на горловине сосуда.

Раствором ПБМА склеивали фрагменты новгородских фресок, разрушенных во время войны.

В 1960-е годы при реставрации тонкой бумаги и китайского шелка раствор ПБМА добавляли в пшеничный клейстер. На макрофотографии высохшего клея было видно, что после испарения воды и растворителей образуется мелкозернистая структура из частиц сухого клейстера, связанных частицами ПБМА. В структуре наблюдаются пустоты, возникшие в месте концентрации (капли) раствора.

Для повышения эластичности пленок ПБМА В.П.Бурый предложил использовать комбинацию растворов ПБМА и растворов плёнок СВЭД-33, применив этот совмещенный материал для подклейки красочного слоя настенной масляной живописи к грунту⁶.

Области применения ПБМА:

- для склейки фрагментов настенной живописи;
- для монтирования снятых со стен фрагментов росписей на новое основание;

⁵ Винокурова М. П. Реставрация расписной керамической вазы VI–VII вв. из Мерва // ХН. 1980. Вып. 6 (36). С. 60–64.

⁶ Бурый В. П. Реставрационные работы в Национальном музее Афганистана: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1982. Вып. 3. С. 11–16; Бурый В. П., Ярош В. Н. Полевая консервация и первичное исследование росписей из гробницы III тыс. до н. э. в урочище Клады (Северный Кавказ) // Реставрация и консервация музейных ценностей. ЭИ. М., 1984. Вып. 7. С. 12–15.

- для укрепления живописи на лессе;
- для подклейки красочного слоя настенной масляной живописи к грунту и штукатурному основанию;
- для полевой консервации археологических предметов;
- для реставрации предметов прикладного искусства из дерева, керамики, фарфора и др.

За рубежом фирма "Lascaux Restauro" выпускает материал Acrylicresin P550 ТВ, представляющий собой раствор полибутилметакрилата в растворителе. Раствор полиизобутилметакрилата производится под маркой Paraloid B-67.

Сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой (БМК-5), $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OCOC}_4\text{H}_9)-]_m[-\text{CH}_2-\text{CCH}_3(\text{COOH})-]_n$, ОСТ 12-60-259 и ОСТ 6-01-26-75, ТУ 6-02-115-91.

Некоторых недостатков ПБМА удалось избежать путём замены гомополимера продуктом сополимеризации БМА с метакриловой кислотой (в соотношении 95 : 5), выпускаемый под маркой БМК-5. Этот полимер формирует плёнки, которые характеризуются более высокой поверхностной твердостью и более высокой теплостойкостью, чем плёнки ПБМА. Кроме того, он имеет более низкую температуру стеклования, и поэтому его пленки имеют меньшую липкость и меньшее грязеудержание.

БМК-5 рекомендован:

- для укрепления росписей на лессовой основе (5% раствор БМК-5 в смеси ксилола, ацетона и этилацетата (в соотношении 1:1:1) обеспечивает глубину пропитки до 10 мм);
- для укрепления разрушенной древесины;
- для укрепления красочного слоя полихромной скульптуры (3% раствор в смеси растворителей спирт – ацетон в соотношении 1 : 1);
- для реставрации золоченой резьбы.

Paraloid B-72. В зарубежной реставрационной практике наиболее известным и широко применяемым материалом на основе акрилатов является Paraloid B-72, который представляет собой сополимер метилакрилата с этилметакрилатом, с соотношением мономеров 30 : 70. В США этот материал выпускается под названием **Acryloid B-72.**

Paraloid B-72 продается в виде прозрачных гранул, растворимых в ксилоле, толуоле и изопропиловом спирте.

Paraloid B-72 применяется:

- для укрепления красочных слоев всех видов живописи;
- для пропитки древесины;
- в качестве связующего в составах для восполнения утрат;
- для проклейки дублировочного холста;
- в качестве адгезива при реставрации текстиля;

– в качестве защитных покрытий на изделиях из силикатных материалов и металла.

Сополимер винилацетата с бутилакрилатом (БАВ-4М), $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)_m[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)]_n$, ТУ 6-09-707-71.

БАВ-4М по внешнему виду представляет собой вязкий, прозрачный, бесцветный или слегка желтоватый раствор. Выпускается с содержанием полимера – 40%. Растворяется в метилацетате, этилацетате, бутилацетате, толуоле, в хлорированных углеводородах.

В реставрации используется для дублирования музейных тканей на новую основу (наряду с клеем марки А-45 К, представляющим собой сополимер винилацетата с бутилметакрилатом и акриловой кислотой).

8.4.6. Акриловые дисперсии

Акриловые дисперсии составляют, наряду с ПВА-дисперсиями, основу ассортимента реставрационных адгезивов, выпускающихся за рубежом. Они представляют собой полимерные синтетические материалы, в которых дисперсионной средой является вода, содержащая разного рода эмульгаторы, а в качестве дисперсной фазы – сополимеры на основе эфиров акриловой и метакриловой кислот.

В отечественной реставрационной практике дисперсии этого класса соединений находят все более широкое применение.

Первые опыты использования акриловых дисперсий были проделаны в начале 1960-х годов. Тогда во ВЦНИЛКР была разработана методика дублирования кромок картин на новый холст с помощью дисперсионного клея ВА-2 ЭГА (сополимер винилацетата с 2-этилгексилакрилатом), хотя с точки зрения химического строения, эта дисперсия скорее относится к винилацетатным, а не акриловым (содержание акриловых групп в боковой цепи не превышало 15%). Этот клей образовывал эластичный клеевой шов, обеспечивал высокую адгезию авторского и дублировочного холстов и характеризовался присущей акриловым полимерам высокой влаго-, свето- и биостойкостью.

Дисперсия ВА-2ЭГА использовалась и для укрепления настенной живописи, например, при реставрации фресок XVI века в Покровской церкви Успенского монастыря в Александрове⁷. С её помощью был укреплен красочный слой в шатре. Не затронутый живописными переделками, храм сохранил следы бывшего декоративного убранства – большое количество фрагментарно сохранившейся фресковой живописи XVI века, в том числе в восьмиграннике шатра. На всех восьми гранях было обнаружено много утрат грунта с изначальной живопи-

⁷ Балыгина Л. П., Некрасов А. П. Исследование и реставрация настенной живописи XVI века Покровской церкви Успенского монастыря г. Александрова // ХН. 1980. Вып. 6 (36). С. 49–59.

сю. Росписи находились в аварийном состоянии – наблюдалось шелушение, жёсткий кракелюр с загнутыми краями. Живопись размягчали 2% дисперсией ВА-2ЭГА, а отставшие частицы красочного слоя подклеивали 3% дисперсией. Была отмечена эффективность укрепления с помощью ВА-2ЭГА именно шелушащегося красочного слоя.

Дисперсия ВА-2ЭГА применялась также (наряду с другими материалами) для подклейки живописи к ганчевой штукатурке мавзолея Гур-Эмир⁸.

В связи с прекращением производства ВА-2ЭГА, в настоящее время для этой цели используют другие полимерные дисперсии, выпускающиеся в промышленном масштабе как в России, так и за рубежом.

В отечественной промышленности производится широкий ассортимент акриловых дисперсионных клеев для нужд кожевенной, обувной, бумажной и мебельной промышленности. Акриловые дисперсии используются в качестве клеев-герметиков, для отделки текстиля, при производстве самоклеющейся пленки, ламинированной бумаги, моющихся обоев.

Во ВНИИР в начале 1980-х годов была проведена работа по выбору дисперсий для реставрационных целей. Выбор производили путём отбора материалов, аналогичных применяющимся за рубежом по химическому строению и коллоидно-физическим свойствам.

Ниже перечислены марки и области применения в промышленности некоторых отечественных клеев, которые были выбраны и рекомендованы нами для реставрационных целей:

- АК-202 – клеи-герметики, водоэмульсионные краски, влагостойкие обои;
- АК-211 – клеи-герметики, производство мебели, антикоррозионные грунты, водо-эмульсионные краски;
- АК-224 – клей для кожевенно-обувной промышленности;
- АК-231 – для производства искусственных кож;
- АК-243 – материал для отделки текстиля;
- АБВ-16 – материал для производства мелованной бумаги и картона.

В зарубежной реставрационной практике имеется широкий ассортимент акриловых дисперсионных адгезивов, поставляющихся различными зарубежными фирмами и применяющихся для выполнения различных операций – дублирования картин на новый холст, укрепления красочного слоя настенной и станковой живописи, реставрации предметов прикладного искусства из органических материалов. Марки дисперсий зарубежного производства и области их применения приведены в Таблице 1.

⁸ Иванова А. В. Материалы, примененные в реставрации настенных росписей мавзолея Гур-Эмир: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1978. Вып. 1. С. 19.

Таблица 1.

Марки, состав и области применения акриловых дисперсий, применяющихся в зарубежной реставрационной практике

Марка дисперсии	Фирма-производитель	Химический состав	Области применения
Lascaux Acrylic Adhesive 360HV	“Lascaux Restauro” (Швейцария)	Сополимер бутилакрилата с метилметакрилатом, загущенный полиметакриловой кислотой (размер частиц 0,06–0,08 мкм)	Дублирование холстов, склейка бумаги, картона, текстиля, кожи
Plextol D360	“Rohm & Haas” (Германия)	Тот же	Те же
Rohamer D360	“Rohm & Haas” (США)	Тот же	Те же
Lascaux Acrylic Adhesive 3498HV	“Lascaux Restauro” (Швейцария)	Сополимер бутилакрилата с метилметакрилатом, загущенный полиметакриловой кислотой (размер частиц 0,1–0,2 мкм)	Склейка холста с картоном, деревом, штукатуркой, цементом
Rohamer D498	“Rohm & Haas” (США)	Сополимер бутилакрилата с метилметакрилатом, незагущенный	Укладка жесткого кракелюра и вздутий красочного слоя
Plextol B500	“Rohm & Haas” (Германия)	Сополимер бутилакрилата с метакриловой кислотой (размер частиц 0,1 мкм)	Те же
Rohamer D500	“Rohm & Haas” (США)	Тот же	Те же
Primal AC-643	“Rohm & Haas” (США)	Сополимер этилакрилата с метилакрилатом	Укрепление красочного слоя настенной живописи и живописи на холсте, укрепление разрушенных грунтов
Rhoplex AC-643	“Rohm & Haas” (Германия)	Тот же	Те же
Lascaux Hydro-Primer-750	“Lascaux Restauro” (Швейцария)	30% дисперсия с размером частиц 0,06 мкм, без растворителей и пластификаторов, pH 8–9	Укрепление разрушенных грунтов

За рубежом выпускают в основном две группы акриловых дисперсий – сополимеры бутилакрилата с метилметакрилатом (марки **Plextol**, **Rohamere** и др.) и сополимеры этилметакрилата с метилакрилатом (марки **Primal**, **Rhoplex**). Дисперсии выпускаются в простом и загущенном варианте (индекс HV), загущение производится либо толуолом (**Lascaux Acrylic Adhesive 498-20X**), либо метакриловой кислотой.

Отечественные дисперсии АК-211 и АК-202 по химическому строению и коллоидно-физическим свойствам являются аналогами зарубежных клеев – **Plextol D498** и **Plextol D360**, **Lascaux 360HV** и **Lascaux 498HV**.

Таблица 2.

Коллоидно-физические свойства
дисперсионных клеев отечественного производства

Марка дисперсии	Размер частиц, мкм	Концентрация дисперсии, %
АВВ-16	0,15	48–49
АК-251	0,09	49–50
АК-231	0,3	40
СВЭД-50	0,5	50–53
ПВА-м	0,05–1	50

В отличие от поливинилацетатных дисперсий, акриловые характеризуются более высокой свето-, атмосферо- и влагостойкостью, при этом они значительно превосходят их по биостойкости. Пленки акриловых дисперсий характеризуются высокой эластичностью, величина относительного удлинения для разных марок колеблется от 500 до 1 000%.

Все дисперсии имеют исходную концентрацию около 50%. Рабочие концентрации колеблются от 15 до 50%, в зависимости от реставрационной задачи. С увеличением концентрации увеличивается величина адгезии и толщина клеевого шва. Например, в случае укрепления жесткого шелушения масляного красочного слоя настенной живописи или подклейки левкаса золоченой резьбы иконостасов к основе рекомендуется пользоваться клеями концентрации не менее 25%. В случае же подклейки тонкого шелушения, например, красочного слоя картин, написанных на масляных грунтах, задача может быть решена с использованием клеев 12–15% концентрации. Разбавление дисперсий до нужной концентрации производится дистиллированной или кипяченой водой.

Как упоминалось выше, вязкость клея может быть увеличена без изменения концентрации путём загущения. Это достигается добавлением в водную дисперсию растворителя (например, толуола), либо водного раствора полиметакриловой кислоты и нескольких капель аммиака.

В реставрации станковой масляной живописи акриловые дисперсионные клеи применяются для осуществления следующих операций:

- дублирование картин на новую основу;
- укрепление красочного слоя, если на нём имеются открытые вздутия или шелушения;
- дублирование кромок на новый холст.

Остановимся подробнее на методике дублирования кромок и холстов с помощью дисперсии АК-243, разработанной сотрудником ГосНИИР Л. И. Яшкиной и Е. Л. Малачевской. Эта методика была

успешно применена реставратором высшей квалификации Л. И. Яшкиной для очень сложного фрагментарного армирования сгнивших краев большемерного панно с потолка Ильинской церкви в Белозерске.

Задача, поставленная перед реставраторами, заключалась в выборе адгезива, обеспечивающего надежное склеивание, но не проникающего в нити холста и не вызывающего его усадки. В ходе предварительных исследований были определены величины прочности склеивания холстов, аппретированных и не аппретированных, а также холстов, предварительно обработанных гидрофобизаторами. В результате опробования трех марок дисперсий (АК-211, АБВ-16 и АК-243) была выбрана дисперсия марки АК-243 – сополимер этилакрилата, метакриловой кислоты, винилацетата и акрилонитрила.

Как следует из Таблицы 3, все три исследовавшиеся дисперсии обеспечивают хорошую адгезию, как в случае аппретированного холста, так и в случае стиранного, лишенного аппрета. Однако после старения в гидростате прочность склейки холстов дисперсией АК-211 уменьшается на 16%. Кроме того, оказалось, что только дисперсия АК-243 не вызывает усадки холста, поэтому именно она была рекомендована для осуществления операции дублирования кромок картин на новый холст.

Таблица 3.

Сопротивление расслаиванию модельных образцов холста, склеенных дисперсионными клеями

Сопротивление расслаиванию, Н/см			
Марка дисперсии	Холст аппретированный	Холст без аппрета	После старения в гидростате, W= 100%, T= 60°C
АБВ-16	5,3	4,5	+50%
АК-211	5,4	10,3	-16%
АК-243	5,3	5,9	+74%

Плётки, сформированные из дисперсий после испарения воды, характеризуются высокими значениями прочности и относительного удлинения. Это определяет высокую когезионную прочность клеевого шва и его высокую эластичность.

В результате проведения серии экспериментов было установлено, что, во-первых, предварительная обработка холста гидрофобизаторами практически не влияет на прочность склеивания холстов дисперсией АК-243 и, во-вторых, при нанесении дисперсии в два слоя прочность склеивания возрастает в 2–3 раза. Эта дисперсия обеспечивает надежное склеивание холстов, при этом незначительно пропитывает нити холста и не вызывает усадки. В настоящее время методика дубли-

рования холстов и кромок картин с использованием водной акриловой дисперсии марки АК-243 введена в практику реставрационных организаций и получила самое широкое распространение.

В таблицах 2 и 4 приведены коллоидно-физические свойства отечественных дисперсий, рекомендованных в качестве реставрационных материалов, и физико-механические свойства пленок этих дисперсий.

Изучение глубины проникновения дисперсий в модельные образцы штукатурок показало, что при обработке таких образцов дисперсиями в исходных концентрациях, на поверхности штукатурок образуется пленка, а при разбавлении дисперсий до 10% глубина проникновения составляет менее 0,5 мм.

Таблица 4.

Физико-механические и деформационные свойства пленок, сформированных из дисперсионных клеев, до / после старения в гидростате при температуре 60°C и относительной влажности 100%

Марка дисперсии	Модули упругости при растяжении, МПа						
	M ₁₀₀	M ₂₀₀	M ₃₀₀	M ₄₀₀	M ₅₀₀	Напряжение при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %
АК-251	0,48/0,22	0,95/0,42	1,4/0,67	–	–	4,6/4,9	650/500
АК-231	1,48	2,7	4,5	2,6	–	8,5	400
АК-211	0,85/0,77	1,3/1,35	2,4/1,94	3,8/3,1	–	5,6/5,6	420/400
АБВ-16	0,26/0,24	0,27/0,28	0,3/0,34	0,33/0,4	0,38/0,66	2,4/2,7	1000/140

При работе с акриловыми дисперсиями следует руководствоваться следующими правилами:

– клей наносится на обе склеиваемые поверхности с кисти или с помощью шприца;

– рабочие концентрации менее 10% не обеспечивают надежной прочности связи на любых подложках. Выбор концентрации диктуется характером разрушения. Для подклейки жёсткого шелушения к грунту, отставаний от грунта красочного слоя, для дублирования грубых крупнозернистых холстов или кромок таких холстов концентрация может достигать исходной (40–50%). Этими же соображениями диктуется выбор числа пропиток;

– если склеиваемые поверхности имеют пористую структуру, то их следует приводить в соприкосновение сразу же после нанесения клея. В противном случае вода впитается в подложку, и высохшие полимерные пленки склеить не удастся. В том случае, когда склеиваемые поверхности не впитывают воду, их следует приводить в соприкосновение только после выдержки, до появления отлипа. Место склейки

проглаживают теплым утюжком (55–60°C) до полного испарения воды.

Затеки необходимо сразу же удалить тампоном, смоченным водой. В тех случаях, когда проникновение воды вглубь склеиваемых подложек недопустимо, подложку перед нанесением дисперсии следует покрыть гидрофобизатором или раствором какого-либо полимера (например, Paraloid B-72) в неводном растворителе (ксилоле или спирте). При соблюдении этих правил в максимальной степени реализуются возможности материала.

Области применения адгезивов класса акриловых дисперсий:

1. Станковая масляная живопись: дублирование картин на новую основу (Plextol P500, Plextol D360, Lascaux Acrylic Adhesive 498-20x); укрепление красочного слоя и его подклейка к грунтам, мягкое и жесткое шелушение, вздутия, расслоение и другие виды разрушений (АК-211, АБВ-16, Prymal AC-643, Hydro-Prymer 750, Plextol D498 и Plextol D360); контактное удаление поверхностных загрязнений с оборота холста с помощью пленки, сформированной из дисперсии с постоянной липкостью, марки АК-215 (АК-408);

2. Предметы прикладного искусства: склейка фрагментов музейных предметов из фарфора и керамики (АК-231), археологической керамики (АК-256, АК-259, загущенные аммиаком); в качестве связующего композиций для восполнения утраченных фрагментов, заделки трещин и сколов; для контактного удаления загрязнений с поверхности керамики, мрамора, известняка, гипса;

3. Резной золоченый декор и полихромная скульптура: подклейка левкаса к деревянной основе, позолоты к левкасу, красочного слоя и позолоты к грунту (АК-211, АБВ-16, Lascaux Acrylic Adhesive 498, Plextol P550);

4. Настенная масляная живопись: подклейка красочного слоя к грунту и штукатурной основе (АБВ-16, АК-211, АК-251).

8.4.7. Кремнийорганические материалы

Это очень широкий круг материалов, включающий разные по химическому составу и молекулярной массе полимеры, олигомеры и низкомолекулярные соединения (кремнийорганические жидкости). В реставрационной практике используются в основном три группы кремнийорганических соединений (КОС), отличающиеся строением основной цепи:

– полиорганосилоксаны ($-\overset{|}{\text{Si}}-\text{O}-\overset{|}{\text{Si}}-$),

– силазаны ($-\overset{|}{\text{Si}}-\text{NH}-\overset{|}{\text{Si}}-$),

– силаны ($-\overset{|}{\text{Si}}-\overset{|}{\text{Si}}-$).

В качестве заместителей чаще всего встречаются группы:

$-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ и т. д.), $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{O}-\text{R}$, ($-\text{O}-\text{CH}_3$; $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$).

В промышленности эти соединения используют в качестве гидрофобизирующих жидкостей, клеев, лаков, эмалей, связующих для

композиционных материалов. В реставрационной практике кремнийорганические олигомеры применяются не одно десятилетие для гидрофобизации авторского материала с целью придания ему водоотталкивающих свойств, а также в качестве консолидантов для реставрации объектов из пористых материалов, например, скульптуры или архитектурных деталей из камня, мрамора, кирпича, известняка и песчаника, штукатурного основания живописи, наружных росписей, музейных экспонатов из дерева, камня, керамики.

Этот класс соединений отличается незначительными изменениями физико-химических характеристик в широком интервале температур и влажности. Поэтому обработанные КОС материалы, во-первых, обладают высокой атмосферостойкостью, во-вторых, становятся гидрофобными (метилсилоксаны могут не проявлять гидрофобных свойств), в-третьих, обладая низким поверхностным натяжением, КОС легко смачивают любую пористую структуру, глубоко проникая внутрь реставрируемого объекта, что позволяет проводить структурное укрепление руинированных пористых объектов на глубину до 50 мм растворами высокой концентрации или 100% жидкостями.

В ряде работ показано, что КОС, пропитывая пористые структуры, выстилают внутреннюю поверхность поры, тем самым сохраняя или незначительно уменьшая пористость укрепляемого объекта. Сохранение или незначительное уменьшение паропроницаемости объекта после обработки делает данные материалы незаменимыми при реставрации стенописей, дерева и скульптуры из камня. Поверхности объектов, укрепленные КОС, имеют более низкое, чем у акрилатов, грязеудержание.

Поскольку кремнийорганические продукты сообщают объектам гидрофобные свойства, на них, как правило, не обнаруживается роста грибов и водорослей; это наиболее биостойкие полимерные реставрационные материалы. В зависимости от состояния материала реставрируемого объекта, его влажности, пористости, засоленности, а также от технологии его обработки, олигомерные полифункциональные КОС типа алкоксисиланов и низкомолекулярных силзанов формируют внутри пористого объекта либо кристаллическую, либо аморфно-кристаллическую, либо аморфную структуры и, соответственно, эффект упрочнения и гидрофобизации может быть либо продолжительным, либо совсем недолгим, или отсутствовать вовсе.

Если в определённых условиях состояния объекта (повышенная влажность, засоленность, температура и т. д.) образуется аморфный кремнезем, то он интенсивно адсорбирует влагу из воздуха, что не только не приводит к гидрофобизации материала, но и сопровождается постоянной повышенной влажностью обработанного КОС объекта. Последствия такой консервации разрушительны.

При использовании КОС в качестве гидрофобизаторов и консолидантов необходимо строго соблюдать технологию пропитки и учитывать состояние памятника по таким параметрам как влажность, пористость, засоленность, температура и др. Ведь олигомерные многофункциональные КОС типа алкоксисиланов, алкоксисилоксанов и низкомолекулярных силазанов могут формировать кристаллическую или аморфную структуры внутри пористого объекта в зависимости от вышеупомянутых условий состояния памятника.

Для реставрационных целей лучше использовать олигомерно-полимерные соединения с уже готовой разветвленной структурой и небольшим содержанием функциональных групп. Однако в случае перехода от олигомерных систем к полимерным вязкость как самих КОС, так и их растворов возрастает, и, соответственно, уменьшается глубина пропитки, при этом градиент распределения полимера в пористой структуре изменяется в сторону концентрации его в верхних слоях обрабатываемой поверхности памятника.

Следует также отметить, что КОС дают очень незначительный упрочняющий эффект и чаще всего используются в качестве гидрофобизаторов. При использовании КОС в качестве консолидантов или связующих для доделочных масс, повышения эффекта упрочнения можно достигнуть путем модификации КОС акриловыми, эпоксидными, карбомидо-формальдегидными и другими олигомерами.

В отечественной и зарубежной практике эти материалы, наряду с акрилатами, являются наиболее популярными и потребляются в больших количествах. Все материалы, используемые в реставрационных целях, – промышленного изготовления.

Наиболее часто употребляющиеся отечественные КОС:

– тетраэтоксисилан, органоалкоксисиланы: метилтриметоксисилан (МТМС), метилтриэтоксисилан (МТЭС), этилтриметоксисилан (ЭТМС), этилтриэтоксисилан (ЭТЭС); диметил(этил)диметокси(этокси)силан;

– смесь эфиров ортокремниевой кислоты и продуктов ее гидролиза (КУС, этилсиликат-40);

– органосилоксановые лаки (КО-979, КО-85);

– органосилоксановые эмали (КО-174);

– олигоорганосилоксаны (ГКЖ-94, Разакор);

– олиго-, полиорганосилазаны (ГКЖ-8, 8М; МСН-7, К-15/3 (174-71), продукт 141-50К);

– кремнийорганические смолы (К-42, КМ-9К) и другие.

Смолы К-15/3 и К-42 широко применялись при реставрации стенописей в 1970-х годах, например, при реставрации Благовещенского собора в Сольвычегодске, начатой в 1978 году. Распыляющийся, шелушащийся и расслаивающийся красочный слой укрепляли, наряду с другими материалами, растворами смолы К-15/3 в уайт-спирите. Участки,

укрепленные другими составами, гидрофобизировали раствором смолы К-42 в ксилоле. Поверхность приобретала гидрофобные свойства, но не изменяла при этом оптических свойств.

Раствор смолы К-15/3 применяли и при реставрации сграффито Бригитского костёла в Гродно. В этом выдающемся памятнике белорусской архитектуры XVII века под многочисленными штукатурными наслоениями были обнаружены фрагменты фриза, выполненного в технике сграффито. К началу реставрации декор находился в очень плохом состоянии. Аварийное состояние фриза усугублялось технологией его исполнения и многочисленными ремонтами. Штукатурный грунт к кладке подклеивали, наряду с использованием известковых растворов, пробок из пеньки, пропитанных раствором К-15/3. Этим же составом была укреплена разрушенная штукатурка в самом Бригитском костёле.

По такой же методике был укреплен распыленный красочный слой, разрушенная штукатурка и лепной декор в Никольской церкви в Могилеве.

Ещё одна реставрация сграффито была проведена в Вильнюсе, где на фасаде жилого дома в этой технике был выполнен декоративный орнамент. Места восполнения штукатурки гидрофобизировали смолой К-42. Разрушенную штукатурку укрепляли раствором смолы К-15/3.

Следует иметь в виду, что на светлых охрах пропитка смолой К-15/3 приводит к усилению тона. Этот материал рекомендован исключительно для укрепления штукатурки. Применение его для укрепления живописи является исключением и диктуется какими-либо особыми обстоятельствами, например, в случае необходимости укрепления красочного слоя наружных стенописей. Наружные фрески, укрепленные в конце 1970-х годов раствором смолы К-15/3, до сих пор находятся в хорошем состоянии.

Очень эффективным оказалось применение кремнийорганических соединений для гидрофобизации холстов картин.

Известно, что на пористых поверхностях кремнийорганические гидрофобизаторы не образуют сплошной пленки, обработка такими соединениями не препятствует испарению влаги из материала, сохраняет фактуру и цвет обрабатываемой поверхности, проведение этой операции безвредно для здоровья реставратора.

Как указывалось выше, обработанные кремнийорганическими гидрофобизаторами материалы обладают хорошей паро- и воздухопроницаемостью, снижают грязеудержание, придают материалу водоотталкивающие свойства, сохраняющиеся в течение длительного периода времени. Поскольку кремнийорганические соединения характеризуются низким поверхностным натяжением, они легко смачивают ткани и сорбируются поверхностью волокна, выстилая поры

и капилляры. В результате такой обработки на поверхности волокна образуется гибкое, прочное, очень тонкое покрытие с исключительно высокой адгезией к волокну.

В том случае, когда для гидрофобизации используются кремний-органические соединения класса силазанов, имеющие у атома кремния реакционно-способные иминные группы, которые легко взаимодействуют с гидроксильными группами целлюлозы холста, на волокне формируется хемосорбированная водоотталкивающая структура. Функциональные группы силазана экранируют гидроксильные группы целлюлозы, а образующиеся трехмерные структуры препятствуют проникновению влаги между волокнами.

Сотрудниками ГосНИИР Л. И. Яшкиной и Е. Л. Малачевской разработана методика обработки тыльной стороны картин станковой масляной живописи. В качестве гидрофобизаторов холста были выбраны соединения двух классов: олигоалкилгидридсилоксаны и олигоалкилгидридсилазаны в виде растворов низкой концентрации в этиловом спирте и бензине – от 0,5 до 10%. Оказалось, что наименьшее водопоглощение при использовании растворов одинаковой концентрации обеспечивают олигоэтил- и олигометилсилазаны. Обработка холста раствором силазанового олигомера марки Продукт 141-50К значительно снижает его гигроскопичность, не изменяя при этом цвета, фактуры, паропроницаемости и физико-механических свойств, и не только не снижает прочности холста, но даже незначительно (на 10–12%) увеличивает её.

После старения в гидростате в течение 30 суток (при влажности около 98% и температуре 60°C) изменение прочности в состаренном холсте, обработанном силазановой смолой, не превысило 4%, а водопоглощение уменьшилось на 6%, в то время как необработанный холст потерял более 12% прочности, и на столько же увеличилось его водопоглощение.

Изучение таких свойств гидрофобизированного холста, как гигроскопичность, водоупорность, краевой угол смачивания, показало, что обработанные холсты не намокают, быстро отдают поверхностную влагу, не подвергаются усадке и деформациям, выдерживают резкое возрастание влажности, при этом их паропроницаемость сохраняется на уровне исходного, необработанного холста. На картинах с обработанным холстом можно проводить любые реставрационные операции – заделку прорывов встык, устранение деформаций, укрепление красочного слоя обычными водными клеями.

Незащищенные нити холста быстро впитывают водные растворы глютиновых клеев и становятся жесткими, что в дальнейшем приводит к возникновению дополнительных напряжений в полотне картины. Проникновение клея на оборот холста создает очаги напряжений, которые в будущем могут вызвать жесткие деформации. Именно поэтому при реставрации картин с разрушенными грунтами или картин,

написанных на ветхих холстах или холстах редкого плетения, необходимо дублирование картины на новый холст.

В гидрофобизированном холсте клеевой состав проходит между переплетениями нитей, не проникая в них, поэтому нити не приобретают ненужной жесткости. При укреплении картины с лицевой стороны гидрофобизация холста создает надежный барьер не только проникновению клея в нити холста, но и, что особенно важно, выходу клея на тыльную сторону. Это обстоятельство позволяет проводить укрепление картин без дублирования. Часто на тыльнике авторского холста имеются автографы, авторские надписи, которые нежелательно закрывать дублировочным холстом. Наконец, при укреплении красочного слоя на картинах с гидрофобизированным холстом расходуеться значительно меньше клея. В случае необходимости дублирования на новый холст обработка гидрофобизатором не препятствует проведению этой операции, при этом величина адгезии дублировочного холста к гидрофобизированной поверхности авторского холста увеличивается примерно в 1,5 раза, а количество клея, необходимое для дублирования, снижается в 2 раза. Клей ложится ровным тонким слоем даже при однократном нанесении.

Таким образом, процедура гидрофобизации холста самым благоприятным образом сказывается на процессе дублирования, поскольку, во-первых, заметно улучшается адгезионная связь поверхностей, во-вторых, заметно снижается проникновение клея в холст, и уменьшается время высыхания проклеенной поверхности. Гидрофобизатор можно наносить как с кисти, так и распылением из пульверизатора. Способ нанесения выбирается в каждом конкретном случае, в зависимости от состояния живописи и картины в целом.

По разработанной в ГосНИИР методике в различных музеях и реставрационных мастерских Москвы, Киева, Риги, Таллинна, Новгорода было отреставрировано большое количество картин.

Без дублирования удалось укрепить две картины А. Ермоленко – «Продавец лепешек» (написанную на рыхлом холсте редкого плетения) и «Портрет мужчины на красном фоне» (на тонком грунте и имевший тонкий красочный слой и тонкий, сильно измятый холст). Таким же образом был укреплен «Автопортрет» А. Козочкина, выполненный на прочном, сильно деформированном холсте с жёсткими сломками. Во всех этих сложных случаях гидрофобизация холста позволила упростить процесс реставрации, кроме того, остались незакрытыми авторские подписи и названия картин А. Ермоленко.

Метод гидрофобизации позволяет провести реставрацию картин на овальном или другом (непрямолинейной формы) подрамнике, когда снятие и натягивание картины является сложной и кропотливой работой. Эта методика была использована при реставрации картины Б. Кустодиева, которую удалось провести, не снимая с овального подрамника.

Процедура защиты картин от действия влаги методом гидрофобизации холста проводится также с целью улучшения условий хранения картин, при этом можно наносить препарат не на саму картину, а на холст, в который ее затем конвертируют.

Процесс гидрофобизации рекомендуется для защиты картин от сезонного увлажнения в музеях с неустойчивым температурно-влажностным режимом. Этот метод успешно применялся в реставрационных мастерских Риги, Киева, Москвы, Ленинграда и Новгорода. Для этих целей рекомендуется обработка холстов 5% раствором олигометилгидросилазана марки 141-50К. Кроме того, появилась возможность исключать в некоторых случаях операцию дублирования, так как водный реставрационный клей не проникает на тыльную сторону.

Ещё один интересный кремнийорганический материал отечественного производства был рекомендован сотрудниками ГосНИИР для защиты пористых объектов от воздействия окружающей среды и в качестве вспомогательного средства, позволяющего удалять загрязнения с пористых или сильно разрушенных поверхностей.

Продукт «Разакор», разработанный в Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС), представляет собой смесь гидрид-содержащих олигоорганосилоксанов. Выпускается в виде 4–5% и 20% растворов в малотоксичных растворителях – гексане и нефрасе. Наносится на любые поверхности в виде раствора 4–5% концентрации; придает гидрофобные свойства авторскому материалу, не изменяя его тональность и фактуру; не образует сплошной пленки, сохраняя паропроницаемость авторского материала.

Обработанные «Разакором» поверхности не реагируют на влагу воздуха; влажность поверхности практически равна или ниже влажности окружающей среды, что обеспечивает высокую биостойкость материалов. По данным сотрудников Биологической лаборатории ГосНИИР, биостойкость почти такая же, как у стекла, и составляет 1 балл по ГОСТ 9.048-75.

Обработка поверхностей этим препаратом позволяет легко смывать с них грязь, пыль, копоть мыльными водными растворами.

Гидрофобный эффект, создаваемый «Разакором» на поверхности, весьма устойчив и практически не уменьшается в процессе ускоренного старения. Образцы камня и штукатурки, обработанные этим продуктом, экспонировались в течение 500 часов в климатической камере при температуре 60°C и относительной влажности 98%, при этом их гидрофобные свойства не изменились. Также не изменилась после старения и величина краевого угла смачивания, остался прежним и внешний вид образцов. Как упоминалось выше, защитное покрытие не изменяет цвета и фактуры живописи, этот эффект сохраняется и после старения. Материал разработан для защиты от воздействия окру-

жающей среды дерева, металла, камня, штукатурки и т.д. Успешно прошёл испытания на многих памятниках, например, на памятниках деревянного зодчества в Кижях.

За рубежом применяются аналогичные кремнийорганические материалы, выпускающиеся фирмами: “Wacker” (Германия), “Rhone Paulenc” (Франция), “Bayer” (Германия), “General Electric” (США), “Dow Corning” (США). Для укрепления камня и штукатурного основания живописи в настоящее время в зарубежной практике все чаще находят применение выпускаемые фирмой “Wacker” продукты марки Steinfestiger OH. Практика показала, что оба материала хорошо укрепляют разрушенный белый камень и штукатурное основание живописи, однако использование этих материалов для укрепления засоленных и влажных штукатурок недопустимо.

Области применения кремнийорганических материалов:

- структурное укрепление основы настенной живописи – штукатурки, кирпичной кладки, кладочного раствора (смола 174-71 в виде 5% раствора в уайт-спирите или бензине, Steinfestiger OH);

- структурное укрепление резного белокаменного декора, архитектурных деталей из кирпича, известняка, песчаника (КУС, растворы смолы 174-71, Steinfestiger OH);

- структурное укрепление скульптуры из камня (МСН-7, смолы фирмы “Wacker”);

- реставрация изразцов, керамики, майолики, стекла, эмалей, витражей – для структурного укрепления, а также в качестве покровных лаков и связующего для доделочных масс (КО-979, УС-1, Полисил-01, КО-85, КО-174, МСН-7);

- доделочные массы для экспонатов из стекла (композиции СТЫК);

- гидрофобизация (смола К-42) и структурное укрепление деструктурированного красочного слоя наружных росписей (смола 174-71);

- гидрофобизация предметов прикладного искусства из дерева и оборота холстов станковой масляной живописи (смола К-42 и продукт 141-50К);

- подклейка экспонатов из стекла, фарфора, керамики, камня к подставкам в музейных экспозициях (компаунд СИЭЛ);

- консервация деструктурированного стекла (УС-1).

8.4.8. Фторсодержащие полимеры

В реставрационной практике используются сополимеры на основе тетрафторэтилена (тефлона), известные под названием **фторлоны**. В промышленности материалы этого класса применяются в качестве термостойких лаковых покрытий. Они характеризуются высокой термо- и химической стойкостью, атмосферостойкостью, гидрофобностью.

В реставрационной практике используются три марки фторлонов – **Ф-26**, **Ф-42** и **Н-6**, растворы которых не изменяют тональности и фак-

туры реставрируемого объекта. **Ф-26** – сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, $T_{пл.} = 270\text{--}290^\circ\text{C}$, плотность – $2,14\text{--}2,15 \text{ г/см}^3$, прочность пленки при растяжении – $22\text{--}27 \text{ МПа}$, относительное удлинение – $280\text{--}400\%$. **Ф-42** – сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом, $T_{пл.} = 150\text{--}160^\circ\text{C}$, плотность – $1,9\text{--}1,93 \text{ г/см}^3$, прочность пленки при растяжении – $34\text{--}49 \text{ МПа}$, относительное удлинение – $400\text{--}500\%$. Эти материалы применяются в виде растворов 1–2% концентрации в смеси растворителей: амилацетат, ацетон, этилацетат (1:1:1). Фторлон **Ф-26** был успешно применён реставраторами ГосНИИР для укрепления распыленного красочного слоя миниатюр на пергаменте, укрепления красочного слоя темперно-клеевой станковой живописи, а также живописи углем, карандашом. Кроме того, сотрудниками ГосНИИР была разработана и внедрена методика реставрации разрушенного микроорганизмами пергамента, по которой фторлон марки **Ф-26** совмещался с пергаментной крошкой для стабилизации разрушенной структуры пергамента.

При отбеливании рукописей и произведений графики на бумаге необходимо защищать водоразмываемые железо-галловые чернила. Для этой цели рекомендуются растворы фторопластов **Ф-26** и **Н-6** в метилэтилкетоне – химически инертные и стойкие к старению, они не оказывают на бумагу разрушительного воздействия.

Северо-Таджикской археологической экспедицией, при участии сотрудников Лаборатории реставрации монументальной живописи Государственного Эрмитажа, были проведены раскопки сожжённого и разрушенного в IX веке н. э. Дворца средневекового государства Уструшаны на городище Калаи Кахкахе. Реставрация фрагментов живописи из завала, сохранивших яркий, свежий колорит, но утративших связующее, оказалась весьма сложной. В Государственном Эрмитаже была проделана работа по подбору консолиданта, в процессе которой исследовалось 30 полимерных материалов. Наилучшие результаты показал фторлон **Ф-42Л**, который позволил укрепить красочный слой без изменения его фактуры и тональности.

Г. В. Ткачукова описывает применение фторполимера **Ф-32ЛВ** при реставрации художественных эмалей⁹. Она использовала этот материал для консервации металлической подложки и в качестве защитного покрытия для эмали.

Об успешном укреплении миниатюр на пергаменте, характеризующихся распылением красочного слоя, сообщает А. В. Иванова¹⁰.

⁹ Ткачукова Г. В. Исследование и реставрация художественных эмалей // ХН. 1980. Вып. 6 (36). С. 122–130.

¹⁰ Иванова А. В. Применение синтетических полимеров для укрепления средневековых миниатюр на пергаменте // Сообщения ВЦНИЛКР. 1975. Вып. 30. С. 3–9.

В Государственном Эрмитаже растворы фторлонов Ф-26 и Н-6 применяли для защиты надписей, выполненных нестойкими к окислению чернилами, в частности, железо-галловыми, в процессе отбелики гравюр и рисунков.

Области применения фторсодержащих полимеров:

– укрепление слабых распыленных пигментов произведений живописи, выполненных в технике пастели, углем или карандашных рисунков;

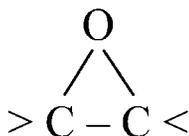
– реставрация ветхих тканей и бумаг (3% растворы в ацетоне или смеси растворителей);

– закрепление цветных инициалов и железо-галловых чернил рукописей перед удалением загрязнений.

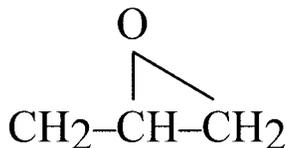
После обработки фторлонами возможно проведение любых операций, в частности, очистка от загрязнений водой или водными растворами детергентов.

8.4.9. Эпоксидные смолы

К эпоксидным смолам относятся олигомеры или полимеры, содержащие эпоксигруппы в цепи:



или концевые:



Эпоксиды – это жидкие или твердые вещества с молекулярной массой 300–350.

Применяющиеся в реставрации эпоксидные клеи, как правило, двухкомпонентные системы, состоящие из смолы и отвердителя. В качестве отвердителей чаще всего используют полиэтиленполиамин (ПЭПА), реже – многоосновные кислоты и их ангидриды, феноло-формальдегидные смолы и др. Эпоксидные клеи характеризуются следующими свойствами: очень высокой адгезией практически к любым подложкам (металлам, стеклу, бетону и др.; прочность на сдвиг составляет более 45 МПа); высокой химической стойкостью, влагостойкостью, атмосферостойкостью; очень высокой прочностью клеевого шва; при отверждении дают незначительные усадки.

К отрицательным свойствам следует отнести абсолютную необратимость после отверждения и потемнение клеевого шва в процессе старения. Именно последнее обстоятельство и делает эти соединения непригодными для склеивания фрагментов экспонатов из мрамора, белого камня, фарфора и других предметов из светлоокрашенных материалов. В случае склейки эпоксидным клеем руинированных предметов высокая прочность клеевого шва является причиной разрушения авторского материала. Клеи следует применять сразу же после смешения основы с отвердителем. Время отверждения и жизнеспособность клея после введения отвердителя определяется типом последнего. Например, в случае ПЭПА жизнеспособность смеси составляет 1–2 часа, время полного отверждения при комнатной температуре составляет примерно 12 часов.

Эпоксидные клеи нашли ограниченное применение при реставрации стекла, витражей, эмалей; в отдельных случаях возможно их применение для склейки фрагментов каменной скульптуры из окрашенного материала. Можно избежать окрашивания клеевых швов, если использовать оптические эпоксидные клеи, разработанные в промышленности специально для склеивания деталей оптических приборов. Нами рекомендованы клеи марок ОК-72 фт/15 и ОК-72 фт/5.

8.4.10. Полиуретановые полимеры

Полиуретановые клеи представляют собой одно- или двухкомпонентные системы, содержащие в основной цепи уретановые группы: $-\text{NH}-(\text{CO})-\text{O}-$.

Эти клеи получают взаимодействием изоцианатов (например, 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианат) с полиолами (олигоэфирами, содержащими группы OH , гликолями и (или) триолами). Они могут содержать инициаторы отверждения (воду, спирты и др.), порошкообразные наполнители (TiO_2 , ZnO и др.), растворители (ацетон, спирты, хлорированные углеводороды) и другие добавки полимеров.

Однокомпонентные клеи и изоцианаты хранятся в герметично закрытых тарах, так как влага воздуха инициирует процессы отверждения.

Двухкомпонентные клеи состоят из компонента А (олигоэфиры с добавками) и компонента Б (изоцианаты). Компоненты смешиваются непосредственно перед использованием; жизнеспособность клея 1–3 часа; полное отверждение происходит через 24 часа после склеивания. При реставрации археологических предметов используют вспененный полиуретан. Так, на ППУ-305 (пенополиуретан) были смонтированы фрагменты настенной живописи VI–VIII веков из городища Кафыркала (Таджикистан). ППУ той же марки был применен для крепления фрагментов вотивной звездчатой ступы VII–VIII веков, сложенной из сырцовых кирпичей, из монастыря Аджина-тепе (Таджикистан), а также был использован при изготовлении каркаса для полой скульптуры из того же монастыря.

ППУ широко используется при реставрации археологических находок – для крепления фрагментов стенописи, скульптуры, предметов быта.

Свойства адгезивов класса уретанов: высокая адгезия к различным подложкам; устойчивость к действию воды; высокая биостойкость. Так же, как и эпоксидные, клеи **уретановые** находят ограниченное применение при реставрации стекла, витражей, изразцов. По сравнению с эпоксидными, уретановые клеи образуют более эластичные плёнки.

* * *

Применение синтетических материалов в реставрации:

1. Синтетические материалы находят широкое применение в реставрации станковой и настенной живописи, резного золоченого декора, скульптуры, архитектурных деталей, предметов прикладного искусства из стекла, керамики, фарфора, кожи, дерева, рукописных памятников на пергаменте и др.;

2. Синтетические материалы применяются в качестве клеев, консолидантов, покровных материалов, связующих реставрационных грунтов и композиций для восполнения утраченных фрагментов;

3. Синтетические материалы характеризуются хорошими адгезионными свойствами, высокой биостойкостью, влаго-, свето- и атмосферостойкостью, а главное, благодаря высокой эластичности пленок, они обладают хорошими деформационными свойствами, что обеспечивает более высокую долговечность отреставрированных объектов в условиях колебаний температуры и влажности;

4. Первыми синтетическими материалами, нашедшими применение в отечественной реставрационной практике, были растворы полибутилметакрилата, водные сополимерные дисперсии СВЭД и ВА-2-ЭГА, водные растворы ПВС и ПАА;

5. Ассортимент синтетических реставрационных материалов в настоящее время практически сформирован и включает, главным образом, полимеры класса акрилатов, кремнийорганические полимеры, олигомеры и низкомолекулярные соединения, кроме того, находят ограниченное применение фторсодержащие полимеры, полиуретаны и полиэпоксиды.

Материалы для реставрации рукописей на пергаменте

Методы реставрации пергаментных рукописей в значительной степени зависят от качества пергаamenta, которое, в свою очередь, определяется способом его выделки, временем и регионом изготовления, а также условиями хранения.

Античные пергаменты Греции и Рима были очень высокого качества (достаточно тонкие и светлые). Но в V–VIII веках искусство изготовления пергаamenta на территории Римской империи пришло в упадок, а в Северной и Средней Европе выделывать его еще не научились, поэтому рукописи VI–X вв. написаны на жестком пергаменте желтоватого цвета, напоминающем толстую глянцевую бумагу.

Начиная с XIII в. появилась светская литература, и изготовление пергаamenta перешло от монастырей к городским ремесленникам. Стали использовать различные сорта пергаamenta, в том числе и тонкий бархатистый велен. Из дошедших до нашего времени источников известно, что пергамент выделывался из шкур овец, телят и коз, самый тонкий – из мертворожденных ягнят и телят. Шкуры подвергались различным операциям, в ходе которых сначала удалялись волосы и верхний слой кожи – эпидермис, затем жировая прослойка и прилежащие к ним участки подкожной клетчатки. После этого кожу шлифовали и выглаживали ее поверхность пемзой. В некоторых областях выделывали только одну сторону кожи – со стороны бахтармы. В Северной Европе в целях экономии выделывали обе стороны. Часто в поверхность пергаamenta втирали мел, который впитывал остатки жира, не удаленного в предшествующих операциях.

Материал, который мы называем словом «пергамент», весьма неоднороден, неопределенного химического и физического строения. Это и обуславливает разнообразие материалов и методических подходов к реставрации и консервации рукописей на пергаменте.

9.1. Строение пергаamenta

Как показали микроскопические исследования, основным компонентом пергаamenta, изготовленного из дермы животных, является белок коллаген, содержание которого составляет около 90% от веса сухого вещества дермы. Молекулы коллагена, сформированные в виде фибрилл, образуют волокна, в промежутке между которыми – пустоты. Рельеф поверхности пергаamenta как волосистой, так и мездровой стороны, образован коллагеновыми волокнами и фибриллами, ориентированными в различных направлениях.

9.2. Виды повреждений пергамента

Пергамент является очень прочным и долговечным материалом, поэтому сравнительно большое количество рукописей дошло до нас в хорошем состоянии. Отмечаются деформации и механические прорывы листов пергамента, а также повреждения, вызванные жизнедеятельностью микроорганизмов, приводящей к полной утрате аморфной части и разрыву коллагеновых волокон.

Характерными свойствами пергамента являются его **щелочность** и высокая **гигроскопичность**. Первое свойство обуславливает его повышенную стабильность, так как в условиях избыточной щелочности материал меньше подвергается воздействию кислой окружающей среды, содержащей кислотные оксиды серы и азота, и лучше противостоит разрушительному действию микроорганизмов. Второе же обстоятельство является основной причиной повреждения рукописей и документов. При этом для пергамента губительна как избыточная, так и пониженная влажность воздуха. В условиях пониженной влажности (менее 40%), в результате потери воды материал претерпевает значительное изменение объема (усадки), вследствие чего листы рукописей деформируются, что часто приводит к осыпанию чернил и красочного слоя. Особенно драматические последствия наступают при необратимой утрате связанной гидратной воды.

Хранение пергаментных рукописей в условиях повышенной влажности (свыше 70%) также приводит к их повреждению: вследствие анизотропии пергамента адсорбированная влага неравномерно распределяется в объеме, что приводит к деформации листов рукописей, их сморщиванию, а иногда и слипанию. Книги, подвергавшиеся действию влажного воздуха, часто не закрываются, так как края страниц набухают в большей степени, чем внутренние части листов. Кроме того, в условиях повышенной влажности активно развивают свою деятельность микроорганизмы, которые необратимо разрушают материал.

Наиболее часто встречающиеся виды повреждений пергамента можно разделить на **механические**, **биологические** и **химические**, в результате которых наблюдаются:

- коробление листов без потери эластичности;
- коробление с одновременной склейкой листов, ороговение и потеря эластичности;
- прорывы (чаще в местах, прилегающих к корешку);
- прозрачность;
- осыпание красочного слоя миниатюр иллюминированных рукописей, осыпание чернил;
- утрата отдельных фрагментов, биоповреждения, порезы, кружево-подобное выпадение пергамента под кислыми железо-галловыми чернилами, а также зелеными и синими пигментами, содержащими медь.

9.3. Технология варки пергаментного клея

Основным адгезивом, используемым при реставрации пергамента, является пергаментный клей. Упоминания о нем относятся к X веку. Предполагается, что в качестве грунта для миниатюр он применялся даже ранее – в VI веке.

Систематические исследования свойств пергаментного клея, в зависимости от технологии его изготовления, были проведены во ВНИИР А. Р. Марготьевой¹. Для этих исследований пергаментный клей варили из современного пергамента, изготовленного из телячьей кожи на Московском предприятии «Москожобъединение» по ТУ-РСФСР-12-7692-82 «Пергамент для реставрации рукописей и переплетов ценных и редких книг».

Операция замачивания. Исследования показали, что в процессе набухания в воде увеличивается только толщина образца пергамента, а длина и ширина остаются неизменными. Скорость поглощения воды изменяется во времени: в течение первого часа поглощается основное количество воды (90–100% к исходному весу образца), в последующий интервал времени скорость набухания уменьшается и достигает постоянной величины через 4–6 часов.

Температура и продолжительность варки. В трактате Ченнини Ченнини оптимальной продолжительностью варки пергаментного клея считается время, по истечении которого остается треть первоначального объема воды². По данным О. Вехтера, клей нужно варить в течение 24 часов при температуре 70°C³. Исследования А. Р. Марготьевой показали, что наилучшие адгезионные свойства получаются при варке клея в течение 6 часов при температуре 70°C в стеклянной или керамической посуде на водяной бане.

Выход клея зависит от температуры и продолжительности варки. Так, в результате варки при температуре 40°C в течение 5 часов получается клей, концентрация которого составляет 0,3%; при температуре 50°C – 0,5%; при температуре 60°C – 0,95%. Следует отметить, что температура перехода коллагена в растворимое состояние для разного сырья различна: для кожи теленка она составляет 63°C, коровы – 65°C, овцы – 58–62°C, козы – 64–66°C, кролика – 59–60°C. Выход клея пропорционален загрузке: чем выше загрузка, тем выше концентрация полученного клея. Наибольшая концентрация достигается при содержании 6–7 г сухого вещества на 100 мл воды.

¹ Марготьева А. Р. Материалы, применяемые при реставрации пергаментных рукописей // КРМХЦ–ЭИ. 1990. Вып. 2. С. 8–14; Марготьева А. Р., Быкова Г. З. Способ изготовления пергаментного клея и его применение в реставрации древних рукописей // ХН. 1983. Вып. 8 (38). С. 144–149.

² Ченнини Ч. ...Книга об искусстве или Трактат о живописи / Пер. с итал. Под ред. и с вступ. ст. А. Рыбникова. М., 1933.

³ Wächter O. Restaurierung und Erhaltung von Büchern Archivalien und Graphiken. Wien; Köln; Graz, 1975. S. 16, 42, 69, 145, 159, 165, 167.

О. Вехтер разработал состав пергаментного клея с добавлением виноградного уксуса и этилового спирта, приготовление которого рекомендуется осуществлять по следующей методике. Кусочки пергаменты размером 10 × 2 мм помещают в сосуд с водой и прогревают на водяной бане в течение 24 часов (в 3 приема, по 8 часов в день). На 500 мл воды – 30 г пергаменты, после чего к двум частям горячего раствора добавляют 1 г винного уксуса (5%) и одну часть 96% этилового спирта. Полученный таким образом клей имеет низкую вязкость при комнатной температуре и более биостоек, чем клей, сваренный по стандартной методике.

Стандартный пергаментный клей, как и все глютиновые клеи, не биостоек, поэтому для сохранения клея в течение длительного времени в него добавляют 3–5% Катамина АБ. Так же, как и в случае антисептирования Катамином осетрового клея, эта операция приводит к некоторому снижению адгезионной прочности. Без Катамина водный раствор пергаментного клея может храниться в холодильнике 2–3 недели. При этом емкость, в которой хранится клей, не следует закрывать плотной крышкой, достаточно прикрыть её слоем марли или фильтровальной бумагой. Хорошо высушенные плёнки могут храниться в условиях пониженной влажности в течение длительного времени.

С целью снижения вязкости клея и улучшения его смачивающей способности, в клей целесообразно добавлять этиловый спирт.

Основные правила приготовления пергаментного клея:

- для приготовления клея лучше использовать тонкий (толщиной 70–90 мкм), эластичный пергамент;
- для получения клея рабочей концентрации (3–4%) загрузка сухого пергаменты должна быть не менее 7 г на 100 мл воды;
- для достижения оптимальных эксплуатационных свойств клеевого шва, тонкий пергамент следует варить на водяной бане при температуре 75–80°C в течение 5 часов; пергамент средней толщины, а также более толстый и жесткий следует варить при температуре 75–80°C в течение 8 часов (два дня по 4 часа).

Недостатки пергаментного клея: высокая вязкость при малых концентрациях, склонность к гелеобразованию, необходимость подогрева, гигроскопичность и большое содержание воды в готовом клее. В настоящее время реставраторы используют глютиновые клеи, лишённые недостатков пергаментного, в частности, кроличий клей.

9.4. Материалы для реставрации живописи миниатюр на пергаменте

В отечественной и зарубежной практике наиболее привычным материалом для укрепления красочного слоя миниатюр иллюминированных рукописей является пергаментный клей.

В Национальной библиотеке в Вене (Австрия) О. Вехтер предложил для укрепления красочного слоя миниатюр модифицированный уксусом и спиртом клей, который наносили на миниатюру с помощью пульверизатора, после чего покрывали лист шелковкой и помещали пергамент в пресс.

По аналогии с укреплением распыленного и шелушащегося слоя станковой темперной живописи, укрепление которого ранее производилось с помощью воско-даммаровой мастики, В. В. Филатов в 1963 году разработал модифицированную методику укрепления красочного слоя миниатюр на пергаменте воскосмоляными композициями, заменив даммарный лак на фисташковый⁴. Этот способ дал хорошие результаты, но требовал очень высокой квалификации реставратора, поскольку, во-первых, существует опасность проникновения мастики на оборот живописи, и, во-вторых, проглаживание утюжком может привести к появлению блеска на поверхности миниатюры.

Кроме пергаментного клея и воскосмоляных композиций, в качестве адгезивов и консолидантов красочного слоя применяли желтковые и белковые эмульсии, растворы камедей и другие природные материалы. Однако к началу 1970-х годов стало ясно, что ни один из известных способов не только не решает проблемы реставрации живописи на пергаменте, но зачастую приводит к таким негативным последствиям, как изменение тональности и фактуры живописи, притом, что технология применения вышеописанных способов сложна и неудобна. По мнению таких высокопрофессиональных реставраторов, как Галина Захаровна Быкова, работать с растворами глютиновых клеев даже низкой концентрации неудобно из-за их высокой вязкости, склонности к гелеобразованию и необходимости постоянного подогрева⁵. Но особенно драматичными являются последствия, проявляющиеся при длительном хранении, эксплуатации или экспонировании рукописей в условиях переменной влажности. Эти особенности поведения глютиновых клеев являются следствием их повышенной гидрофильности и различной способности клея и пергаментной подложки поглощать воду или водяные пары. Поэтому, несмотря на высокие физико-механические (прочность клеевой пленки при растяжении, по данным А. Р. Марготьевой, составляет 80–90 МПа) и адгезионные свойства пергаментного клея, высокую стабильность и родственную с суб-

⁴ Филатов В. В. Об укреплении миниатюр на пергаменте // Памятники культуры. Исследования и реставрация. Л., 1963. Вып. 4. С. 149–154.

⁵ Быкова Г. З. Средневековая живопись на пергаменте (техника, сохранность, реставрация) // КРМХЦ–ЭИ. 1990. Вып. 2. С. 25–32; Быкова Г. З., Иванова А. В. Об укреплении современной темперно-клеевой живописи полимерными материалами // Сообщения ВЦНИЛКР. 1972. Вып. 28. С. 101–111; Быкова Г. З., Мокрецова И. П. Средневековая книжная миниатюра на пергаменте, ее сохранность и реставрация // Там же. 1970. Вып. 26. С. 51–83.

стратом природу, в условиях неблагоприятного температурно-влажностного режима вероятность повторного разрушения укрепленной живописи очень велика.

В начале 1970-х годов во ВЦНИЛКР были начаты работы по изысканию синтетических материалов, лишенных вышеперечисленных недостатков и способных решить задачу надежной реставрации живописи на пергаменте без ущерба для ее эстетического восприятия. Одними из первых материалов, оказавшихся пригодными для использования в реставрационных целях, были фторсодержащие полимеры, называемые фторлонами, – сополимеры фтористого винилидена с гексафторпропиленом (Ф-26), или трифторхлорэтиленом (Ф-32), или тетрафторэтиленом (Ф-42). В Государственном Эрмитаже для этих целей использовали фторлон марки Ф-42л, который является фтор-эпоксидным лаком (ТУ-6-05-1884-80).

Во ВЦНИЛКР для укрепления распыленного красочного слоя миниатюр, для закрепления водорастворимых чернил и раскрашенных инициалов, а также для реставрации пергаментов, разрушенного биоагентами, был рекомендован и успешно применен фторлон марки Ф-26 в виде 1–2% (для укрепления распыленного красочного слоя и чернил) и 3–5% (для реставрации пергаментов, разрушенного микроорганизмами) растворов в смеси растворителей – ацетона, этилацетата и бутилацетата в соотношении 1 : 1 : 1. Обработка чувствительного к воде текста и цветных инициалов 1–2% раствором фторлона позволяет в дальнейшем осуществлять удаление загрязнений с листов пергамента с помощью водных препаратов.

Кроме того, с использованием фторлонов во ВЦНИЛКР была разработана методика укрепления пергаментов, разрушенного в результате воздействия микроорганизмов, либо чернил или пигментов.

За рубежом для устранения такого рода повреждений применяют метод доливки пульпой (состоящей из пергаментной крошки и связующего), с применением вакуумных столов. В качестве связующего в этом случае применяют пергаментный клей, растворы эфиров целлюлозы и др. Метод дает хорошие результаты, однако неприменим в том случае, когда пергамент темнеет от воды или от нее остаются ореолы.

Для укрепления деструктированного пергаментов, по методике ВЦНИЛКР, пергаментную стружку смешивают с 5% раствором фторлона марки Ф-26л, наносят эту смесь на пораженный участок, накладывают тефлоновую пленку и кладут груз. Разрывы пергаментов по сгибам листов можно склеить фторлоном без наполнителя. Применение безводного клея позволяет избежать деформаций, матовая пленка фторлона практически незаметна.

Однако с помощью фторлонов не удается решить проблему укрепления красочного слоя с повреждениями типа жёсткого шелушения, так как растворы в органических растворителях не способны размяг-

чить жёсткий кракелюр красочного слоя темперной живописи или позолоты. Для решения этой проблемы был рекомендован материал СЭВ, специально разработанный в НПО «Пластполимер» (Ленинград) по техническому заданию ВЦНИЛКР. Поскольку этот полимер растворяется в смеси воды и спирта (30 : 70), с помощью 3% раствора удаётся устранить жёсткое шелушение красочного слоя, сохранив при этом неизменным цвет и фактуру живописи. В работе А. В. Ивановой и М. В. Юсуповой показано, что СЭВ, как и фторлоны, не влияет на гигроскопичность и влагоотдачу пергамента и не препятствует проведению повторной реставрации или устранению деформаций пергамента методом отдалённого увлажнения⁶.

Ранее в качестве адгезивов для реставрации миниатюр были опробованы водные дисперсии марок СВЭД и ВА-2ЭГА. Они обеспечивали надежное склеивание темперно-клеевого красочного слоя с пергаментом, однако высокое содержание воды в разбавленных до 1–5% дисперсиях нередко приводило к деформации пергамента. Тем не менее, средневековые рукописи, реставрированные с использованием этих материалов в 1970-е годы, до сих пор находятся в отличном состоянии.

Усовершенствование технологических свойств синтетических клеев проводилось в различных направлениях, в частности в направлении снижения скорости испарения спирта при работе с водно-спиртовыми растворами СЭВ. В результате испарения спирта, на кисти быстро формируется пленка полимера, создающая определенные неудобства в работе. Скорость испарения этилового спирта удалось снизить путем частичной его замены этил- или метилцеллозольвом (1 : 1).

9.5. Закономерности формирования клеевого шва при использовании синтетических адгезивов

В. П. Голиковым и З. Ф. Жариковой были проведены исследования, имевшие целью установить некоторые особенности формирования пленки на поверхности пергаментов различной структуры. Методом флуоресцентного зонда исследователи изучали пространственное распределение полимерных адгезивов (СЭВ) в пергаментах разного возраста и происхождения⁷. Они показали, что в результате однократной об-

⁶ Юсупова М. В. Некоторые проблемы реставрации и консервации пергаментных рукописей и переплетов // Сохранность книжных фондов. Сб. науч. тр. М., 1978. Вып 7. С. 7–25; Юсупова М. В., Иванова А. В. Использование синтетических полимеров для реставрации пергамента // ХН. 1979. Вып. 5 (35). С. 97–103.

⁷ Голиков В. П. и др. Использование пространственного распределения реставрационных материалов в минеральных образцах с помощью флуоресцентных зондов / В. П. Голиков, З. Ф. Жарикова, Е. А. Любавская, В. С. Окуньков // Новые материалы и технологии в реставрации произведений живописи и

работки волосяной поверхности пергамента XIX века 3% раствором СЭВ на его поверхности образуется пленка, материал не проникает вглубь пергамента, и увеличение числа пропиток приводит к увеличению толщины клеевого шва. При обработке с мездровой стороны полимер проникает вглубь пергамента, и чем больше число пропиток, тем больше глубина проникновения. Однако существует предельное количество пропиток, после которого начинает формироваться пленка.

Чем выше концентрация раствора, тем быстрее начинает формироваться пленка. В случае данного конкретного пергамента, при одинаковой исходной концентрации раствора СЭВ (5%) и одинаковом числе пропиток (5), авторы зафиксировали образование пленки на волосяной стороне – толщиной 135 мкм, а на мездровой – 57 мкм.

Проведенные этими авторами исследования показали, что распределение реставрационного материала зависит от типа пергамента и степени его сохранности. Так, на греческом, западноевропейском (XIV в.) и древнерусском (XIII в.) материалах наблюдалось достаточно глубокое проникновение полимера в пергамент.

9.6. Удаление загрязнений с пергамента

Одной из самых распространённых операций при реставрации пергаментных рукописей является удаление поверхностных загрязнений. Это сложная и трудоёмкая операция, поскольку обычно каждый лист рукописи содержит загрязнения, делающие текст или участки живописи плохо читаемыми.

Выбор способа удаления загрязнений диктуется видом пергамента. Так, на гладком греческом пергаменте загрязнения лежат на поверхности волокон, поэтому механические способы с применением скальпеля неприменимы, так как можно изменить фактуру поверхности. С такого пергамента загрязнения легко удаляются органическими растворителями и органо-водными растворами.

Очистка западноевропейского и древнерусского пергаментов осложняется тем, что жир, копоть, пыль, воск проникают между волокнами коллагена, образуя устойчивые связи. Поэтому прежде всего нужно ослабить эти связи механической обработкой с применением ластиков или жесткой кисти, хотя этот способ малоэффективен. Водная очистка таких пергаментов также недопустима, поскольку вымывается втертый в пергамент мел, и могут потечь чернила, заставки и цветные инициалы.

прикладного искусства: Науч. семинар. Тез. докл. М., 1990. С. 26–27; Жарикова З. Ф., Голиков В. П., Окуньков В. С. Анализ пространственного распределения реставрационных полимерных материалов в пергаменте с помощью флуоресцентных зондов // КРМХЦ–ЭИ. 1990. Вып. 2. С. 36–43.

Для удаления пыли, копоти и грязи были разработаны разнообразные смывки, которые представляют собой органо-водные составы, содержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ). Для удаления жировых пятен, воска, масла приходится применять растворители, которые не смешиваются с водой, например, петролейный эфир, бензин, уайт-спирит. В некоторых смывках используют этиловый и изопропиловый спирты, которые хорошо смешиваются с водой.

Известны попытки очистки пергамента хлорсодержащими растворителями (перхлорэтиленом или хлористым метилом), обычно использующимися в бытовых химчистках. Эти растворители хорошо смешиваются со спиртами и другими растворителями.

В перечне реагентов для очистки пергамента следует упомянуть фреоны – низкокипящие фторуглероды, нерастворимые в воде, хорошо смешивающиеся с другими органическими растворителями. Они эффективно растворяют жиры и при этом не разрушают волокна пергамента. Однако оказалось, что жировые загрязнения хорошо удаляются только с предварительно увлажненного пергамента, при этом существует опасность частичного размывания чернил. С сухого пергамента при использовании фреонов грязь практически не удаляется.

Как индивидуальные вещества, так и органо-водные составы полностью не решают проблему удаления загрязнений с пергамента, поскольку растворители удаляют грязь только с поверхности. При этом возможно разрыхление волокон, а смывки не удаляют загрязнения полностью и в некоторых случаях изменяют фактуру пергамента.

Достаточно эффективным оказался способ очистки с использованием перхлорэтилена (ПХЭ), предусматривающий пропитку этим растворителем фильтровальной бумаги, которую затем кладут между листами рукописи. Листы помещают в плотно закрывающуюся емкость, на дно которой наливают перхлорэтилен, и выдерживают их в этой емкости в течение 4–5 часов. Сушку производят с использованием сухой фильтровальной бумаги в вытяжном шкафу. Такая обработка позволяет удалить жир, засаленности углов, но при этом не удаляются следы капель воска, потемнения от действия воды и некоторые другие виды загрязнений. Достоинствами этого метода являются: возможность одновременной обработки нескольких листов; сохранение цвета и фактуры пергамента; то, что не появляются прозрачность и жесткость. Тем не менее после такой обработки приходится дополнительно очищать пергамент ватными тампонами, смоченными ПХЭ или смесью бензина и этилового спирта.

В настоящее время наиболее эффективным средством для удаления загрязнений с пергамента считается силикагель, пропитанный растворителями. Силикагель – это высушенный и прокаленный диоксид кремния.

В литературе описан состав препарата зарубежного производства, представляющий собой аэрозоль, состоящий из силикагеля и четырех-

хлористого углерода. После нанесения на загрязненную поверхность состав высушивают, затем удаляют с поверхности жесткой кистью, при этом цвет пергамента не изменяется. Недопустимо его попадание на текст.

Аналогичный состав отечественного производства выпускается в виде пасты («Минутка»), которую втирают в пергамент в течение 10–15 минут, после чего высушивают и удаляют кистью.

В ГосНИИР разработана эффективная методика удаления олифы с листов пергамента с использованием силикагеля⁸.

9.7. Материалы для реставрации переплетов

9.7.1. Кожаные переплеты

Исследования, проведенные А. Р. Марготьевой, показали, что клеи ПФЭ-2/10 и МПС-1 образуют прочные, достаточно эластичные, водостойкие клеевые соединения. В процессе старения эти полимеры становятся нерастворимыми, желтеют, увеличивается их жесткость. К таким же выводам пришли и ленинградские исследователи К. И. Андреева и Л. В. Жаркова⁹.

Поливинилацетатная дисперсия (клей ПВА), часто используемая для подклейки кожаных переплетов к деревянной или картонной основе, обладает высокой адгезией к любым подложкам, удобна в применении, однако низкие значения рН, низкая водостойкость и нарастающая жесткость клеевого шва делают нежелательным применение ПВА клея для этих целей.

Кроме этих клеев, во ВНИИР были испытаны водные растворы поливинилового спирта и метилцеллюлозы (10% концентрации), мучной и мездровый клеи. Исследования показали, что наиболее прочную склейку обеспечивают ПВА и мездровый клеи; при использовании мучного клея прочность связи в 10–15 раз, а в случае метилцеллюлозы – в 30 раз меньше. Поскольку прочность связи является хотя и важной, но не единственной характеристикой клея, пригодность того или иного адгезива следует оценивать, исходя из природы авторского материала и степени его сохранности. Если клеевой шов не несет больших механических нагрузок, можно использовать мучной клей. Клей ПВА рекомендуется применять при изготовлении новых переплетов.

⁸ Киреева В. Н. Исследование пергамента // ХН. 2000. Вып. 18. С. 29–32; Её же. Новый способ очистки пергамента // ХН. 1999. Вып. 17. С. 30–31; Киреева В. Н., Шарпова И. С., Захарова А. В. Реставрация пергаментных листов греческой рукописи X в. с использованием стола низкого давления // ХН. 2004. Вып. 21 (51). С. 93–96.

⁹ Андреева К. И., Жаркова Л. В. Исследование свойств некоторых полимеров, перспективных для укрепления красочного слоя миниатюр на пергаменте // Проблемы сохранности документальных материалов / Отв. ред. Д. М. Фляте. Л., 1977.

Сотрудники Российской государственной библиотеки считают целесообразным использовать ПВА в сочетании с мучным клеем. Гораздо лучшие результаты дает применение для этих целей акриловых клеев, представляющих собой загущенные до пастообразного состояния акриловые дисперсии. Так, например, для подклейки кожаных переплетов к различным основам подходит продукт фирмы «Lascaux Restauro» (Швейцария) марки 360HV (водная дисперсия на основе сополимера бутилакрилата и метилметакрилата, загущенная полиметакриловой кислотой). Этот полимер дает значительно более эластичный клеевой шов, чем клей ПВА. Водостойкость и биостойкость отверждённого продукта марки 360HV также значительно выше, чем ПВА. При старении эластичность пленок 360HV практически не уменьшается.

9.7.2. Переплеты из других материалов

Для реставрации переплетов из коленкора, коленкора на штапеле, бумвинила и ледерина обычно применяют мучной клей.

В ГосНИИР разработаны методические рекомендации по использованию синтетических клеев и модифицированию мучного клея акриловыми дисперсиями. Рекомендованы следующие адгезивы:

- акриловая дисперсия марки АК-231, загущенная толуолом;
- смесь дисперсии АК-231 с мучным клеем в соотношении 1 : 3.

Дисперсия АК-231 представляет собой сополимер метилакрилата с бутилакрилатом, мономеры берутся в равных соотношениях.

Для того чтобы клей не пропитывал переплетный материал вязкость дисперсии АК-231 можно увеличить путем загущения толуолом (в соотношении 100 : 12); толуол в дисперсию нужно вводить по каплям, при постоянном перемешивании.

В том случае, когда в качестве адгезива используется смесь мучного клея и дисперсии АК-231, нужно сначала сварить мучной клей. Приготовленный клей переливают в чистую, предварительно протёртую спиртом неметаллическую посуду, закрывают крышкой и хранят в холодильнике. Клей наносится на картон, и к нему притирается переплетная ткань. При подклейке бумвинила проклеенный материал необходимо сушить под прессом. Если переплетную ткань нужно загнуть на картон, клей лучше наносить на саму ткань.

* * *

1. Реставрация пергамента включает следующие основные операции: удаление загрязнений, устранение деформаций, склейку, укрепление деструктированного пергамента, восполнение утраченных фрагментов, заделку прорывов, укрепление красочного слоя иллюминированных рукописей.

2. Основным адгезивом при реставрации пергамента является пергаментный клей, который готовится из нового или старого

пергамента путём варки на водяной бане при температуре 75–80°C в течение 5–8 часов; для получения рабочей концентрации (3–4%) загрузка сухого пергамента должна составлять не менее 7 г на 100 мл воды.

3. Для укрепления деструктированного пергамента предложена методика, предусматривающая использование 3–5% растворов фторлонов марки Ф-26 в смеси растворителей; 1–2% растворы этого полимера рекомендованы для закрепления водорастворимых чернил и укрепления распыленного красочного слоя.

4. Для укрепления красочного слоя иллюминированных рукописей эффективными адгезивами оказались применявшиеся ранее такие синтетические адгезивы, как СЭВ, СВЭД-33 и ВА2ЭГА. В настоящее время используется только СЭВ, т. к. выпуск сополимеров СВЭД и ВА2ЭГА уже прекращён.

5. Для подклейки кожаных переплетов к картону рекомендуются синтетические адгезивы класса акриловых дисперсий. Для других видов переплетных материалов предложена композиция из мучного клея и акриловой дисперсии.

Материалы для реставрации стекла, керамики, фарфора

10.1. Состав стекла, керамики и фарфора

Стекло, хрусталь, фарфор и керамика объединены в общую группу художественных изделий из силикатных материалов, в соответствии с основным компонентом материала, из которого они изготавливаются, – оксидом кремния. К этой же группе объектов реставрации относятся также эмали и витражи.

Основным сырьём для производства **керамики** (включая терракоту, майолику и полумайолику) являются глины – светлые и красные. Основным минералом глин является каолинит, в который входят оксид алюминия (Al_2O_3), диоксид кремния (SiO_2) и вода. Кроме этих оксидов, глина содержит, в виде механических примесей, песок (SiO_2), карбонаты кальция ($CaCO_3$) и магния ($MgCO_3$), триоксид железа (Fe_2O_3), придающий глинам бурый цвет, и другие минеральные вещества.

Температура обжига для разных видов керамики различна и колеблется от 300° до $1000^\circ C$.

Сырьём для производства **фарфора** и **фаянса** являются белые глины – белые каолины, в состав которых входит в основном каолинит ($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$). В белый каолин добавляют полевой шпат ($NaAl(Si_3O_8)$) и кварцевый песок (SiO_2). Температура обжига значительно выше, чем при производстве керамики, и составляет от 1230° до $1450^\circ C$ для фарфора и 1250 – $1280^\circ C$ для фаянса.

Для производства **стекла** используется смесь белого речного или морского песка (SiO_2) с карбонатами натрия (сода) или калия (поташ), и кальция (мел, известняк). Стехиометрическое соотношение компонентов в стекле описывается формулой:

Na_2 (или K_2) $SiO_3 \cdot CaSiO_3 \cdot 4SiO_2$, или $R_2O : RO : 6SiO_2$, где R_2O – оксиды натрия или калия, RO – оксиды кальция.

Температура варки колеблется в широких пределах, в зависимости от состава шихты (до $2000^\circ C$). При изготовлении хрустала в состав шихты добавляют соли свинца. Содержание оксида свинца (PbO) в хрустале высокое – до 50%. Добавление в расплав соединений золота (0,0001%) придаёт хрусталу ярко-алый цвет (искусственные рубины); введение оксида кобальта (CoO) – синее стекло, похожее на сапфир; добавление оксида хрома (Cr_2O_3) – хрусталь изумрудного цвета.

10.2. Виды повреждений и требования к материалам для реставрации изделий из силикатных материалов

Характерными видами повреждений изделий из силикатных материалов являются следующие:

- разрушения, вызванные отклонениями состава шихты от оптимального или нарушениями технологии их изготовления;
- разрушения, вызванные неблагоприятными условиями хранения или эксплуатации изделий, в том числе и биоповреждения. Такие повреждения в большинстве случаев являются следствием воздействия влаги;
- механические – трещины, сколы, утраты фрагментов или отдельных элементов изделий (ручек, носиков, крышек, декора и т. д.).

В соответствии с видами повреждений материалы, используемые для реставрации художественных изделий из силикатных материалов, должны выполнять различные функции:

- склейку фрагментов (адгезивы),
 - структурное укрепление деструктированного авторского материала (консолиданты),
 - защиту поверхности от воздействия агрессивных составляющих атмосферы (гидрофобизаторы, лаки, глазурь),
 - восполнение утраченных фрагментов (докомпоновочные массы).
- Основные требования, предъявляемые к этим материалам:
- материал должен быть бесцветным, прозрачным, влаго-, свето-, атмосферо-, биостойким, не должен окрашиваться при старении;
 - усадка клеевого шва после испарения растворителя не допускается;
 - материал для склеивания фрагментов должен характеризоваться высокой адгезией к авторскому материалу; адгезионная прочность клеевого шва не должна изменяться во времени;
 - реставрационный материал должен отверждаться при комнатной температуре;
 - при изготовлении докомпоновочных масс связующее должно хорошо смешиваться с наполнителями и пигментами и не давать усадки в случае докомпоновок «по месту»;
 - отверждённый материал должен допускать абразивную обработку.

10.3. Реставрационные операции

10.3.1. Очистка предмета

Первой операцией реставрационного процесса является очистка предмета от загрязнений. Для очистки музейных предметов из стекла, керамики и фарфора достаточно промыть их в тёплой дистиллированной или в кипячёной воде с добавлением нейтральных детерген-

тов или поверхностных активных веществ (ПАВ). Для обезжиривания поверхности используют любые спирты или кетоны.

Для удаления поверхностных загрязнений с керамических объектов в ГосНИИР предложена методика с использованием полимерной дисперсии на основе акрилатов с постоянной липкостью. Суть методики заключается в нанесении на поверхность объекта (если он прочный, с плотной поверхностью) акриловой дисперсии марки АК-215 (АК-408), которая представляет собой клей постоянной липкости и, после испарения водной дисперсионной среды, формирует липкую плёнку. При удалении плёнки с поверхности объекта вместе с ней удаляются поверхностные загрязнения. В том случае, когда авторский материал разрушен, и существует опасность его утраты при снятии плёнки, её отливают на каком-либо антиадгезионном материале (например, фторопластовой пластине) или в стеклянной кювете. Для формирования такой липкой плёнки дисперсию наливают слоем 2–3 мм и сушат до полного удаления воды в течение суток или более. Сделав из плёнки тампон, прикладывают его к поверхности объекта лёгкими «промокающими» движениями, при этом загрязнения прилипают к плёнке.

10.3.2. Склейка фрагментов

Следующая операция – склейка предметов – производится с помощью синтетических адгезивов.

До появления синтетических материалов в практике реставрации фарфора и керамики наиболее популярными адгезивами были воскосмоляные композиции (канифольные или шеллачные). Стекло склеивали, как правило, глютиновыми клеями (мездровым клеем) или такими природными смолами как канифоль, шеллак и др.

Последствия реставрации воскосмоляными композициями являются негативными как в эстетическом облике объекта – клеевые швы со временем темнеют и становятся отличимыми, так и в усложнении процесса последующей реставрации. Что касается предметов, склеенных природными смолами, то при неблагоприятных условиях хранения или экспозиции нередко наблюдается нарушение целостности склеенного предмета. Если же нет значительных перепадов влажности, то предметы после реставрации хранятся без особых повреждений достаточно долго.

С появлением синтетических адгезивов наиболее популярными стали два типа бытовых клеев – клей БФ и эпоксидные (на основе смол, марок ЭД-5 и ЭД-20). Оба типа клеев при старении изменяют цвет, образуя окрашенные швы, поэтому интерес к ним со временем пропал.

С появлением циакриновых клеев отечественного и зарубежного производства, интерес к ним поддерживался достаточно долго. Эти клеи – однокомпонентны, быстро схватываются, удобны в работе. Однако со временем появились свидетельства повышенной чувствительности этих клеев к влаге воздуха, в результате чего имели место случаи нару-

шения адгезионной связи в процессе хранения. Имеющиеся в продаже импортные клеи для стекла, керамики и фарфора, т. н. «суперклеи», также являются клеями на основе цианакрилата.

Наиболее популярными на сегодняшний день следует считать применяющиеся во многих музеях для склейки стекла растворы поливинилбутирала (ПВБ). Они же используются и в качестве защитных и декоративных покрытий.

В ГосНИИР разработаны методические рекомендации по использованию новых синтетических адгезивов для склейки стекла, фарфора, фаянса, керамики и майолики. Это – оптические эпоксидные смолы, полиуретановые и кремнийорганические олигомеры. Эти материалы обеспечивают более длительное сохранение экспонатов после реставрации и не изменяют экспозиционного вида предмета.

10.4. Синтетические клеи для склейки предметов из силикатных материалов

10.4.1. Оптические эпоксидные смолы

Эти клеи были разработаны специально для склейки стекол оптических приборов. Они образуют однородный бесцветный клеевой шов, обладающий высокой прозрачностью и почти не изменяющий цвета при старении. Отвердители этих клеев – светлые. Смоляные компоненты достаточно низковязкие, что удобно для приготовления клеевой композиции (не требуется разбавления растворителями). Жизнеспособность готовых клеев – 4–6 часов. Полное отверждение происходит за 24 часа. Нами рекомендованы оптические клеи марок: ОК-72фт/5, ОК-72фт/15 и ОК-50ПК.

Для приготовления рабочего состава смоляной компонент смешивается с отвердителем до полной однородности состава, которая контролируется при помощи лупы с 6–8-кратным увеличением (до полного удаления свилей). Клей наносят на обе склеиваемые, предварительно обезжиренные поверхности стекла, затем их соединяют. Затёки снимают тампоном, смоченным ацетоном или метилэтилкетонам (при этом растворитель не должен попадать на клеевой шов). Затвердевший клей через сутки можно срезать бритвой. Количество отвердителя на 100 м. ч. смолы приведено в таблице 1.

Таблица 1

Соотношение смолы и отвердителя в композициях для склейки стекла

Марка смолы	Количество отвердителя, м. ч.
ОК-50К	20
ОК-72фт/5	31
ОК-72фт/15	31

10.4.2. Полиуретановые клеи

Для склейки стекла, керамики и фарфора рекомендованы также полиуретановые клеи марки ВИЛАД, которые представляют собой двухкомпонентные системы, состоящие из фор-полимера и сшивающего агента.

Для склейки стекла, фарфора, керамики используют клеи марок ВИЛАД-5К, 7К, 11К. Соотношение – смола : сшивающий агент – составляет для ВИЛАД-5К 10 : 1, для ВИЛАД-7К 4,5 : 1, для ВИЛАД-11К 10 : 8.

Испытания оптических эпоксидных и полиуретановых клеев в условиях повышенной влажности и температуры показали, что при длительной экспозиции в жёстких условиях цвет и прозрачность клеевых швов практически не изменяются. Исходная величина прочности связи, определённая по величине сопротивления сдвигу, для всех клеев, включая циакриновые, была примерно одинаковой и составляла 2–3 МПа. После старения прочность связи для эпоксидных клеев увеличилась, а для уретановых уменьшилась на 15%.

10.4.3. Адгезивы

на основе полисилазанов

Полиэпоксидные и полиуретановые клеи, при всех положительных качествах, обладают двумя существенными недостатками – двухкомпонентностью и малой начальной липкостью.

Кремнийорганические клеи класса силазанов – однокомпонентны, отверждаются под действием атмосферной влаги, хорошо смачивают стекло и не дают усадки после отверждения. Клеевой шов характеризуется высокой оптической прозрачностью и имеет показатель преломления, близкий к показателю преломления стекла.

Такие клеи разработаны в Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС) и производятся под маркой Полисил (ТУ 6-02-1-757-92). Они представляют собой 70–80% растворы олигометилсилазана (м. м. 1500) с концевыми триметилсилильными группами в органических растворителях – уайт-спирите, ксилоле, толуоле; характеризуются высокой адгезией к стеклу, которая практически не изменяется в процессе старения. Неизменными также остаются оптические свойства стекла и такие характеристики как белизна и желтизна. Клеи технологичны и обладают высокой исходной липкостью, что позволяет склеивать фрагменты без специальных фиксирующих приспособлений. Прочность на сдвиг составляет 0,9 МПа. Эти клеи рекомендованы для склейки фрагментов из стекла и заделки сколов. Для склейки окрашенных стёкол в клей можно ввести пигмент.

10.5. Композиции для восполнения утраченных фрагментов предметов из фарфора и керамики

Все вышеперечисленные адгезивы можно использовать в качестве связующего при изготовлении композиций для восполнения утраченных фрагментов предметов из фарфора и керамики.

Композиции на основе оптических эпоксидных смол совмещаются с такими наполнителями как цинковые, свинцовые, титановые белила, абразивное стекло, аэросил, мраморная пудра. Для получения прочных доделок подобраны следующие соотношения связующего (смола с отвердителем) и наполнителя: цинковые белила – 1 : 1; свинцовые белила – 1 : 2,2; титановые белила – 1 : 1,2; абразивное стекло – 1 : 0,3; мраморная пудра – 1 : 0,4; аэросил – 1 : 0,25.

Выбор наполнителя и его содержания в смесях диктуется характером авторского материала и требуемым декоративным эффектом.

Композиции на основе уретановых смол получают совмещением связующего с наполнителями в следующих пропорциях: цинковые белила – 1 : 0,8; свинцовые белила – 1 : 1,7; титановые белила – 1 : 1; абразивное стекло – 1 : 0,4; мраморная пудра – 1 : 0,4; аэросил – 1 : 0,2.

Кремнийорганический материал марки Полисил-01 не пригоден для использования в качестве связующего для доделок, так как даже в наполненном состоянии не обладает достаточной твёрдостью для механической обработки.

10.6. Консолиданты для укрепления деструктированного стекла и материалы для защитных покрытий

Во всех коллекциях предметов из стекла – как отечественных, так и зарубежных – как правило, имеется большое количество предметов с признаками разрушения. Внешне это проявляется в уменьшении прозрачности, в появлении на поверхности стекла капельного налёта (такое явление получило название «плачущего стекла»), образовании трещин, отложении продуктов коррозии, а в последних стадиях деструкции появляются расслаивания и разломы, вплоть до полного разрушения экспоната.

10.6.1. Причины разрушения стекла

Причиной коррозии стекла является нарушение технологии его изготовления. Это могут быть и отклонения состава шихты от оптимального, и изменения температуры варки стекломассы и отжига изделий.

Как указывалось выше, соотношение компонентов в нормальном стекле описывается формулой $R_2O : RO : 6SiO_2$, где R_2O – оксиды натрия и калия, RO – оксиды кальция или замещающих его металлов.

В том случае, когда содержание оксидов щелочных металлов превышает оптимальное, гигроскопичность стёкол повышается, на них появляется капельный налёт или другие видимые результаты выщелачивания. Процесс имеет диффузионный характер, и глубина коррозии, по нашим данным, может достигать 500 мкм. Повышенная влажность в помещениях, где хранится или экспонируется музейное стекло, значительно ускоряет процесс коррозии.

В ГосНИИР, при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, была проведена работа по изучению причин разрушения стекла и поиску способов его консервации¹. Методом рентгеновского микроанализа был изучен состав некоторых корродированных музейных стёкол. Микропробы стекла, взятые в разных точках объёма и поверхности фрагментов экспонатов, показали, что на корродированных участках фиксируется пониженное содержание щелочных компонентов. При этом потери щелочных компонентов составляли от 10 до 80%, в зависимости от степени повреждения стекла.

Проблема сохранения разрушающихся экспонатов стоит перед музейными работниками и реставраторами очень остро. В отечественной реставрационной практике для защиты поверхности таких предметов от действия влаги применяется метод нанесения покрытий из растворов органических полимеров, таких как полибутилметакрилат, полиметилметакрилат, поливинилбутираль, фторлон². Однако эти полимеры образуют на поверхности стекла дефектные плёнки, через которые водяные пары способны диффундировать, в результате чего на поверхности стекла образуются щелочи, инициирующие его дальнейшее разрушение. Такие покрытия не только не могут защитить стекло от воздействия влаги, но и ускоряют его разрушение.

Наблюдения за некоторыми экспонатами, покрытыми фторлоном более 10 лет назад, показали, что адгезия этого полимера к стеклу со временем нарушилась, покрытие потрескалось, местами отошло от подложки. Полибутилметакрилатное покрытие на некоторых предметах пожелтело и вследствие повышенного грязеудержания покрылось слоем пыли.

Для решения проблемы консервации «плачущего стекла» западными исследователями, в частности Вандайвером, были предложены разные способы защитной обработки стекла: лазерная обработка или химическое травление для уменьшения соотношения площадь по-

¹ Федосеева Т. С., Малачевская Е. Л. Исследование консервантов, рекомендуемых для защиты экспонатов из корродированного стекла // ХН. 2000. Вып. 18. С. 70–72.

² Герасимова Н. Г., Ногид И. Л., Молчанов В. С. Очистка и сохранение стеклянных предметов в музеях. Из опыта Государственного Эрмитажа // ХН. 1975. Вып. 1 (31). С. 88–102; Химические материалы в реставрации эмали, стекла, фарфора, художественной керамики // Никитин М. К., Мельникова Е. П. Химия в реставрации: Справ. пособие. Л., 1990. С. 209–211.

верхности : объём, использование ионообменных процессов для получения на поверхности стекла слоя высокой плотности, применение барьера из смеси органического и неорганического «тумана»³. Однако до настоящего времени все эти идеи остаются в области теоретических разработок или лабораторных исследований и пока не нашли практического воплощения.

Самым простым и эффективным путём сохранения коллекции корродированного стекла является строгое поддержание на оптимальном уровне температуры и, главное, влажности в хранилище и экспозиционных помещениях.

Сотрудники лондонского Музея Виктории и Альберта, совместно с учёными из Отдела исследования материалов Высшей школы, пришли к выводу, что силикагель в количестве, точно рассчитанном по выведенной ими формуле, может стабильно поддерживать в витринах необходимую относительную влажность.

Для экспозиции экспонатов из стекла в Стеклоанной галерее Музея Виктории и Альберта было рекомендовано 0,005 кг силикагеля на 1 м³ объёма помещения при смене воздуха за день на 0,1 объёма. Исследователи определили, что оптимальная величина относительной влажности для хранения стекла должна составлять 38%. Следует отметить, что при слишком низкой влажности может произойти дегидратация поверхностного слоя стекла, т. е. удаление связанной воды, что тоже вызовет разрушения экспоната.

В условиях отечественных музеев, когда поддержание стабильного температурно-влажностного режима в хранилищах является скорее исключением, чем правилом, и даже в самых крупных и знаменитых музеях оставляет желать лучшего, особое значение приобретает индивидуальная защита экспонатов.

Поскольку, как было сказано выше, обычные органические полимерные покрытия не обеспечивают надёжной защиты экспонатов от дальнейшего разрушения, возникла идея блокировать центры коррозии путём обработки стекла соединениями, образующими химические связи со стеклом.

В Институте силикатов в Верзбурге для этой цели были выбраны и опробованы материалы класса модифицированных силанов, способные образовывать химические связи с поверхностью стекла и обеспечивающие гидрофобный эффект⁴. Они снизили степень воздействия воды на стекло, но защита оказалась менее эффективной, чем ожидалось.

³ Ryan J. Z. et al. Glass deterioration in the museum environment: A study of the mechanisms of decay using secondary ion mass // ICOM-CC. 11th Triennial Meeting... Prepr. L., 1996. Vol. 2. P. 839.

⁴ Newton R., Seddon A.B. Organic coating for medieval glass // The Conservation of Glass and Ceramics / Ed. N. H. Tennent. L., 1999.

Учитывая этот, не вполне удачный опыт коллег, сотрудники ГосНИИР разработали новый метод консервации деструктированного стекла, основанный на применении более высокомолекулярных кремнийорганических соединений – олигомерных силазанов и силоксанов, способных образовывать со стеклом химические связи, в результате чего происходит укрепление разрушенной поверхности стекла. Такая обработка препятствует проникновению влаги воздуха в нижележащие слои стеклянной поверхности и тормозит дальнейшее развитие процесса коррозии.

10.6.2. Материалы для консервации экспонатов из корродированного стекла

В качестве защитных покрытий были опробованы олигоорганосилоксаны и олигоорганосилазаны.

Предварительное исследование отобранных для эксперимента защитных материалов включало проверку их адгезии к стеклу, твёрдости и декоративного эффекта до и после ускоренного старения. Декоративный эффект достигался восстановлением утраченной при разрушении прозрачности стекла. В результате этой работы для дальнейших испытаний были отобраны два материала: олигоорганосилазан марки Полисил-01 и олигоорганосилоксан марки УС-1. Для изучения механизма взаимодействия силазанового консерванта со стеклом были записаны ИК-спектры в проходящем и отражённом свете. Для сравнения такие же спектры были записаны и для стекла, покрытого поливинилбутиралем.

Анализ спектров показал изменения интенсивности поглощения в области, отнесённой к кислородсодержащим группам кремния, что указывает на взаимодействие Полисила-01 с группами кремния, принадлежащими стеклу.

Спектры образцов поливинилбутирала, отверждённого на стекле, показали значительное возрастание ширины и интенсивности полосы, соответствующей поверхностным гидроксилам стекла, что указывает на возможность адсорбции воды стеклом, защищённым поливинилбутиралем. На этом спектре появляется также дополнительный пик, отнесённый к молекулам воды, а пики, соответствующие альдегидным и эфирным группам, остаются без изменения. Это свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между стеклом и поливинилбутиралем.

Исследование с помощью ИК-спектроскопии подтвердило, что более полную защиту от атмосферной влаги даёт кремнийорганическое покрытие.

Очень наглядным и убедительным методом исследования поверхности покрытий является применение электронной микроскопии. При 200–5000-кратном увеличении отчётливо видно рас-

положение защитной плёнки на дефектах поверхности стекла, а также изменения целостности плёнки и нарушение её сцепления с подложкой в результате ускоренного старения образцов при температуре 60°C и относительной влажности около 100%.

Моделями разрушенного стекла для исследований под электронным микроскопом служили фрагменты полностью деструктированного экспоната, стекло которого было покрыто трещинами, высолами, расслаивалось и рассыпалось в порошок. В качестве «здоровых» использовались те же предметные стекла.

Фотографии показывают, что в случае защиты поверхности стекла ПВБ или другими покрытиями, полимерная плёнка режется острыми краями трещин, стекает с них, отслаивается вместе с чешуйками стекла, что указывает на непригодность таких материалов для защиты деструктированных стёкол, хотя они вполне приемлемо защищают неповреждённые поверхности.

При сравнении микроэлектронных фотографий после экспозиции в климатической камере двух «здоровых» стёкол, одно из которых было покрыто кремнийорганическим составом, а второе оставлено без покрытия, отчётливо видно, что на поверхности незащищённого стекла появились изъязвления, пятна корродированных участков, в то время как у образца, защищённого продуктом УС-1, никаких существенных изменений поверхности не произошло.

Таким же образом было проведено сравнение покрытий, образованных олигоорганосилоксанами УС-1 и олигоорганосилазаном марки Полисил-01. Анализ фотографий доказывает, что оба материала показали вполне удовлетворительные защитные свойства, причём более эффективную защиту разрушенных стёкол обеспечивает силазан Полисил-01.

Проведённые исследования свидетельствуют, что для защиты деструктированного стекла от воздействия влаги наиболее эффективными оказались 10–15% растворы силазана марки Полисил-01 в уайт-спирите, а при начальных признаках коррозии – растворы полиорганосилоксана марки УС-1 в тех же концентрациях и в том же растворителе. Эти материалы предотвращают дальнейшее развитие коррозии, улучшая при этом декоративные свойства экспоната.

Порядок проведения операций. Для удобства сопоставления степени разрушения экспонатов и более чёткого представления о состоянии каждого из них, нами введено понятие четырёх стадий деструкции стекла:

1 – отдельные малозаметные очаги коррозии или «запотевание» стекла без изменения его внешнего вида;

2 – просматриваемые неглубокие и немногочисленные очаги коррозии;

3 – интенсивная коррозия, затрагивающая большую часть поверхности экспоната, или глубокая коррозия какого-то его фрагмента;

4 – глубокая коррозия всей поверхности экспоната с отслаиванием стекла.

Выбор консерванта. Перед началом консервации экспоната следует определить, какова степень его деструкции. Если она соответствует первой или второй стадии, для консервации обследуемого объекта рекомендуется использовать продукт марки УС-1. Если же коррозия достигла третьей или четвертой стадий, следует применить продукт марки Полисил-01. Указанные консерванты применяются в виде 5–7% растворов в уайт-спирите.

Приготовление растворов консервантов.

Полисил-01. Разбавить исходный продукт уайт-спиритом до рабочей концентрации. Дать раствору постоять с открытой пробкой примерно 30–40 мин. до полного удаления пузырей. Закрыть пробкой ёмкость с раствором. В случае выделения осадка дать раствору отстояться, и осадку – полностью выпасть на дно. Затем можно аккуратно использовать раствор, не затрагивая осадок.

УС-1. Разбавить исходный продукт уайт-спиритом до рабочей концентрации.

Промывка экспоната. Перед нанесением защитного покрытия экспонат промывается 50–60% этиловым спиртом с помощью мягких кистей. Просушивать экспонат можно фильтровальной бумагой или мягкой тканью.

Нанесение защитного состава. Защитный состав наносят на экспонат с помощью мягкой кисти равномерно по всей поверхности, не оставляя непрокрытых участков. В случае необходимости защиты внутренней поверхности сосуда состав разбавляют до 5% концентрации и наносят его наливом, осторожно поворачивая сосуд таким образом, чтобы консервант равномерно растёкся по его внутренним стенкам.

Сушка экспоната. Сушить экспонаты следует в максимально обеспыленном помещении. Если размер изделия позволяет, можно прикрыть его стеклянным колпаком, поставленным на какое-либо основание так, чтобы оставался зазор для выхода растворителя. Через сутки колпак нужно снять. Время сушки покрытия составляет 5–6 часов.

10.7. Композиции для восполнения утраченных фрагментов экспонатов из стекла

Для получения доделочных композиций для стекла сотрудниками ГосНИИР совместно со специалистами ГНИИХТЭОС был предложен кремнийорганический материал марки «Стык», который представляет собой двухкомпонентный компаунд с соотношением – смола : отвердитель – 10 : 1. При отверждении он образует стеклоподобный материал с показателем преломления $n^{20} = 1,428$, близким к показателю

преломления стекла. Материал характеризуется высокой адгезией к стеклу ($6,0 \pm 1,5$ МПа) и прочностью, достаточной для проведения механической обработки. С использованием компаунда «Стык» можно получать доделки, по внешнему виду и физическим свойствам практически не отличающиеся от авторского стекла. В случае необходимости компаунд можно совмещать с пигментами и наполнителями, которые равномерно распределяются в связующем. Наиболее подходящими наполнителями являются стеклянные микросферы, мраморный порошок, цинковые и титановые белила. При необходимости путём совмещения смолы с выбранным наполнителем можно получить отливки, декоративно соответствующие молочному стеклу или фарфору типа «бисквит». Компаунд заливается в форму и отверждается в две стадии: сначала смесь выдерживается 15 мин. при температуре 20°C , затем нагревается в течение трёх часов при температуре 160°C (или 1 час при температуре 200°C).

После отверждения фрагмент приклеивается к экспонату. Если возможен нагрев самого экспоната, можно заливать массу по месту трещины, утраты или скола.

Кроме композиции на основе компаунда «Стык», ГосНИИР совместно с ГНИИХТЭОС предложены силоксановые композиции ультрафиолетового отверждения марки СИЭЛ УФ. Источником УФ-излучения может быть УФ-лампа или солнечный свет. Этот материал был рекомендован для заделки мелких сколов, трещин и выбоин прозрачных экспонатов. Время отверждения под действием солнечного света – 2–4 часа, а УФ-лампой – 1 минута. После отверждения компаунды образуют материал, по степени прозрачности и фактуре полностью имитирующий стекло.

Новые материалы и технологии в практике реставрации музейных экспонатов за рубежом

Как уже упоминалось в предыдущих разделах, за рубежом существует несколько крупных фирм, обеспечивающих отрасль синтетическими материалами, разработанными специально для реставрационных целей. Крупнейшими поставщиками материалов и оборудования являются фирмы: *CPC* (США), *CTS* (Франция), *Hercules* (Германия), *Lascaux Restauro* (Швейцария), *Mameri* (Италия), *Talas* (США) и *Windsor* (Великобритания).

Эти фирмы предлагают десятки марок адгезивов для дублирования, десятки видов дисперсий и растворов синтетических смол для укрепления красочного слоя и склейки экспонатов из дерева, бумаги, ткани, кости, стекла, фарфора, керамики; различные типы покровных лаков; материалы для грунтов, мастиковок; пасты для имитации фактуры красочного слоя; растворители, наполнители, пигменты и др. Эти фирмы предлагают реставраторам также широкий ассортимент вспомогательных материалов – хлопчатобумажные, льняные и синтетические (из полиэфирных волокон и стекловолокна) холсты разной толщины, нетканые полиамидные материалы типа микалентной бумаги, различные виды плёнок, липкие ленты, бумагу с гидрофобным покрытием и др.

Ассортимент синтетических реставрационных материалов, применяющихся в зарубежной практике, в настоящее время в основном сформирован и включает следующие основные классы соединений:

- поливинилацетаты и сополимеры на их основе;
- полиспирты и полиамиды;
- полимеры и сополимеры на основе эфиров акриловой и метакриловой кислот;
- кремнийорганические олигомеры и полимеры;
- фторсодержащие олигомеры;
- эпоксидные смолы;
- полиуретаны и полиэферы.

11.1. Адгезивы

Анализ ассортимента зарубежных адгезивов показывает, что:

- подавляющее большинство составляют сополимеры на основе винилацетата и эфиров акриловой и метакриловой кислот;
- большая часть адгезивов выпускается в виде дисперсий и лишь небольшой процент составляют твёрдые полимеры, рабочие растворы из которых готовятся непосредственно в реставрационных мастерских; в отдельных случаях материал поступает в продажу в виде растворов;

- на основе соединений одного и того же химического состава разными фирмами выпускаются материалы под различными марками. Например, Plextol D360 – фирма *Rohm & Haas* (Германия), Lascaux Acrylic Adhesive 360 – фирма *Lascaux Restauro*.

Разработанный специально для реставрационных целей синтетический аналог воскосмоляной мастики Beva 371 в настоящее время производится в виде плёнки, адгезионные свойства которой реализуются при воздействии температуры и давления. Эта плёнка существенно упрощает процесс дублирования кромок холста картин. Кроме того, под маркой Beva производится материал в виде водной дисперсии и эмульсии в растворителях.

Что касается поливинилацетатных водных дисперсий, составляющих подавляющее количество адгезивов, выпускающихся различными фирмами, то в чистом виде в реставрационной практике они практически не применяются. Имеющийся в распоряжении реставраторов ассортимент поливинилацетатных клеёв представляет собой сополимеры винилацетата с этиленом или эфирами акриловой кислоты, что обуславливает повышение эластичности и влагостойкости клеевого шва. Изменение соотношения мономерных единиц в сополимере позволяет варьировать такие его свойства, как твёрдость, прочность, относительное и остаточное удлинение, температура стеклования и др. Именно этим обстоятельством объясняется различие в свойствах адгезивов, маркированных как поливинилацетаты.

Адгезивы для реставрации живописи

В зарубежной практике для дублирования картин на новую основу и укрепления красочного слоя используют два типа адгезивов – синтетические аналоги воскосмоляных мастик и загущенные акриловые дисперсии.

Американская фирма *Adam Chemical Company* разработала материал Beva 371, представляющий собой термопластичный обратимый композиционный материал на основе сополимера этилена с винилацетатом, содержащий парафин и синтетическую смолу, обеспечивающую липкость. После сплавления компонентов расплав растворяется в смеси бензина и толуола, так что в готовом виде материал представляет собой 40–50% раствор и имеет вазелиноподобную консистенцию. В случае необходимости вязкость материала можно уменьшить до требуемой величины путём разбавления чистым бензином или толуолом, или же их смесью.

Технология дублирования с помощью Beva 371 достаточно проста, но требует точного соблюдения температуры и толщины адгезионного шва. Дублирование производится на вакуумном столе, который обеспечивает поддержание температуры с точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$ при степени разряжения 25 мм рт. ст. Исходный продукт Beva 371 разбавляют до

20% концентрации, перед нанесением подогревают на водяной бане до прозрачного состояния, затем с помощью ролика или валика с губчатым покрытием наносят на дублировочную ткань в несколько слоев. Каждый последующий слой наносят через 6 часов после предыдущего, а перед склеиванием ткань с нанесёнными слоями выдерживают в течение 24 часов.

В случае дублирования холстов редкого плетения авторскую ткань перед нанесением Beva 371 рекомендуется обработать 20% раствором Paraloid B-72 в ксилоле. Температура, при которой достигаются максимальные значения адгезии, составляет 52°C. Для этого адгезива требуется точное соблюдение температурного режима, так как незначительное отклонение от заданной температуры может привести к существенному изменению прочности связи. Для раздублирования картины достаточно теплового воздействия – либо проглаживания утюжком, либо нагревания феном.

В настоящее время синтетический адгезив Beva 371 поставляется фирмой CPC не только в виде растворов высокой концентрации, но и в виде плёнки, с помощью которой очень удобно дублировать кромки картин. Кроме того, Beva 371 выпускается в виде водной дисперсии и в виде геля. Также разработан грунтовочный материал, связующим в котором служит Beva 371.

Другой аналог воскосмоляной мастики поставляется фирмой *Lascaux Restauro* и носит название **Adhesive Wax 443-95**. Он представляет собой сплав микрокристаллического воска и политерпеновой смолы.

В Художественном институте в Дрездене в начале 1980-х годов был разработан аналог Beva 371, под названием **Salie 83**, на основе тех же компонентов, но выпускавшийся промышленностью ГДР. Клей приготавливали смешением двух марок сополимера этилена с винилацетатом – Miraviten D37 и Miraviten D47 XA в соотношении 1 : 1 (эти марки отличаются соотношением мономеров), а в качестве смолы использовали смесь двух марок модифицированной канифоли – М-канифоль D80 и М-канифоль X100 в соотношении 1 : 1; парафин был выбран с $T_{пл}$ 56–58°C. Все три компонента, в соотношении 53% : 30% : 17%, последовательно расплавляли (сначала Miraviten, затем смолы и парафин), а затем расплавленную композицию разбавляли смесью бензина и толуола (2 : 1) до достижения 40% концентрации. Технология дублирования аналогична технологии работы с Beva 371: трёхкратное нанесение тонких слоев адгезива с интервалом в 20 мин. с последующим нагреванием при t 55–60°C. Для всех типов адгезивов охлаждение следует проводить под давлением груза (мешочек с песком или вакуумный стол).

В Государственной Третьяковской галерее А. П. Ковалев выполнил дублирование театральных декораций, написанных М. Шагалом на тонком полотне, применив разбавленные растворы Beva 371, которые наносились с помощью пульверизатора.

В зарубежной практике для быстрого и надёжного укрепления ветхих кромок картин широко используется плёнка Beva 371, которую помещают между авторской и дублировочной кромкой, а затем проглаживают утюжком.

Второй тип адгезивов, применяющихся за рубежом для дублирования картин на новую основу, представляет собой водные полимерные акриловые дисперсии на основе бутиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот: **Plextol D360**, **Plextol D360 HV**, **Plextol P550**, **Plextol B500**; **Primal AC33**, **Primal AC61**, **Primal B60A**, **Primal E330S**.

Plextol D360 HV (фирма-изготовитель *Rohm & Haas*) – водная дисперсия на основе сополимера бутилакрилата и метилметакрилата, загущённая полиметакриловой кислотой. Разбавляется водой до требуемой концентрации, после высыхания образует влагостойкую плёнку, которая характеризуется высокой эластичностью. Кроме использования для дублирования картин на новую основу, этот материал рекомендуется в качестве адгезива для склеивания бумаги, тканей, холста с картоном, деревом, штукатуркой и цементом (отечественные аналоги: АК-202, АК-211 и АК-253).

Lascaux Acrylic Adhesive 498 HV и **Lascaux Acrylic Adhesive 20X** (фирма-изготовитель *Lascaux Restauro*) – водные полимерные дисперсии на основе бутилакрилата; размер частиц – 0,1–0,2 мкм; **20X** – загущённая ксилолом (20%); **498 HV** характеризуется высокой липкостью. Обе дисперсии рекомендуются для склеивания бумаги, картона, дерева, наклеивания холста на картон, дерево, штукатурку и цемент. Быстро сохнут и обладают хорошей исходной липкостью.

Plextol B500 (фирма-изготовитель *Rohm & Haas*) – водная дисперсия на основе сополимера бутилакрилата и метилметакрилата с акриловой кислотой, последняя является внутренним пластификатором. Молекулярная масса 100 000, размер частиц – 10^{-4} см, количество макромолекул в частице – 10^7 . Этот адгезив рекомендуется для дублирования холстов, для укладки жёсткого кракелюра и вздутий красочного слоя.

В США адгезив, изготавливаемый фирмой *Rohm & Haas*, продаётся под маркой **Rohamere B500**. Этот материал является аналогом дисперсии **Lascaux 360 HV**, но выпускается без загустителя.

Plextol D360 и **Plextol D498** (фирма-изготовитель *Rohm & Haas*) – водные дисперсии на основе н-бутилакрилата и метилметакрилата. Разбавляются водой. Рекомендуются для дублирования картин на новую основу.

Primal AC643 (фирма-изготовитель *Rohm & Haas*) – водная дисперсия сополимера этилакрилата с метилакрилатом. Продаётся также под названием **Rhoplex AC643**.

Lascaux Hydro – Primer 750 (фирма-изготовитель *Lascaux Restauro*) – водная акриловая дисперсия (30%) с размером частиц 0,06 мкм, без растворителя и пластификатора, pH 8–9. Разбавляется водой.

Характеризуется высокой проникающей способностью, образует полупрозрачные плёнки. Рекомендуются для укрепления красочного слоя настенной живописи и живописи на холсте, а также для укрепления разрушенных грунтов. Смешивается с такими растворителями как спирты, целлозольвы и др.

Для укрепления красочных слоёв масляной живописи на масляных грунтах предлагаются акриловые полимеры в растворах: **Paraloid B-72**, **Plexisol P550**.

Следует отметить, что за рубежом, например, во Франции, клеи для реставрационных целей имеют маркировку **Musée**. Такая маркировка есть у ПВА клея **Flexiplé**, имеющего нейтральные значения pH и образующего, в отличие от отечественных клеев, эластичную плёнку.

11.2. Консолиданты

В качестве консолидантов повсеместно используются кремнийорганические материалы класса олигосилоксанов или тетраэтилсиликатов. Эти материалы выпускаются в виде концентрированных (80%) либо разбавленных (от 6 до 30%) растворов; некоторые содержат отвердитель, вступающий во взаимодействие с кремнийорганической составляющей в процессе испарения растворителя.

Следует обратить внимание на материал **BS96**, выпускаемый в виде водной эмульсии.

Безусловным монополистом в производстве кремнийорганических материалов является немецкая фирма **Wacker**. Она производит широко применяющиеся в отечественной и зарубежной практике консолиданты для укрепления объектов из пористых материалов, например, для укрепления камня, штукатурок, дерева и др. Как правило, эти материалы обладают гидрофобизирующими свойствами.

Для укрепления пористых и сильно деструктированных объектов (камня, кирпича, штукатурки, дерева) за рубежом широко применяются кремнийорганические продукты классов силанов и силоксанов, выпускающиеся различными зарубежными фирмами. Например, на основе тетраэтоксисилана марки **Steinfestiger H** и **OH** фирмы **Wacker**, этилсиликаты марок: **Estel 1000**, **Estel 1100**, **Bioestel**, **Product RC 70-80-90**. В ассортименте зарубежных реставраторов имеются водные кремнийорганические дисперсии марок: **BS 40**, **BS 43**, **BS 46**; **BSR 50**.

В Каталоге французской оптовой фирмы **CTS**, продающей реставрационные материалы, приводятся такие марки консолидантов, как **Acrysil 201/O.N.** и **Diluant AC 204** (на основе комбинации акрилатов и силоксанов).

Итальянские исследователи предложили для защиты камня от влаги новый класс фторированных акриловых полимеров. Они обеспечивают

эффективную защиту от влаги, воздействия УФ-лучей и агрессивных загрязнителей воздуха в промышленных городах, но, в отличие от кремнийорганических материалов, эти полимеры частично обратимы.

Для укрепления пористых и порошащих объектов применяют диизоцианаты.

11.3. Защитные покрытия

В качестве замены природных смол – мастикса и даммары, использующихся для приготовления лаков, зарубежные исследователи рекомендуют применять низкомолекулярные синтетические смолы класса циклогексанонов (**Resin K, Resin N**), полибутилметакриловые полимеры (**Elvacite 2044, Elvacite 2045** – фирма *Du Pont*, Франция; **Acryloid B-67** – фирма *Rohm & Haas*; **Lascaux Varnish 575, Lascaux Acrylic Resin P-550-40TB (mat., glass)** – фирма *Lascaux Restauro*), а также гидрогенизированные углеводородные смолы (**Arcon P90** – фирма *Arakawa*; **Regalrez 1094** – фирма *CPC*).

11.4. Новые технологии

В последнее время за рубежом наблюдается тенденция не столько к расширению ассортимента реставрационных материалов (в рамках существующего ассортимента можно решить практически любые реставрационные задачи), сколько к усовершенствованию методов и внедрению новых сложных технологий.

В качестве примера можно привести уникальную технологию напыления в вакууме на руинированные объекты плёнки параксилена, которая образуется в результате полимеризации димера из газовой фазы, что позволяет сформировать тончайшую полимерную плёнку, названную “*Parylene*” и имеющую толщину от 0,25 до 20 мкм. Эта технология была успешно опробована при реставрации таких хрупких объектов, как ископаемые растения и насекомые, археологическая кость, изделия из шёлка, повреждённые при пожаре книги, и в других случаях, когда имеющиеся в распоряжении реставраторов материалы и методы оказываются неэффективными.

В Чехии аналогичная методика использовалась для укрепления разрушенных археологических материалов (под маркой «Полифан»). В Петербурге эта методика также была опробована при реставрации пострадавшей при пожаре бумаги.

В заключение следует сказать, что расширение ассортимента реставрационных материалов не является самоцелью, а диктуется конкретными реставрационными задачами, которые сегодня невозможно решить с ис-

пользованием существующих адгезивов, консолидантов и покровных материалов. И поскольку такие задачи существуют и будут появляться в дальнейшем, ассортимент неизбежно будет пополняться новыми современными синтетическими материалами, которые смогут обеспечить решение реставрационных проблем на новом, качественно более высоком уровне.

Приложение

Адгезивы и консолиданты зарубежного производства

1. Адгезивы класса акрилатов

Материалы класса акрилатов, выпускающиеся *в виде твёрдых порошков или гранул*, растворы из которых готовятся в мастерской непосредственно реставратором:

Elvacite 2044, Elvacite 2045 (фирма-изготовитель *Du Pont*) – н-бутилметакрилат, термопластичный высокомолекулярный полимер. Растворяется в уайт-спирите, ксилоле, льняном масле, терпентине. Применяется в виде растворов в качестве лака. После испарения растворителя формирует эластичные пленки;

Paraloid B-44, Paraloid B-66, Paraloid B-82 (фирма-изготовитель *Rohm & Haas*). Применяется в виде растворов в спиртах;

Paraloid B-67 – полиизобутилметакрилат. Применяется в виде раствора в ароматических и алифатических растворителях, в частности, в ксилоле и толуоле, а также в уайт-спирите. Его растворимость выше, чем материала Paraloid B-72, однако он образует плёнки более высокой твёрдости. Совместим со смолами и масляно-смоляными лаками. Часто используется в качестве модификатора для масляных красок с целью повышения скорости высыхания красочного слоя, его твёрдости и снижения выцветания красок. Также рекомендуется в качестве лака или добавки в покровные материалы, ускоряющей высыхание и повышающей твёрдость пленки. Характеризуется устойчивостью к старению, высоким температурам; химически инертен; практически не взаимодействует с пигментами;

Paraloid B-72 (Acryloid B-72) – сополимер метилметакрилата с этилакрилатом. Образует эластичные плёнки. Растворяется в ароматических растворителях – толуоле, ксилоле и спиртах; не желтеет, термопластичен. Широко применяется в виде спиртовых и толуольных растворов в реставрации станковой и настенной живописи, предметов прикладного искусства (для укрепления красочного слоя, склейки фрагментов, в качестве декоративных и защитных покрытий). Раствор в толуоле рекомендуется также для фиксации водорастворимых чернил при реставрации документов на бумаге, чтобы предотвратить их размывание в процессе водной очистки. Кроме того, может использоваться в качестве связующего пигментов при тонировках;

Paraloid F10 – акриловый сополимер с температурой стеклования 20°C;
Paraloid B99 – неизвестного состава.

Материалы, поступающие в продажу *в виде растворов полимеров*:

Plexigum N80 – раствор полиизобутилметакрилата в бензине;

Plexisol P500 – раствор поли-н-бутилметакрилата;

Solacryl BMX – раствор сополимера метилметакрилата с бутилметакрилатом в ксилоле; производится в Польше;

Solacryl BT-55 – то же, в толуоле.

Материалы, поступающие в продажу *в виде водных дисперсий*:

Texacryl 13-002 – дисперсия сополимера акрилата и метилакрилата, pH 9–9,5, температура стеклования – $16 \pm 3^\circ\text{C}$;

Plextol B500 – дисперсия полибутилметакрилата, загущённая ксилолом (20%), фирма-изготовитель *Rohm & Haas*;

Plextol D360 – дисперсия сополимера метилметакрилата с бутилакрилатом. **Plextol D360 HV** – то же, загущённая;

Primal AC33 – сополимер этилакрилата с метилметакрилатом; водная дисперсия; производится в США;

Rhoplex N-580, AC33, MC76, 1970 – высокомолекулярная акриловая водная дисперсия, pH 7,7; обеспечивает повышенную адгезию к бумаге, текстилю, а также к другим твёрдым поверхностям; производится фирмой *Robin and Hass, Ltd*;

Lascaux Acrylic Adhesive 498 – дисперсия на основе полибутилметакрилата; применяется для реставрации станковой и настенной живописи; производится фирмой *Lascaux Restauro*;

Lascaux Acrylic Adhesive 498 HV – дисперсия на основе полибутилметакрилата, загущённая 20% толуола, высоковязкая, pH 8–9, температура стеклования – 60°C. Плёнки имеют повышенную прочность и относительное удлинение 400%. Применяется для склейки холста с картоном, деревом, штукатуркой, цементом, стеклом, для укладки жёсткого кракелюра красочного слоя и вздутий; рекомендуется также для сухого и мокрого дублирования на различные подложки;

Lascaux Acrylic Adhesive 498-20X – адгезив того же состава, загущённый ксилолом (20%). Рекомендуется для дублирования на различные подложки, для реставрации текстиля;

Lascaux Acrylic Adhesive 360 – дисперсия на основе сополимера бутилметакрилата с бутилакрилатом, высоковязкая, pH 8–9, температура стеклования – 60°C, относительное удлинение плёнки 400%. Плёнки имеют повышенную прочность. Применяется для реставрации станковой и настенной живописи; рекомендуется также для дублирования на различные подложки;

Lascaux Acrylic Adhesive 360 HV – дисперсия на основе сополимера бутилметакрилата с бутилакрилатом, загущённая бутиловым

эфиром акриловой кислоты, pH 8–9, температура стеклования – 28°C. Формирует плёнки высокой эластичности с остаточной липкостью. Особенно успешно применяется для дублирования картин на новый холст и дублирования кромок.

Дисперсионные клеи разбавляются до рабочих концентраций водой. Плёнки, сформированные после испарения дисперсионной среды, характеризуются повышенной светостойкостью, долговечностью, высокой адгезией к пористым и непористым подложкам, таким, как: холст, бумага, ткани, дерево, пластик, стекло, металл, цемент. Растворяются в ароматических растворителях и в ацетоне. Дисперсии, как правило, содержат биоцидные добавки, pH 8–9. Рекомендуются для дублирования, склейки фрагментов и в качестве защитных покрытий.

2. Поливиниловые сополимеры

DMC2 – водная дисперсия на основе сополимера поливинилацетата и дибутилмалеината, pH 4–5, температура стеклования – 10°C;

Polyvinilacetate PVA (K40–K60) – поливинилацетат;

Colle Blanche Flexiple – водная дисперсия на основе поливинилацетата, модифицированная. Применяется для всех видов музейной реставрации. Производится во Франции;

Evacon-R™ – водная дисперсия на основе сополимера этилена с винилацетатом. Применяется для реставрации документов на бумажной основе;

Vinamul 3252 – адгезив, дисперсия на основе сополимера винилацетата с этиленом, pH 4–5, t 30°C. Производится фирмой *Vinamul Ltd* (Великобритания);

Vinamul 3254 – адгезив, дисперсия на основе сополимера винилацетата с этиленом, pH 4–5, t 0°C;

Vinavil (59-Bleu NPC) – дисперсия на основе сополимера винилацетата с этиленом;

Vinnapas (CEF 10 – SAF 54), Vinnapas EP 1 – дисперсия на основе сополимера винилацетата с этиленом, pH 4, температура стеклования – 30°C. Применяется для реставрации текстиля. Производится фирмой *Wacker*.

3. Поливинилбутирالی

Butvar – твёрдый полимер, поливинилбутираль; применяется для реставрации стекла, керамики, фарфора; производится фирмой *Showngan* (Великобритания).

Chlovinal B – твёрдый полимер, поливинилбутираль; применяется для реставрации стекла, керамики, фарфора; производится фирмой *Rhone Poulen* (Франция).

Plioform – твёрдый полимер, поливинилбутираль; применяется для реставрации стекла, керамики, фарфора; производится фирмой *Wacker*.

Mowital B60NH – твёрдый полимер, поливинилбутираль.

4. Поливиниловый спирт

Alcool polyvinilique – твёрдый полимер, поливиниловый спирт; применяется для реставрации бумаги, живописи, текстиля; производится во Франции;

PVA – поливиниловый спирт, твёрдый порошок;

Moviol 30-90 – поливиниловый спирт;

Moviol N-70-98 – поливиниловый спирт.

5. Адгезивы марки Beva

Beva 371 – синтетический аналог воскосмоляных композиций, на основе сополимера винилацетата с этиленом, смола «Keton Resin K» и синтетический парафин. Выпускается в виде 40% раствора в смеси растворителей (толуола и бензина 100–130°C). Применяется для реставрации всех видов живописи при выполнении операций дублирования на новое основание, а также для реставрации предметов прикладного искусства;

Beva 371 FILM. Выпускается в виде прозрачной плёнки для дублирования кромок картин, для реставрации текстиля и бумаги.

Beva D-8 DISPERSION – водная дисперсия на основе сополимера винилацетата с этиленом, эмульгированная летучими соединениями, испаряющимися в процессе сушки. Рекомендуются для реставрации текстиля и дублирования кромок;

Beva гель – водная дисперсия смеси акриловой смолы и Beva. Применяется в чистом виде или разбавленный водой. Создает прочную связь с холстом при дублировании. Обладает первоначальной липкостью. В случае необходимости Beva гель может быть удалён с помощью воды, толуола, ксилола, изопропилового спирта или этанола.

6. Эпоксидные смолы (производятся во Франции)

Adhesifepoxy 5mn Transp. – эпоксидная смола; применяется для склейки экспонатов из камня, дерева, металла;

Araldite (AW106-AY103-BY158-LY554-SV427-2020) – эпоксидная смола; применяется для склейки экспонатов из камня, дерева, металла;

Araldite colorante – окрашенный (белый, синий, жёлтый, чёрный, красный, зелёный) – эпоксидная смола; применяется для склейки экспонатов из камня, дерева, металла;

Epo 121 – эпоксидная смола; применяется для коллажей;

Epo 127 – эпоксидная смола; применяется для дерева;

Epo 150 – эпоксидная смола; применяется для инъекций.

7. Полиэфирные смолы (производятся во Франции)

Ara metal – твёрдый полимер, полиэфирная смола; применяется для склейки экспонатов из камня, дерева, металла;

Resine polyester si 119 – твёрдый полимер, полиэфирная смола; применяется для склейки экспонатов из камня, дерева, металла;

Sintobois (Clair-Clair/Fonce-Fonce) – раствор цианакрилата; применяется для склеивания деревянных фрагментов»

Sintolit paille (Liquid-solide) (жидкий и твёрдый) – полиэфирная непрозрачная смола.

Sintolit transparent (Liquid-solide) (жидкий и твёрдый) – полиэфирная прозрачная смола.

8. Кремнийорганические полимеры (производятся фирмой *Wacker*, Германия)

BS 96– полисилоксановая водная эмульсия; 50% вес; применяется для укрепления пористых материалов;

Wacker 090L – раствор полисилоксанового олигомера в смеси растворителей: сольвент – диметилацетамид (ДАА), 80% конц., содержание отвердителя – 67%; применяется для укрепления пористых материалов;

Wacker 090S – раствор силоксанового олигомера в бензине, содержание силоксана – 6,7%, отвердителя – 5,6%;

Wacker 190F – 100% полисилоксановая смола;

Wacker 290L – раствор, отвердитель; олигосилоксан, конц. в смеси растворителей сольвент–ДАА – 80%;

Wacker 290S – раствор олигосилоксана в бензине, содержание олигосилоксана – 6,7%, отвердителя – 5%;

Wacker 290A – раствор олигосилоксана в этаноле, содержание олигосилоксана – 8%, отвердителя – 6,2%;

Steinfestiger OH – раствор тетраэтоксисилана в кетонах – 75%, отвердитель – 34%, негидрофобный; применяется для укрепления пористых материалов;

Steinfestiger H – раствор смеси тетраэтоксисилана с силоксаном в кетонах – 75%, отвердитель – 25%, гидрофобизирующий; применяется для укрепления пористых материалов.

* * *

1. За рубежом наиболее часто применяющимися в практике реставрации синтетическими материалами являются адгезивы на основе полибутилметакрилата и поливинилацетата и сополимеры на их основе. Широко применяются сополимерные водные дисперсии на основе бутилакрилата.

2. Специально для реставрационных целей разработаны синтетические аналоги воскосмоляной мастики на основе сополимера винилацетата и этилена.

3. Взамен природных смол предложены синтетические смолы.

4. В качестве консолидантов применяются кремнийорганические материалы.

Материалы для реставрации экспонатов из дерева

Дерево является одним из самых распространённых материалов, который с древних времён повсеместно используется для изготовления бытовых и художественных изделий. Перечень этих предметов очень велик:

- деревянная скульптура (в том числе полихромная);
- основа живописи (в частности, икон);
- рамы для картин;
- резные декоративные изделия;
- золочёная резьба иконостасов и интерьеров церковных и светских зданий;

• археологическая древесина, извлекаемая из раскопов и водных глубин;

• многочисленные бытовые изделия – кареты, мебель, посуда, ларцы и др.

В зависимости от назначения предмета и места его изготовления, использовали разные породы деревьев. В странах Востока, в Древней Греции и Риме для изготовления деревянной скульптуры применяли кипарис, кедр, дуб, тис, клён, самшит и др.; в Древнем Египте – эбеновое дерево, сикомору, кедр, кипарис, самшит; в Европе – дуб, сосну, липу, бук, пихту, ель. В европейской части России для деревянной резьбы использовали сосну и липу, в Сибири – лиственницу, для мелкой работы – ольху и березу. Практически этот список включает подавляющее большинство существующих пород деревьев.

Древесина – природный органический материал, который подвержен разрушению под влиянием разных факторов. Выбор материалов и технологий для реставрации экспонатов из дерева требует от специалиста не только объективной оценки состояния памятника, но также знаний специфических особенностей древесины, связанных с её строением, химическим составом, свойствами, влиянием различных факторов на эти свойства и т. д.

12.1. Строение, химический состав и свойства древесины¹

Все древесные породы делятся на две основные группы: лиственные и хвойные.

12.1.1. Строение древесины

На поперечном разрезе ствола дерева чётко выражены зоны:

¹ См.: Боровиков А. М., Углев Б. Н. Справочник по древесине / Под ред. Б. Н. Углева. М., М., 1989 (далее: Боровиков, Углев); Преображенская Г. А., Ивлев Ю. П. Консервация деревянной пластики. СПб., 2011; Справочное руководство по древесине / Пер. с англ. [Отв. ред. С. М. Горшин]. М., 1979.

- кора (пробковый и лубяной слои) с микроскопическим камбиальным слоем;
- древесина, которая в большинстве пород чётко разделяется на заболонную и ядровую;
- сердцевина.

Прирост древесины и коры в толщину происходит за счёт деления и роста живых клеток слоя, который находится между корой и древесиной и называется камбием. У многих пород древесина, образовавшаяся в начале и конце вегетационного периода, заметно различается по цвету и строению. Различие между ранней и поздней древесиной создаёт отчётливо видимые годичные слои, по которым может быть определён возраст дерева. Годичный слой состоит из внутреннего слоя (ранней древесины) и внешнего слоя (поздней древесины). Если годичные слои резко выражены (как у большинства хвойных и кольцесосудистых лиственных пород, например, ясеня, дуба), то по физическим свойствам ранняя древесина значительно отличается от поздней: она легче, мягче и слабее, усыхает меньше в поперечном и больше в продольном направлении по отношению к её волокнам.

По содержанию поздней древесины судят о её прочности в целом. Этот метод оценки прочности приемлем, например, для сосны, ясеня, дуба и др. Свойства древесины характеризует также ширина годовых слоев. Хвойные породы с узкими годовыми слоями отличаются большей прочностью и смолистостью, например, сосна с узкими годовыми кольцами более ценна, чем с широкими. У лиственных древесных пород, наоборот, чем шире годовые слои, тем плотнее, твёрже и прочнее древесина. Это характерно для дуба, каштана, ясеня, вяза и т. д. У берёзы, бука, граба, клёна, липы, ольхи, осины древесина не имеет ярко выраженных годовых слоёв, и ширина не влияет на качество древесины.

Новые клетки древесины откладываются с внутренней, а клетки коры – с внешней стороны камбиальной зоны. Кора состоит из наружного слоя – пробкового и внутреннего слоя – луба (лыка), имеющего сетчатое строение и отличающегося особенной вязкостью и гибкостью. Лыком называется луб только молодых деревьев, преимущественно липовых и ильмовых пород. По мере увеличения диаметра ствола, наружные слои коры растягиваются, и на ней появляются трещины с рисунком, обычно характерным для данной породы дерева.

Заболонная древесина прилегает к камбию и содержит некоторое количество живых клеток. Зона заболони имеет различную ширину и число годичных слоев и зависит от породы дерева, его возраста и условий роста. Обычно ширина этой зоны – 40–50 мм. У клена, ясеня, многих видов сосны ширина заболони может достигать 75–150 мм и более. Как правило, у быстрорастущих пород заболонь более широкая. Многие деревья, в основном, состоят из заболонной древесины. Сокодвижение в дереве происходит по заболони. Древесина заболони

большинства пород более рыхлая, она мягче и пластичнее древесины ядра. Непропитанная заболонная древесина обычно быстро загнивает на открытом воздухе.

Ядровая древесина состоит из неактивных клеток, полости которых могут содержать отложения веществ, придающих древесине более тёмный цвет. Однако существуют породы деревьев, у которых ядровая древесина незначительно отличается по цвету (виды ели и пихты, липа, каштан и некоторые другие). Вещества, содержащиеся в клетках ядровой древесины, увеличивают срок службы деревянных изделий.

У ряда пород, например, у ясеня и некоторых видов дуба, сосуды в той или иной степени закупориваются выростами (тиллами). Ядровая древесина такой породы, как дуб белый, пригодна для изготовления тары для жидкостей.

Ядровая древесина имеет более высокое содержание экстрактивных веществ, чем заболонная, и вследствие этого – более высокую плотность. У большинства пород это различие очень незначительно. Плотность и прочность древесины зависят в большей степени от условий произрастания дерева в период образования древесины, чем от изменений, связанных с переходом заболонной древесины в ядровую.

Сердцевина имеет рыхлое строение, непрочна и подвержена быстрому загниванию. У хвойных пород диаметр сердцевины 3–4 см, у лиственных – несколько больше.

Клетки являются структурными элементами древесины. Они разнообразны по размерам и форме и тесно срастаются между собой. Большинство клеток значительно удлинены и заострены на концах; среди них различают волокна и трахеиды. Длина древесных волокон сильно колеблется как у одного и того же дерева, так и у деревьев различных пород. Длина древесных волокон лиственных пород в среднем 1 мм, длина трахеид хвойных пород 3–8 мм.

В стенках клеток остаются неутолщённые места – поры. В двух соседних клетках поры расположены одна против другой, образуя отверстие, затянутое мембраной. Через поры проходит влага и растворы питательных веществ. Полости клеток сухой древесины могут быть пустыми или частично заполненными камедями, смолами и тиллами. Кроме внутриклеточных пространств, в тканях древесины имеются межклеточные пространства.

Совокупность клеток одинакового строения, выполняющих одни и те же функции, образует *ткани*:

- запасающие (для хранения и накопления питательных веществ);
- проводящие, или сосудистые (соединяясь друг с другом, клетки образуют сосуды; длина сосудов около 1 м, у некоторых пород, например, у дуба сосуды достигают 2–3 м в длину);
- опорные, или механические (чем больше этой ткани, тем древесина прочнее, плотнее, твёрже и устойчивее к загниванию);

- покровные (камбий и пробка коры);
- ассимиляционные (для усвоения углерода).

В отличие от древесины лиственных пород, хвойная древесина не имеет сосудов и механической ткани и состоит из однообразных, расположенных радиальными рядами, замкнутых клеток, которые называются трахеидами. Они занимают почти весь объём хвойной древесины. Один годовой слой имеет ранние и поздние трахеиды. Ранние (тонкостенные) заменяют собой сосуды, сокодвижение происходит через поры в стенках трахеид. Поздние (толстостенные) заменяют волокна механической ткани.

По рассредоточению сосудов вдоль ствола древесные породы разделяются на кольцесосудистые (крупные сосуды расположены кольцевыми рядами в ранней части годового слоя; например, дуб, ясень) и рассеяннососудистые (мелкие сосуды равномерно распределены по ширине годового слоя). Все кольцесосудистые древесные породы относятся к твёрдым породам, рассеяннососудистые могут быть как твёрдыми, так и мягкими.

Как у хвойных, так и у лиственных пород имеются паренхимные клетки, расположенные горизонтально, в направлении от сердцевины к коре – сердцевидные лучи. Размеры лучей сильно отличаются у разных древесных пород. У дуба и платана сердцевидные лучи резко выделяются и создают красивую текстуру. Древесина легко раскалывается по направлению сердцевидных лучей.

12.1.2. Химический состав древесины

Сухая древесина состоит в основном из веществ, которые по их количественному содержанию можно расположить в следующем порядке: целлюлоза, лигнин, гемицеллюлоза, экстрактивные вещества и золообразующие минеральные вещества.

Целлюлоза. Основной компонент древесины по массе составляет почти 50% древесинного вещества. Это высокомолекулярный линейный полимер (полисахарид), при химическом разложении которого образуется простой сахар – глюкоза. Целлюлоза не растворяется в воде и органических растворителях, но растворяется в водных растворах комплексных солей некоторых поливалентных металлов (например, меди, кобальта, кадмия) с NH_3 или аминами. Под действием кислот целлюлоза легко гидролизуется (конечный продукт – D-глюкоза). Ферментативный гидролиз приводит к образованию целлобиозы. Во время роста дерева линейные молекулы целлюлозы собираются в высокомолекулярные нити, называемые фибриллами, которые, в свою очередь, организованы в более крупные структурные элементы, составляющие клеточные стенки. Тесная физическая и, вероятно, химическая связь целлюлозы с лигнином и гемицеллюлозами обеспечивает древесине её полезные физические свойства. Древесные волокна, из которых удален лигнин, представляют собой полуфабрикат при производстве бумаги. Потеря древесными волокнами лигнина приводит к их разупрочнению.

Лигнин. В древесине хвойных пород занимает 23–33%, а лиственных – 16–25%. Лигнин – природный полимер – продукт, скрепляющий целлюлозные волокна, формируется, главным образом, в межклеточном пространстве. Совместно с гемицеллюлозой определяет прочностные свойства древесины. Лигнин не является индивидуальным химическим соединением со строго определенными свойствами, составом и строением. Лигнины различного происхождения (в зависимости от породы дерева, возраста и условий произрастания) заметно отличаются друг от друга. Лигнины имеют макромолекулярную химическую структуру, построенную, главным образом, из остатков замещённых фенолоспиртов, которые соединены углерод-углеродными и (или) простыми эфирными связями. Структура сложная и полностью не изучена. Природный лигнин, не выделенный из растительной ткани, растворяется в водных растворах щелочей очень медленно и только при нагревании, не растворяется в органических растворителях. Однако природный лигнин приобретает способность частично растворяться в органических растворителях после интенсивного размола древесной муки на шаровой вибрационной мельнице, при этом он вступает в химическое взаимодействие с растворителями, претерпевая различные химические изменения. Лигнин способен к многочисленным химическим превращениям благодаря наличию большого числа активных функциональных групп: $-OCH_3$, $CO-$, бензилспиртовые OH -группы, фенольные OH -группы, OH -группы, связанные в форме простых эфиров, двойные связи в альдегидных группах и т. д. Являясь в основе фенолом, лигнин легко нитруется даже слабым (3–8%) раствором азотной кислоты (нитролигнин), легко хлорируется (хлорлигнин), при этом одновременно происходит окисление лигнина. Каталитическое гидрирование лигнина приводит к получению мономерных продуктов. В зависимости от условий реакции и типа катализатора, получаются смеси различных соединений ароматического или гидроароматического рядов (производные циклогексана, бензола, гидрированные полимеры, фенолы).

Лигнин легко окисляется. В зависимости от условий окисления (t°) и типов окислителей образуются ароматические альдегиды или ароматические кислоты. Окисление лигнина – один из способов получения анилина.

Гемицеллюлозы. По природе близки к целлюлозе и представляют собой полимерные соединения (полисахариды), макромолекулы которых построены из простых молекул сахара: пентозанов (ксилозы, арабинозы) или гексозанов (манозы, галактозы, фруктозы). При гидролизе производят несколько разновидностей сахара (ксилоза, арабиноза, миноза и др.); относительное содержание этих сахаров заметно колеблется у различных пород. Лиственные породы содержат в среднем 20–30% гемицеллюлоз с ксилозой в качестве основного сахара, хвойные

породы содержат в среднем от 15 до 20% гемицеллюлозы, в основном, манозы. Гемицеллюлозы играют важную роль в сцеплении волокон. Большинство гемицеллюлоз растворяется в щелочах и легче, чем целлюлоза, гидролизуется разбавленными кислотами.

Экстрактивные вещества. Определяют цвет, запах, вкус, биостойкость, прочность, плотность, гигроскопичность и огнестойкость древесины. Они включают таниды и другие полифенолы, красящие вещества, эфирные масла, жиры, смолы, воск, камеди, крахмал и простые метаболические промежуточные вещества. В различных породах количество экстрактивных веществ может колебаться приблизительно от 5 до 30%. Их можно извлечь из древесины с помощью экстракции такими растворителями, как вода, спирт, ацетон, бензин и др.

Золообразующие минеральные вещества. Составляют 0,1–3% древесинного вещества. В состав золы обычно входят соединения кальция, калия, магния, кремния и фосфора. Зола часто сохраняет микроструктурный рисунок древесины вследствие неравномерного распределения в ней этих неорганических веществ.

12.1.3. Свойства древесины

Жизнедеятельность растущего дерева обусловлена наличием в древесине значительного количества воды. Вода, содержащаяся в клеточных стенках, называется *связанной*, или *гигроскопической*, а заполняющая полости клеток и межклеточные пространства – *свободной*, или *капиллярной*. При удалении связанной воды, которая удерживается за счёт физико-химических связей, существенно изменяется большинство свойств древесины (плотность, усушка, прочность и др.). Свободная вода, удерживаемая за счёт сил капиллярного взаимодействия, удаляется значительно легче и практически не оказывает влияния на свойства древесины. Принято называть древесину влажной, если она содержит только связанную воду, или сырой, если она содержит, кроме связанной, и свободную воду.

Влажность древесины определяется как отношение массы содержащейся в ней влаги к массе абсолютно сухой древесины, выраженное в процентах. Содержание связанной (гигроскопической) влаги в древесине характеризуется *пределом насыщения клеточных стенок*. $W_{п.н.}$ – максимальная влажность клеточных стенок растущего дерева, или достигаемая при увлажнении древесины в воде. $W_{п.н.}$ зависит от плотности древесины: чем больше плотность древесины, тем меньше площадь поверхности клеточных стенок, в углублениях которых удерживается микрокапиллярная (гигроскопическая) вода и, следовательно, меньше $W_{п.н.}$. Прямое экспериментальное определение $W_{п.н.}$ затруднено из-за неизбежного присутствия свободной воды в полостях клеток и межклеточных пространствах при полном насыщении клеточных стенок. Пределом насыщения клеточных стенок древесины принято считать

предельное значение влажности, ниже которого начинают изменяться её физические и механические свойства. В расчётах для здоровой древесины обычно принимают $W_{п.н.} = 30\%$. Однако для отдельных пород (особенно древесины с малой плотностью) отклонения от этой величины могут достигать нескольких процентов (10–15% влажности).

Древесина способна поглощать водяные пары (влагу) из окружающего воздуха, т. е. обладает *гигроскопичностью* (влагопоглощением), при этом изменяется её объём. Эта способность в большей мере выражена у гемицеллюлоз, слабее – у целлюлозы и ещё меньше – у лигнина. Влажность древесины ниже предела насыщения клеточных стенок зависит от относительной влажности и температуры окружающего воздуха. Каждому сочетанию температуры и относительной влажности воздуха соответствует вполне определённая, т. н. устойчивая *равновесная влажность древесины* (W_p). Равновесную влажность древесины, практически одинаковую для всех пород, определяют по диаграммам и таблицам.

Максимальная влажность клеточных стенок древесины, которая достигается в результате сорбции влаги из воздуха, характеризуется пределом гигроскопичности ($W_{п.г.}$). Такое влажностное состояние древесины характеризуется отсутствием воды в полостях клеток и соответствует равновесной влажности древесины при относительной влажности воздуха немного меньше единицы.

При наличии в древесине других, кроме древесинного вещества, сорбентов предел гигроскопичности клеточных стенок больше $W_{п.н.}$. Разница между пределами особенно велика после пропитки древесины водорастворимыми антисептиками. Так, например, при обработке здоровой древесины растворами пентахлорфенолята натрия предел гигроскопичности древесины увеличивается на 10% и более, по сравнению с $W_{п.н.}$ данной непропитанной древесины. Таким образом, реальное изменение физических и прочностных свойств древесины будет наблюдаться не в пределах влажности 30% и ниже (при $W_{п.н.} = 30\%$), а при влажности древесины на десять и более процентов выше $W_{п.н.}$. Например, прочность влажной будет меньше, а разбухание и усушка будет больше у обработанной антисептиком древесины, по сравнению с необработанной. Знание величины $W_{п.н.}$ особенно важно при консервации мокрой археологической древесины. В археологической древесине, пролежавшей в культурном слое или в воде в течение столетий, произошли значительные химические и структурные изменения и, соответственно, величина $W_{п.н.}$ очень высока. Высокие показатели $W_{п.н.}$ приводят к тому, что в процессе сушки древесины наблюдаются значительные изменения её физических и прочностных свойств. Например, установлено, что здоровая древесина начинает усыхать, когда её влажность становится ниже 30% ($W_{п.н.}$). У археологической древесины из раскопов Бреста и Новгорода усадочные явления, по данным

белорусских исследователей, начинаются с 46%², а по данным шведских ученых (древесина военного корабля «Ваза») – с 400–100% влажности, в зависимости от степени разрушения древесины и её породы³. Напряжения, возникающие в древесине при таких высоких значениях усушки, очень существенны. Это приводит к её короблению, появлению продольных и поперечных трещин, расслоению по границам годичных слоев, раскалыванию вдоль волокон и т. д., а в ряде случаев и к полному разрушению экспоната.

Максимальная влажность (W_{\max}), которую имеет погруженная в воду древесина, определяется максимальным количеством связанной (пределом насыщения клеточных стенок) и свободной воды. Количество свободной воды зависит от объема пустот в древесине, то есть чем меньше относительная плотность древесины, тем больше её влажность. Так например, значение максимальной влажности для ели составляет 212% (относительная плотность абсолютно сухой древесины, ρ_0 – 380 кг/м³), для сосны – 185% (ρ_0 – 500 кг/м³).

W_{\max} археологической древесины выше, чем у здоровой. По данным Ю. В. Вихрова и С. Ю. Казанской, для археологической древесины с различной степенью разрушения W_{\max} колеблется в пределах от 195 до 646% для хвойных пород и до 1 000% для лиственных⁴. По данным шведских исследователей (древесина корабля «Ваза»), эта величина была определена: от 150 до 800% для дуба и до 1 000% для берёзы⁵. Для здоровой древесины W_{\max} дуба – 116% и W_{\max} березы – 135%.

На практике различают древесину: комнатно-сухую (с влажностью 8–12%); воздушно-сухую (12–18%); атмосферно-сухую, или полусухую (18–23%); влажную, или сырую (влажность превышает 23%). Древесину свежесрубленного дерева или древесину, находившуюся долгое время в воде, называют мокрой ($W > W_{\text{п.н.}}$). Древесина с влажностью около нуля считается абсолютно сухой⁶.

В литературе можно встретить иные трактовки влажностного состояния древесины. Например, английские исследователи предложили условно различать следующие влажностные состояния древесины: воздушно-сухое – влажность древесины соответствует равновесной, мокрое – древесина насыщена водой до максимальной влажности, влажное – древесина имеет влажность меньшую, чем максимальная,

² Вихров Ю. В., Казанская С. Ю. Опыт консервирования деградированной древесины: [Реф.] // Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. НПС. М., 1983. Вып. 6. С. 17–21.

³ Зворыкин Н. П. Вопросы консервации археологических деревянных конструкций на международном colloquium в Людвигсбурге // Реставрация и исследование памятников культуры. М., 1975. Вып. 1. С. 227–229 (Далее: Зворыкин).

⁴ Вихров Ю. В., Казанская С. Ю. Указ. соч. С. 17–21.

⁵ Зворыкин. С. 227–229.

⁶ Преображенская Г. А., Ивлев Ю. П. Консервация деревянной пластики. СПб., 2011.

но более высокую, чем равновесная⁷. Болгарские специалисты предлагают условно разделить древесину по влажности на 4 группы: сухая – до 22%, полусухая – от 22 до 32%, полумокрая – от 32 до 80% и мокрая – свыше 80%⁸.

Следует отметить, что при выборе материалов и технологий для консервации древесины необходимо иметь данные по состоянию древесины и тому предельному значению влажности, ниже которого начинаются резкие изменения её физических и прочностных свойств.

Проницаемость древесины – способность древесины пропускать жидкости или газы.

Водопроницаемость древесины вдоль волокон значительно выше, чем поперёк, при этом у древесины лиственных пород она в несколько раз больше, чем у хвойных. Водопроницаемость заболони намного больше, чем ядра. Смолистые и другие экстрактивные вещества, содержащиеся в ядре, затрудняют или совсем исключают возможность перемещения воды по микрокапиллярам в мембранах пор и клеточных стенках. В результате удаления этих веществ, путём их экстракции растворителями, повышается водопроницаемость ядра. Поздняя древесина годовичных слоев у сосны, ели (кроме заболони), пихты более водопроницаема, чем ранняя. Существенное влияние на проницаемость поперёк волокон оказывают сердцевинные лучи: в радиальном направлении проницаемость выше, чем в тангенциальном.

Наибольшая *газопроницаемость* древесины наблюдается вдоль волокон, в десятки раз больше, чем поперёк волокон. Газопроницаемость древесины сосны в радиальном направлении в 2–5 раз больше, чем в тангенциальном, для ели это соотношение равно десяти. Ядро сосны имеет незначительную воздухопроницаемость, в 10–15 раз меньшую, чем заболонь.

Плотность (ρ , кг/м³ или г/см³) – масса единицы объёма материала. Для характеристики плотности древесины используют несколько показателей. Плотность древесинного вещества ($\rho_{д.в.}$) соответствует массе единицы объёма материала, образующего клеточные стенки; величина $\rho_{д.в.} = m_{д.в.} / V_{д.в.}$ для большинства пород примерно одинакова, так как химический состав клеточных стенок не зависит от породы и составляет 1440–1460 кг/м³. В реставрационной практике чаще используют такие показатели плотности (относительная плотность), как плотность абсолютно сухой древесины ($\rho_0 = m_0 / V_0$) и плотность влажной древесины ($\rho_w = m_w / V_w$); показатели парциальной ($\rho^1_w = m_0 / V_w$) и базисной, условной ($\rho_b = m_0 / V_{max}$) плотности практически не используются.

⁷ Plenderleith H. J., Toracca G. The conservation of antiquities and work of Art. L., 1974. P. 18.

⁸ Консервация мокрого дерева в Народной Республике Болгарии: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1976. Вып. 3. С. 27–28.

Плотность древесины колеблется в широких пределах (пихта – 345 кг/м³, саксаул – 1040 кг/м³). По плотности древесины при влажности 12% (ρ_{12}) все отечественные породы делятся на три группы:

- с малой плотностью (540 кг/м³ и менее): хвойные – сосна, все виды ели, пихты, кедра, можжевельник; лиственные – все виды тополя, липы, ивы, орех, осина, ольха и др.;

- средней плотности (550–740 кг/м³): хвойные – все виды лиственницы, тис; лиственные – несколько видов берёзы, бук, вяз, груша, 4 вида дуба, клён, орех грецкий, рябина, яблоня, ясень, платан;

- высокой плотности (750 кг/м³ и более): акация белая и песчаная, берёза железная, граб, дуб, каштанolistный и араксинский кизил, саксаул, фисташка и др.⁹

В литературе также можно встретить деление древесины по плотности на группы:

- очень лёгкая (до 450 кг/м³);

- лёгкая (450–600 кг/м³);

- среднетяжёлая (610–750 кг/м³);

- тяжёлая (760–900 кг/м³);

очень тяжёлая древесина (более 900 кг/м³).

Чем больше плотность древесины, тем меньше плотность максимально влажной древесины ($\rho_{w,max}$) отличается от плотности абсолютно сухой древесины (ρ_0). В справочной литературе приводятся значения плотности при нормализованной (стандартной – 12%) влажности ρ_{12} , ρ_w , ρ_{1w} , а также значение ρ_0 .

Древесина – высокопористый материал. **Пористость** (Π) древесины характеризует относительный объём пустот в абсолютно сухой древесине. С уменьшением плотности древесины, пористость её возрастает. Пористость древесины отечественных пород деревьев колеблется в широких пределах – 40–77%. Пористость древесины рассчитывается по формуле: $\Pi = (1 - \rho_0 / \rho_{д.в.}) \cdot 100$, (%). Пористость является важной физической характеристикой древесины, так как по изменению этого показателя можно судить о степени разрушения экспоната.

Древесина проявляет себя как анизотропный материал в отношении показателей усушки. **Усушка древесины** – свободное уменьшение линейных размеров и её объёма при удалении связанной (адсорбированной, гигроскопической) влаги; выражается в процентах (%). Древесина сохраняет стабильные размеры, если её влажность выше предела насыщения клеточных стенок, и изменяет размеры, если меняется её влажность в области ниже этого предела. Она усыхает при удалении адсорбционной (гигроскопической) влаги из стенок клеток и разбухает при увеличении в них влаги, при этом уменьшаются толщина клеточных стенок и поперечные размеры клетки (при удалении влаги) или, наоборот, увеличива-

⁹ Боровиков, Узлев. С. 140.

ются (при адсорбции влаги). Наибольшая усушка древесины (6–12%) происходит в направлении годовичных слоёв (тангенциальном); усушка поперёк годовичных слоёв (в радиальном направлении) ~ в 1,5–2 раза меньше. Усушка вдоль волокон (высокая влагопроводность) для большинства пород незначительна (0,1–0,2%) для здоровой древесины. Чем больше масса клеточных стенок в единице объёма древесины, тем больше усушка, поэтому более плотные поздние зоны годовичных слоев усыхают больше, чем ранние зоны. На практике для древесины определяют поперечную (радиальную и тангенциальную) и объёмную усушку. Усушка тем больше, чем выше плотность древесины. Сердцевидные лучи (влагопроводящие сосуды) сдерживают усушку древесины в радиальном направлении: чем больше сердцевидных лучей, тем меньше радиальная усушка. Например, усушка (в %) некоторых пород древесины в радиальном, тангенциальном направлениях и объёмная составляют, соответственно: для сосны (2 вида) – 5,1–7,5–12,2, 3,0–7,2–11,3; ели – 4,1–6,8–11,3; дуба (2 вида) – 4,4–8,8–12,7, 5,6–10,5–16,3; берёзы (2 вида) – 6,3–8,6–16,2, 5,2–8,6–14,7. Для здоровой древесины многих пород объёмная усушка колеблется в пределах 10–19%¹⁰.

Сушка мокрой археологической древесины сопровождается не только уменьшением толщины клеточных стенок и соответственно поперечных размеров клетки (усушка древесины), но также и деформацией («сминанием») клеток, стенки которых деструктурированы (усадка древесины). Поэтому в процессе сушки изменение линейных размеров археологической древесины в несколько раз выше, чем у здоровой. Размер и форма объекта, скорость сушки влияют на усушку / усадку древесины. Особенно сильно влияние усушки / усадки сказывается на изменении размеров древесины вдоль волокон; для сильно деградированной археологической древесины усушка / усадка вдоль волокон может возрасти до 14% (для здоровой – 0,1–0,2%). Объёмная усушка, составляющая для здоровой древесины сосны 11–12%, возрастает до 47%, а для лиственных пород – до 80–90%¹¹.

При высокотемпературной сушке снижаются механические свойства древесины: в меньшей степени – прочность на сжатие вдоль волокон и статический изгиб, в большей – на тангенциальное скалывание и в значительной степени – ударная вязкость древесины. При сушке древесины в поле ТВЧ её физико-механические свойства практически не меняются.

Из-за неравномерного удаления влаги при сушке древесины (с поверхностей и внутренних зон) возникают *напряжения*, которые могут вызвать коробление, растрескивание, раскалывание древесины.

¹⁰ Справочное руководство по древесине. Пер. с англ. / [Отв. ред. С. М. Горшин]. М., 1979. С. 89–93.

¹¹ Вихров Ю. В., Казанская С. Ю. Опыт консервирования деградированной древесины: [Реф.] // Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. НПС. М., 1983. Вып. 6. С. 17–21.

При этом чем выше скорость удаления влаги, тем выше уровень возникающих напряжений и катастрофичнее последствия для объекта. Особенно важен режим сушки для мокрой, археологической древесины, у которой влажность и предел насыщения клеточных стенок значительно выше, чем у здоровой древесины, и поэтому усушочные процессы начинаются с более высоких значений влажности, и соответственно при этом величины усушки значительно выше и вероятность протекания деформационных процессов также выше.

Древесина с умеренной и низкой плотностью имеет меньше трещин и меньше коробится, чем древесина высокой плотности. Чем выше плотность древесины и чем больше отношение ширины изделия к толщине, тем больше склонность к поперечному короблению. Древесина тангенциальной распилки коробится и растрескивается при сушке в большей степени, чем радиальной. Для большей устойчивости к поперечному короблению ширина изделия не должна превышать толщину более чем в 8 раз.

Разбухание – увеличение линейных размеров и объёма древесины в результате повышения содержания в ней связанной влаги при выдержке во влажном воздухе или в воде. Разбухание древесины вызвано тем, что связанная вода, размещаясь в клеточных стенках, раздвигает микрофибриллы. Разбухание древесины – свойство, обратное усушке, и подчиняется в основном тем же закономерностям. Наибольшее разбухание древесины, также как и усушка, наблюдается в тангенциальном направлении, наименьшее – вдоль волокон. В древесине при разбухании развиваются большие давления. Чем выше плотность древесины, тем больше содержится в единице объёма древесинного вещества, тем обычно выше давление набухания. Например, для дуба (ядровая древесина; $t = 20^{\circ}\text{C}$, плотность 640 кг/м^3) давление набухания в тангенциальном направлении равно $3,1 \text{ МПа}$, в радиальном – $1,54 \text{ МПа}$.

Древесина – гигроскопичный анизотропный материал, поэтому резкие перепады температуры и влажности при хранении экспонатов приводят к их механическому разрушению, кроме того, повышенная влажность приводит также к биоповреждению древесины.

Прочность – способность материала сопротивляться разрушению под действием нагрузок, одно из основных свойств древесины. Пределом прочности называется максимальная величина напряжений, которые древесина выдерживает без разрушения. Древесина обладает разными механическими свойствами в направлении трёх взаимно-перпендикулярных осей – продольной, радиальной и тангенциальной (поперёк волокон).

Испытания древесины на прочность проводят по следующим показателям:

- предел прочности (прочность) на сжатие, вдоль волокон, поперёк волокон (в радиальном и тангенциальном направлениях), $\sigma_{\text{сж.}}(w)$, МПа, где w – влажность древесины;

- предел прочности (прочность) при растяжении: вдоль волокон, поперёк волокон (в радиальном и тангенциальном направлениях), $\sigma_{p.(w)}$, МПа;
- сдвиг: скалывание вдоль волокон, скалывание поперёк волокон, $\sigma_{сд.(w)}$, МПа;
- предел прочности (прочность) при статическом изгибе: поперечный изгиб (в радиальном и тангенциальном направлениях), $\sigma_{изг.(w)}$, МПа;
- прочность древесины при длительных постоянных (предел долговременного сопротивления) и переменных нагрузках (усталость древесины), $\sigma_{(w)}$, МПа.

В среднем для всех изученных пород, при влажности древесины 12%, прочность на сжатие вдоль волокон составляет около 50 МПа (500 кг/см²). Прочность на сжатие поперёк волокон для всех пород в среднем в 10 раз меньше прочности на сжатие вдоль волокон. Прочность ($\sigma_{сж.}$) комнатно-сухой древесины в 2–2,5 раза выше, чем свежесрубленной.

В среднем для всех пород предел прочности при растяжении вдоль волокон составляет 130 МПа. Прочность древесины при растяжении в радиальном направлении больше, чем в тангенциальном (у хвойных пород – на 10–50%, у лиственных – на 20–70%). В среднем прочность при растяжении поперёк волокон для всех изученных отечественных пород составляет примерно 1/20 прочности при растяжении вдоль волокон.

Предел прочности древесины при статическом изгибе в среднем можно принять равным 100 МПа. Различия в прочности при радиальном и тангенциальном изгибах обнаруживаются только для хвойных пород: предел прочности при тангенциальном изгибе может быть на 10–12% выше, чем при радиальном.

Прочность при скалывании вдоль волокон древесины лиственных пород примерно в 1,6 раза выше, чем древесины хвойных пород. При тангенциальном скалывании прочность древесины лиственных пород на 10–30% выше, чем при радиальном, это превышение тем больше, чем лучше развиты в древесине сердцевидные лучи (граб, бук, дуб). У древесины хвойных пород прочность на скалывание в обоих случаях примерно одинакова. В среднем для всех пород σ_w при скалывании вдоль волокон составляет примерно 1/5 от σ_w при сжатии вдоль волокон.

Способность древесины изменять свои размеры и форму под воздействием на неё усилий называется **деформативностью**. Показателями деформативности древесины как анизотропного материала являются: модуль упругости (показатель жёсткости материала) при сжатии, растяжении, статическом изгибе вдоль и поперёк волокон, коэффициенты поперечной деформации, модуль сдвига, длительный модуль упругости и др.

К **технологическим свойствам** древесины, проявляющимся при воздействии усилий, обычно относят ударную вязкость, твёрдость,

износостойкость (способность удерживать крепления, способность к гнущую, растрескиванию) и другие показатели.

Твёрдость древесины характеризует её способность сопротивляться вдавливанию тела из более твёрдого материала (МПа, Н/мм²). Отечественные породы по твёрдости торцевой (поперечной) поверхности древесины при влажности 12% (W_{12}) можно разделить на следующие группы: мягкие (40 Н/мм² и менее), твёрдые (41–80 Н/мм²), очень твёрдые (более 80 Н/мм²).

К мягким породам относятся: липа (твёрдость торцевой поверхности ~ 19,0 Н/мм²), ель (~ 22,0 Н/мм²), осина (~ 25 Н/мм²), сосна (27,0 Н/мм²), лиственница (~ 37 Н/мм²), берёза (39,0 Н/мм²) и др.; к твёрдым породам: дуб (62,2 Н/мм²), бук (57 Н/мм²), ясень американский (59 Н/мм²); к очень твёрдым породам: граб (83 Н/мм²), берёза железная, кизил, самшит, железное дерево, тис, фисташка и др.

Твёрдость торцевой поверхности древесины выше, чем боковых для хвойных пород в среднем на 40%, для лиственных – на 30%. Для большинства пород практически нет различия твёрдости радиальной и тангенциальной поверхностей. Исключение составляют породы с хорошо развитыми сердцевидными лучами (дуб, бук), у которых твёрдость радиальной поверхности несколько выше (на 5–10%) твёрдости тангенциальной поверхности.

На примере сосны можно проследить, как меняется прочность древесины в зависимости от её влажности и температуры.

Таблица 1

Изменение прочности древесины сосны в зависимости от температуры и влажности

Влажность древесины, %	0	15	30	50	100
Прочность при сжатии вдоль волокон, МПа, 20°С	74	35,4	20,1	20,0	20,0
Прочность при сжатии вдоль волокон, МПа, 50°С	73,2	23,9	12,5	12,7	12,0
Прочность при сжатии вдоль волокон, МПа, 100°С	64,4	11,4	6,3	6,0	7,3

Из данных таблицы 1 следует, что при увеличении влажности древесины до предела насыщения клеточных стенок (30%) прочность её резко уменьшается, а при дальнейшем увеличении влажности остается примерно постоянной.

Следовательно, увеличение предела насыщения клеточных стенок ($W_{п.н.}$) древесины приводит к расширению интервала изменения физических и прочностных свойств древесины с изменением её влажности. Этот факт следует учитывать при обработке антисептиками и антипиренами памятников деревянного зодчества и других экспонатов,

находящихся в условиях постоянного изменения влажности и температуры, так как с повышением влажности прочность обработанной древесины (повышенное $W_{П.Н.}$) ниже, чем у необработанной, а усадочные явления начинаются с более высоких значений влажности и, как следствие, возникающие при этом деформации более существенны. Такие же закономерности можно наблюдать и для археологической древесины, у которой $W_{П.Н.}$ значительно выше, чем у здоровой.

Большинство показателей, по которым проводят испытание древесины на прочность, как и в приведённом в Таблице 1 примере, закономерно изменяются в зависимости от влажности древесины до и после $W_{П.Н.}$.

Влияние положительных температур одинаково как для абсолютно сухой, так и для мокрой древесины. С повышением температуры прочность уменьшается, и чем выше температура и продолжительность нагрева, тем в большей степени снижается прочность древесины. При длительном высокотемпературном нагреве в древесине происходят необратимые процессы, в результате чего уменьшается не только прочность древесины, но и необратимо меняются её физические свойства. Так например, при воздействии t 80–100°C в течение 16 суток на абсолютно сухую древесину предел прочности при сжатии вдоль волокон снижается на 5–10%, а ударная вязкость – на 15–30%. Наибольшее снижение этого показателя установлено для древесины дуба, наименьшее – для древесины сосны. Снижение прочности происходит главным образом в течение первых 2–4 суток действия высоких температур¹². Прочность при сжатии и растяжении вдоль и поперёк волокон уменьшается при повышении как температуры, так и влажности древесины. При одновременном действии обоих факторов снижается прочность больше, чем при действии одного из них. Зависимость прочности от влажности, как отмечалось выше, наблюдается до предела насыщения клеточных стенок, дальнейшее увеличение влажности практически не отражается на прочности древесины. Влияние же температуры является непрерывным. Таким образом, влияние положительных температур одинаково как для абсолютно сухой древесины, так и для мокрой.

Для увеличения податливости древесины при гнутье, прессовании и т. д. древесина подвергается воздействию повышенной температуры при пропаривании или проваривании в воде. При этом чем выше температура и длительнее её воздействие, тем больше снижается прочность. В результате пропаривания древесины хвойных пород предел прочности при изгибе снижается примерно на 10–20% больше, чем в результате проваривания¹³.

При нагревании древесины снижается её гигроскопичность и способность к последующему набуханию и усушке; то есть повышается

¹² Боровиков, Углев. С. 183–184.

¹³ Боровиков, Углев. С. 185.

стабильность размеров объекта в условиях резкого изменения температуры и влажности окружающей среды. Однако не следует забывать, что при этом неизбежно снижается прочность древесины и, следовательно, для ослабленной древесины экспоната подобный способ стабилизации её свойств недопустим.

При отрицательных температурах прочность (по большинству параметров) абсолютно сухой древесины сосны плавно увеличивается с понижением температуры, а мокрой – вначале резко возрастает (до $-25... -30^{\circ}\text{C}$), затем повышение прочности замедляется. Например, для древесины сосны, дуба и берёзы, увлажненной до насыщения и замороженной при $t -2^{\circ}\text{C}$, прочность на сжатие – в среднем на 35%, а на скалывание – на 75% больше, чем для не замороженной. Ударная вязкость для замороженной древесины сосны почти вдвое, а для дуба на 9% меньше, чем для не замороженной. Модули упругости древесины при её замораживании возрастают¹⁴.

12.1.4. Изменение свойств древесины под воздействием агрессивных факторов

Влияние температуры на свойства древесины изложено в разделе 12.1.3.

Как указывалось выше, древесина является природным органическим материалом и подвержена старению под воздействием многочисленных факторов, при этом происходит разрушение древесины, её цвет меняется, зачастую до серого. Очень тонкий серый слой древесины состоит, главным образом, из частично разрушенных волокон и микроорганизмов. На химическую деградацию поверхности древесины сильно влияет длина волны света. Наибольшие изменения происходят под воздействием *ультрафиолетовой части спектра*. Под воздействием УФ легче разрушаются гемицеллюлозы, более стойким веществом является целлюлоза, затем следует лигнин. Однако наиболее сильное разрушение древесины происходит под воздействием *биологических факторов*: грибов, насекомых, бактерий и др. Ядровая древесина различных пород имеет разную степень природной биостойкости, которая в значительной степени зависит от содержания антисептирующих экстрактивных веществ и их антисептических свойств. Заболонная древесина характеризуется слабой биостойкостью практически для всех пород.

Древесина весьма стойка к воздействию *химических веществ*, при этом их влияние на прочность древесины зависит от типа вещества. Жидкие химические агенты действуют на древесину двояким образом: почти полностью *обратимое воздействие*, вызывающее лишь набухание, и *необратимое*, которое влечет за собой изменения химического состава и структуры древесины.

¹⁴ Боровиков, Узлев. С. 185–186.

В первом случае вода, спирты и некоторые другие органические жидкости вызывают разбухание древесины без разрушения её структуры. После удаления этих жидкостей древесина восстанавливает первоначальные размеры. Показатели механических свойств снижаются в результате набухания и восстанавливаются после удаления жидкости.

Величина разбухания древесины зависит от диэлектрической постоянной жидкости. Например, при поглощении 30% раствора формалина (диэлектрическая постоянная формальдегида в 1,35 раза больше, чем воды) наблюдается разбухание берёзы в 1,2 раза большее, чем при поглощении воды. При поглощении ацетона, имеющего в 4 раза меньшую диэлектрическую постоянную, разбухание сосны в 1,5 раза меньше, чем при поглощении воды. Практически не вызывают разбухания древесины такие жидкости как нефтяные масла, креозот, а также керосин, у которого диэлектрическая постоянная в 40 раз меньше, чем у воды. Не вызывающие разбухания древесины жидкости не влияют на её прочностные свойства.

Во втором случае воздействие химических агентов вызывает изменение химической структуры древесины. Например, вследствие гидролиза целлюлозы и гемицеллюлозы под действием кислот и кислых солей, а также в результате окисления древесинного вещества или целочной делигнификации и растворения гемицеллюлоз.

Ядровая древесина более стойка к химическим воздействиям, чем заболонная, так как трудно проницаема для жидкостей. Большинство пород древесины (сосна, дуб, клен, кипарис и др.) вполне стойки к разбавленным растворам кислых солей, минеральных и органических кислот. Кислоты повышенной концентрации, особенно с сильным окисляющим действием (например, азотная) вызывают наибольшие разрушения древесины. Например, 10% растворы таких кислот, как серная, азотная, соляная (при комнатной температуре в течение 4 недель) приводят к снижению прочности в среднем на 48% для ядра лиственницы и сосны и на 53–54% для древесины ели, бука, березы. Соли сильных кислот при высоких концентрациях способны гидролизовать древесину. Даже при относительно низких концентрациях такие соли могут перемещаться на поверхность увлажненной древесины и после её высыхания создавать настолько высокую кислотность, что древесина становится хрупкой. Соли железа, образующиеся в местах соприкосновения дерева с металлом, оказывают разрушительное действие, особенно в присутствии влаги. Кроме того, соли железа, предположительно, способствуют осаждению токсических экстрактивных веществ и таким образом снижают природную биостойкость древесины. Часто наблюдается размягчение и изменение цвета древесины вокруг заржавевших металлических креплений (особенно у пород, содержащих кислоты и повышенное количество таннидов, например, у дуба).

Щелочные растворы ещё более разрушительны, чем растворы кислот и кислых солей. Например, при действии на древесину 2% раствора аммиака (при комнатной температуре в течение 4-х недель) прочность при статическом изгибе древесины хвойных пород (лиственница, ель, сосна) снизилась всего на 1–2%, прочность лиственных пород, таких как дуб и бук – на 34% и почти вдвое – прочность липы; при действии 10% раствора аммиака прочность лиственницы снизилась на 8%, сосны и ели – на 23%, а лиственных пород – почти втрое. Гидроксид натрия оказывает более сильное влияние; при действии 2% раствора прочность снижается на 5% для хвойных пород и на 43% для лиственных, а при действии 10% раствора прочность снижается для хвойных пород вдвое, лиственных – в 3–3,5 раза (дуб, бук и др.) и в 5 раз для липы¹⁵.

Таким образом, прочность древесины лиственных пород снижается под действием кислот и щелочей значительно в большей степени, чем прочность хвойных пород.

При длительном воздействии на древесину газообразных оксидов, таких как SO₂, SO₃, NO, NO₂, она постепенно разрушается; при увлажнении древесины разрушение происходит гораздо интенсивнее. Например, древесина сосны в начальной стадии поражения приобретает розовый цвет, переходящий затем в красный, в буро-красный и, наконец, в бурый.

При рассмотрении влияния речной и морской воды на свойства древесины было отмечено, что после пребывания в речной воде в течение 10–30 лет прочность древесины практически не изменилась. Однако при более длительном пребывании в воде происходит выщелачивание и гидролиз наружных слоев древесины (толщиной 10–15 мм), вследствие чего прочность их сильно снижается, в то время как прочность более глубоких слоев древесины остается неизменной. После пребывания в воде на протяжении нескольких сотен лет свойства древесины изменяются в значительной степени:

- цвет изменяется от светло-коричневого до чёрного (вследствие соединения дубильных веществ с солями железа);

- пластичная в насыщенном водой состоянии, древесина дуба становится хрупкой после высушивания; усушка и разбухание её в 1,5 раза больше, чем у обычной древесины (этим объясняется сильное растрескивание при сушке);

- прочность на сжатие, статический изгиб и твёрдость снижается примерно в 1,5 раза, а ударная вязкость в 2–2,5 раза¹⁶. Так, например, прочность древесины (дуб, ядровая) корпуса ганзейского корабля, пролежавшего 570 лет под слоем песка и гравия на дне реки Ведера (близ Бремена, Германия), уменьшилась на 30–50%¹⁷.

¹⁵ Боровиков, Углев. С. 187.

¹⁶ Боровиков, Углев. С. 187–188.

¹⁷ Зворыкин. С. 227–229.

При выдержке в течение 1 года в 3,5% растворе морских солей ($MgCl_2 + MgSO_4$) заболонной древесины механические показатели ($\sigma_{сж.}$, $\sigma_{растяж.}$, ударная вязкость) её уменьшились, по сравнению с показателями древесины, выдержанной в чистой воде ($\sigma_{сж.}$ на 15%; $\sigma_{растяж.}$ на 10%; скалывание на 5%, ударная вязкость на 26%).

У пропитанной солями древесины наблюдалось уменьшение содержания лигнина. Механические свойства ядровой древесины сосны после пребывания в растворе солей не меняются.

Прочность вдоль волокон сосновых свай, простоявших в морской воде около 30 лет (Баку, Махачкала) меньше, чем прочность здоровой древесины на 40–60% (растяжение) и на 60–70% (статический изгиб). Таким образом, морская вода через сравнительно короткое время заметно снижает прочность древесины¹⁸.

Часто древесину памятников пропитывают антисептиками и антипиренами, как правило, в виде водных растворов, для придания ей био- и огнестойкости. Механические свойства высушенной древесины после обработки антисептиками практически не изменяются, у мокрой – уменьшаются прочностные свойства (из-за увеличения $W_{п.н.}$). Следует, однако, помнить, что в обработанной растворами антисептиков древесине предел гигроскопичности выше, чем у необработанной, усадочные процессы в древесине начинаются с более высоких значений влажности и соответственно величины усушки выше. После обработки антипиренами, прочность древесины уменьшается, как в мокром, так и в сухом состоянии.

12.2. Материалы для укрепления древесины

Разрушение памятников культуры из дерева обусловлено многочисленными причинами: неблагоприятными условиями хранения и бытования, механическими повреждениями, жизнедеятельностью биодеструкторов или насекомых и многими другими причинами.

Следствием любого из вышеперечисленных воздействий (или воздействия их в комплексе) является снижение механической прочности авторского материала, изменение физических свойств и, соответственно, экспозиционного вида экспоната. Независимо от причин, вызвавших повреждение экспоната из дерева, задача укрепления сводится к повышению его прочности при сохранении тональности и фактуры авторского материала.

Проблеме выбора материалов, укрепляющих деструктированную древесину, посвящена обширная специальная литература.

Выбор материалов и методов реставрации экспонатов из дерева зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются:

- условия бытования памятника: на открытом воздухе (памятники деревянного зодчества), в музейной экспозиции или запасниках (пред-

¹⁸ Боровиков, Углев. С. 188.

меты декоративно-прикладного искусства, иконы), в интерьерах церковных зданий;

- степень сохранности памятника, наличие загрязнений, степень увлажнения древесины (по последнему параметру древесина традиционно подразделяется на мокрую и сухую);

- наличие красочного слоя, позолоты (полихромная скульптура, икона);

- функциональное назначение – несущие силовые конструкции (детали архитектурных сооружений), музейные экспонаты, предметы культа.

По этим основным факторам определяется круг реставрационных материалов и технологий, а затем проводится их конкретизация применительно к реставрируемому экспонату.

12.2.1. Консервация археологической древесины

Консервация археологической древесины в сравнении с сухой древесиной музейных экспонатов имеет свои специфические особенности и требует применения специальных технологий и материалов. Прежде всего, это связано с тем, что археологическая древесина, пролежавшая в культурном слое или в воде в течение столетий, не является уже собственно древесиной, так как в ней произошли необратимые химические и структурные изменения.

Изменение химического состава древесины и нарушение структуры клеточных стенок приводят к изменению её физических и прочностных свойств. Плотность и прочность древесины уменьшаются. Максимальная влажность при водопоглощении (W_{\max}) и предел насыщения клеточных стенок ($W_{\text{п.н.}}$) увеличиваются, в результате чего усадочные процессы начинаются с более высоких показаний влажности и величины усушки археологической древесины во всех направлениях значительно выше, чем у здоровой (особенно вдоль волокон). Возникающие при этом деформации более существенны и приводят к короблению древесины, появлению в ней продольных и поперечных трещин, расслоению по границам годичных слоев, раскалыванию вдоль волокон и в ряде случаев к полной потере памятника. Прочность археологической древесины, найденной в раскопах или поднятой со дна моря или реки, иногда уменьшается не на десятки процентов, а в несколько десятков раз. Нередко такие объекты разламываются на фрагменты под действием собственного веса.

Следует также помнить, что археологические предметы, извлеченные из земли или воды, подвергаются воздействию новой для них физико-химической среды, которая в большинстве случаев более пагубно воздействует на сохранность предмета, чем длительное пребывание в земле или воде. Поэтому успех последующей реставрации зависит, прежде всего, от правильного способа извлечения предмета из земли или воды, технологии временной консервации и технически грамотной оценки его состояния.

Объективная оценка степени разрушения древесины необходима для выбора научно-обоснованных методов её консервации. Однако однозначной оценки степени разрушения археологической древесины не существует. Традиционно для этих целей сравнивают характеристики (физические, прочностные, химический состав) древесины археологической и здоровой, той же породы, из которой был сделан экспонат. Специфика консервации конкретного археологического объекта требует выбора собственных критериев оценки степени разрушения древесины. Так, например, для археологических объектов небольшого размера, по утверждению Ю. В. Вихрова и С. Ю. Казанской, наиболее приемлемым критерием оценки степени разрушения древесины является твёрдость¹⁹. Для построек из сосны ими же было введено понятие «степень деградации», характеризующее уменьшение плотности разрушенной древесины относительно здоровой. Было введено четыре степени деградации: I – уменьшение плотности от 0 до 20%; II – от 20 до 40%; III – от 40 до 60%; IV – выше 60%.

В работе А. Л. Кирилова и Е. А. Миколайчука показано, что одним из надёжных методов, характеризующих степень разрушения древесины, является определение соотношения содержания целлюлозы и лигнина в древесине²⁰. Расчёт соотношения лигнин / целлюлоза делают на основании математической обработки ИК-спектров и, по утверждению авторов, пригоден для древесины любых пород и разной степени деградации.

Идентификация древесины проводится визуально или с использованием микроскопических исследований строения древесины²¹. В тех случаях, когда определить видовую или родовую принадлежность древесины не представляется возможным ввиду сильного разрушения экспоната или по другим причинам, сотрудниками Государственного Русского музея Санкт-Петербурга предлагается метод мацерации²². Суть метода заключается в микроскопическом исследовании образцов мацерированной древесины, то есть предварительно обработан-

¹⁹ Вихров Ю. В., Казанская С. Ю. Опыт консервирования деградированной древесины: [Реф.] // Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. НПС. М., 1983. Вып. 6. С. 17–21.

²⁰ Kirillov A. L., Mikolajchuk E. A. Quantitative estimation of archaeological wood degradation degree by intra-red Fourier transform spectroscopy // ICOM-CC. 9-th Triennial Meeting... Prepr. Dresden, 1990. Vol. I. P. 239–240.

²¹ Gotr K., Wolf A. Eine Hinferhoffassad Kommt ins Museum // *Restauro*. 1992. N 2. S. 108–113; Marik P. Identifikase druhudrev umelechych artefaktu // *Sbornik restauratorshych praci*. 1989. N 4. S. 120–135; Mills A. A. A removable conductive coating for scanning electron microscopy // *SC*. 1989. Vol. 34. Iss. 2. P. 75–79.

²² Завертяева Н. В. Древесина, используемая в русском прикладном искусстве, и иконописцы XVIII–XX веков из собрания Государственного Русского музея // Тезисы-III Грабаревских научных чтений. М., 1995. С. 25.

ной концентрированной серной кислотой. Этот метод исследования древесины, по мнению авторов, позволяет выявить особенности её строения и сравнить их с описаниями, данными в определителях. Для определения видовой принадлежности древесины бывает достаточно образца величиной j части спичечной головки.

Выбор консервирующих составов и соответствующих технологий в значительной степени зависит от влажностного состояния археологической древесины.

1. Консервация сухой археологической древесины

С. Ю. Казанская предлагает условно разделить сухую древесину, нуждающуюся в консервации, на два вида – археологическую, извлеченную из мокрых раскопов и попавшую в реставрационный отдел после неконтролируемой сушки, и извлеченную в сухом состоянии из сухого грунта²³. Автор отмечает, что характер разрушения в каждом из этих видов, как правило, различен. В первом случае неконтролируемая сушка мокрого дерева приводит к значительным внешним дефектам, в том числе к деформациям объекта, во втором – древесина чаще всего страдает от биологического воздействия, при этом поверхность предметов может не иметь особых повреждений, но внутренняя часть древесины значительно разрушена. По мнению автора, при выборе составов и способов консервации сухой археологической древесины необходимо иметь информацию не только о состоянии и степени разрушения древесины, но, главное, хорошо знать предысторию объекта.

В реставрационной практике для консервации сухой археологической древесины, как правило, применяют те же материалы и технологии, что и для упрочнения и биозащиты экспонатов музейного хранения из сухой разрушенной древесины²⁴. В тех случаях, когда экспонат имеет значительные внешние изменения (коробление, расслаивание, наличие множества трещин в древесине и т. д.), для его консервации наиболее оправдано использование водорастворимых консервантов. Насыщение сухой археологической древесины водными растворами консервантов приводит к её набуханию и размягчению. В этом случае целесообразно использовать составы, обладающие способностью глубоко проникать в

²³ Казанская С. Ю. Некоторые особенности консервации сухой археологической древесины // Исследования, консервация и реставрация этнографических предметов. Всесоюз. науч. семинар. Тез. докл. Рига, 1987. С. 41–42.

²⁴ Виноградова Л. И. Археология: реставрация мелких изделий из дерева // Реставрация музейных ценностей. Научные и практические работы. М., 1999. С. 89–93; Турищева Р. А., Козлов А. В. Реставрация древнего челна из коллекции ГИМ // Там же. С. 93–98; Химические материалы в реставрации дерева // Никитин М. К., Мельникова. Химия в реставрации: Справ. пособие. Л., 1990. С. 119–125 (Далее: Никитин, Мельникова).

структуру древесины, равномерно распределяться по всему её объёму и надёжно фиксировать структуру. Этим требованиям отвечают хорошо растворимые в воде низкомолекулярные карбамидоформальдегидные олигомеры, фенолоспирты, полиэтиленгликоли и водно-органические растворы кремнийорганических соединений.

Применение водорастворимых консервантов позволяет восстановить экспозиционный вид сильно усохшей археологической древесины, при этом наблюдается затягивание мелких трещин, соединение отслоившихся участков, в ряде случаев появляется возможность устранения деформаций.

При консервации сильно измененной усохшей древесины растворы консолидантов в органических растворителях не дают положительного эффекта.

2. Консервация мокрой археологической древесины

Основной задачей при консервации древесины с повышенной влажностью или мокрой является удаление из неё влаги без нарушения формы экспоната и, в случае необходимости, укрепление без изменения её естественного цвета и фактуры.

Традиционно для решения поставленной задачи в реставрационной практике используют следующие приёмы:

- вымораживание древесины;
- замещение влаги в древесине летучими органическими растворителями, смешивающимися с водой, с последующей пропиткой обезвоженного дерева консолидантами на растворителях;
- замещение влаги в древесине водорастворимыми веществами, способными затем переходить в твёрдое состояние в процессе сушки.

2.1. Вымораживание древесины

Вымораживание древесины можно рассматривать как самостоятельный метод консервации мокрой археологической древесины и как метод сушки пропитанной консолидантом древесины.

Впервые сушку дерева на морозе в естественных условиях удалось осуществить канадским реставраторам. D. W. Grattan, J. C. Mecawley, C. Cook утверждают, что сушка на морозе в естественных условиях не даёт трещин и усадок²⁵.

Методика дегидратации мокрой древесины вымораживанием мыла разработана в 70-х годах в странах Западной Европы. В настоящее время эта методика стала основной технологией осушения мокрой органики в музейной реставрационной практике.

²⁵ Рымарь Г. Мокрое археологическое дерево: [Реф.] // Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей: НПС. М., 1983. Вып. 1. С. 15 (далее: Рымарь).

Основной проблемой в прошлом при использовании данного метода являлась возможность образования в процессе сушки трещин и щелей в древесине. Это явление связано с расширением кристаллов льда при кристаллизации (до 8%) и повреждением стенок клетки древесины. В процессе разработки метода было выяснено, что для предотвращения разрывов при вымораживании древесину необходимо предварительно пропитать растворами ПЭГ²⁶. Поэтому предварительная обработка древесины ПЭГ стала стандартной технологической операцией метода морозной сушки.

Метод вымораживания заключается в удалении воды из замороженных объектов посредством сублимации льда и включает три стадии:

- замораживание объекта;
- возгонка замёрзшей воды (вакуум ускоряет процесс сушки);
- досушивание при положительных температурах от 0 до 60°C.

Режимы заморозки и вымораживания пропитанной древесины корректируется применительно к конкретному объекту. Так например, в Новгородском музее заморозку древесины осуществляют в камере предварительной заморозки при $t -18...-30^{\circ}\text{C}$ ²⁷. В работе J. Watson температуры заморозки несколько выше ($-32...-40^{\circ}\text{C}$)²⁸. После перемещения объекта в вакуумную вымораживающую установку с идентичной температурой – в первом случае вакуумирование начинают с температуры заморозки с постепенным понижением её до 0°C ; во втором вакуумировать начинают после достижения $t -25^{\circ}\text{C}$. Контроль процесса ведут по стабилизации веса объекта.

Вымораживание древесины в вакуумных морозильных установках значительно ускоряет процесс сушки древесины. При одинаковых габаритах древесины и температурных режимах процесс сушки в вакууме длится недели, в то время как без вакуума – месяцы²⁹. Так, например, в вакуумной вымораживающей сушильной установке Freez-dryer при длине изделий максимально 2 м продолжительность сушки составляет 4–6 дней³⁰.

²⁶ Ambrose W. R. The freeze-drying of swamp degraded W. wood // Conservation of stone and wooden objects. L., 1970. P. 53–57.

²⁷ Кубло Э. К. Консервация мокрой археологической древесины как неотъемлемая часть подводных исследований. URL: <http://www.archeolog.ru/upload/docs/fileName1231361697601.rtf>

²⁸ Watson J. The application of freeze-drying on British Hardwoods from archaeological excavations // Proceedings of the ICOM Waterlogged wood working group conference. 1981/1982. P. 237–242.

²⁹ Cawley M. Some experiments on freeze-drying: design and testing of a fnon-vacuum freeze dryer // Proceedings of the ICOM Waterlogged wood working group conference. Ottawa, 1981. P. 253–262.

³⁰ Мороз М. В. Реставрационные методы в археологии // Естественнонаучные методы в археологии. Рабочая программа Сибирского федерального университета. Красноярск, 2007.С. 67–75.

Нагрев после морозного высушивания древесины способствует агрегации ПЭГ на поверхности на поверхности стенок клетки и обеспечивает лучшее распределение в объеме артефакта³¹.

Дегидратация мокрой древесины методом вымораживания даёт хорошие результаты при консервации мокрого археологического дерева. Однако этот метод требует использования дорогостоящих вакуумно-морозильных установок³². К тому же с помощью этого метода из-за ограниченности размеров камеры можно обработать только соответствующие по габаритам предметы, толщину же вымораживаемых объектов ограничивает сам процесс сублимации, который при глубине более 2 см затруднителен.

Пропиточных ванн и вакуумных вымораживающих сушильных установок для консервации крупногабаритных деревянных объектов в нашей стране имеются единицы³³.

2.2. Обезвоживание древесины замещением воды растворителями с последующим укреплением

Широкое распространение получили методы обезвоживания древесины путем замещения воды летучими, совместимыми с водой растворителями, такими как метанол, этанол, простой эфир, ацетон и др. Обезвоженная таким образом древесина укрепляется затем растворами натуральных или синтетических смол. Так, в Государственном музее Швейцарии для обезвоживания древесины применяли этиловый спирт³⁴. В спиртовой ванне этанол замещал воду, после чего его замещали эфиром, затем обрабатывали раствором даммары в эфире. После окончания процесса насыщения объекта раствором смолы эфир испаряли в вакууме, в результате чего достигалось равномерное осаждение смолы по всей толщине древесины. Из-за пожарной опасности эфира в других научных центрах его заменили бутанолом или смесью ксилола с канадским бальзамом. В Нидерландах для вытеснения воды из древесины использовали метиловый спирт, а затем укрепляли объект раствором метилметакрилата, который полимеризовали облучением.

М. К. Никитин и Е. П. Мельникова описали способ удаления воды из древесины методом последовательного вымачивания в смесях растворителей: вода + этиловый спирт + диэтиловый эфир, вода + ацетон + ди-

³¹ Grattan D. Some observations on the conservation of waterlogged wooden shipwrecks // ACCM Bulletin. 1986. Vol. 12. N 3, 4.

³² Рымарь. С. 15.

³³ Кундо Л. П., Ревацкая Г. К., Мороз М. В. Консервация и реставрация крупногабаритных деревянных изделий «замерзших» курганов назьрыкской культуры Горного Алтая (IV–III вв. до н.э.) // Проблеми збереження, консервації, реставрації та експертизи музейних пам'яток. Тези доповідей V Міжнародна науково-практична конференція. 24–27 травня 2005. Київ, 2005. С. 176–179.

³⁴ Зворыкин. С. 227–229.

этиловый эфир, вода + диоксан + диэтиловый эфир³⁵. Авторы сообщают, что после удаления последней смеси растворителей из объекта остаётся сильно пористая, сухая древесина, без изменений объёма предмета. Далее, по их мнению, древесина может быть укреплена растворами природных или синтетических смол с добавками антисептиков.

Для пропитки обезвоженной древесины ранее использовали природные смолы, шеллак, даммару, мастикс, канифоль. Иногда эти смолы применяли в сочетании с восками и льняным маслом. В качестве синтетических полимеров для данных целей предпринимались попытки использовать полимеры самых разных классов: акриловые, бутадиеновые, фурановые, изоцианатные, феноло-формальдегидные, полистирольные, полиэфирные³⁶. Авторы справочного пособия для укрепления обезвоженной древесины предлагают конкретные полимеры: поливинилбутираль (ПВБ), полиметилметакрилат (ПММА), полибутилметакрилат (ПБМА), поливинилацетат (ПВА), поливинилхлорид (ПВХ), эпоксидные, феноло-, мочевино- и меламиноформальдегидные смолы³⁷. В работе Н. Г. Герасимовой, Е. А. Миколайчука и М. И. Колосовой сообщается о методе обработки мокрого археологического дерева поликапролактамом, который, по мнению авторов, особенно подходит для хвойных пород³⁸.

2.3. Методы консервации мокрой древесины с использованием водорастворимых соединений

Широкое распространение получили карбамидоформальдегидные смолы, особенно низкомолекулярные олигомеры – фенолоспирты³⁹. Было выявлено, что значительное повышение механической прочности достигается при обработке древесины низкомолекулярными смолами, которые хорошо проникают в её микроструктуру. Фенолоспирты диффундируют в мокрую древесину, вытесняя воду как из полостей клетки, так и из клеточных стенок. При такой обработке с увеличением концентрации фенолоспиртов возрастают плотность археологической древесины и предел прочности при сжатии вдоль волокон⁴⁰. К недостаткам этого метода относятся наличие усадок обработанных объектов и, в ряде случаев, постепенное изменение цвета древесины в жёлтый, далее в красно-коричневый, а также негативное влияние фенолоспиртов на здоровье человека.

³⁵ Никитин, Мельникова. С. 119–125.

³⁶ Стабилизация деформировавшегося мокрого дерева путем сушки при температуре ниже 0°C: [Реф.] // РИХМХЦ–НПС. 1976. Вып. 3. С. 28–29.

³⁷ Никитин, Мельникова. С. 109–130.

³⁸ Рымарь. С. 14–16.

³⁹ Вихров Ю. В., Казанская С. Ю. Опыт консервирования деградированной древесины: [Реф.] // Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. НПС. М., 1983. Вып. 6. С. 17–21; Никитин, Мельникова. С. 109–130.

⁴⁰ Вихров Ю. В., Казанская С. Ю. Там же. С. 17–21.

Авторы одной из статей сообщают о методе консервации с использованием глицерина и поливинилового спирта, предложенном в середине 1950-х годов сотрудниками Государственного Эрмитажа. Укрепление мокрого дерева этим способом позволило сохранить форму и размеры предмета, однако не давало необходимой прочности. Кроме того, зачастую был неудовлетворителен внешний вид предмета⁴¹.

Известен способ обработки мокрого археологического дерева соединениями хрома (водный раствор смеси бихромата натрия с хромовым ангидридом), после чего предмет пропитывают льняным маслом, которое полимеризуется при контакте с солями хрома, укрепляя структуру древесины⁴². Древесина приобретает твёрдость, устойчивость к гниению, при сохранении формы и размеров предмета. Недостатком этого метода является увеличение хрупкости дерева. Кроме того, полимеризованное льняное масло может со временем значительно изменить цвет древесины.

Ещё один, описанный в литературе, способ укрепления мокрого археологического дерева с применением алюмокалиевых квасцов, заключается в предварительной пропитке древесины глицерином⁴³.

В начале 1980-х годов проводились эксперименты по использованию сахара при консервации мокрого археологического дерева⁴⁴. Сообщается, что в результате применения этого простого и дешевого способа дерево сохраняет натуральный цвет. Однако, G. N. Grosso акцентирует внимание на проблеме поиска специального биоцида, подавляющего биологическую активность в растворах сахара⁴⁵.

2.3.1. Консервация древесины с использованием полиэтиленгликолей

Ни один из описанных выше методов не получил такого широкого распространения, как метод консервации археологической древесины полиэтиленгликолями. Методики с использованием полиэтиленгликолей достаточно полно освещены в литературе и применяются уже не одно десятилетие.

⁴¹ Никитина К. Ф., Герасимова Н. Г., Колосова М. И. О сохранности и консервации мокрой археологической древесины: [Реф.] // РИХМХЦ-РС. 1974. Вып. 5 (8). С. 14–16.

⁴² Консервация старинного мокрого дерева. Новый метод физико-химической обработки старинных предметов из дерева, пропитанного водой [Реф.]: // РИХМХЦ-НРС. 1976. Вып. 3. С. 26–27.

⁴³ Никитин, Мельникова. С. 109–130.

⁴⁴ Рымарь. С. 15; Morgys A. The sucrose conservation of 15–16th c. waterlogged wooden finds // ICOM-CC. 9th Triennial Meeting... Prepr. Dresden, 1990. Vol. I. P. 241–242; Parrent J. M. The conservation of waterlogged wood using sucrose // SC. 1985. Vol. 30. Iss. 2. P. 63–72.

⁴⁵ Рымарь. С. 15.

Полиэтиленгликоли (ПЭГ) или полиоксиэтиленгликоли – синтетические высокомолекулярные вещества, их формула: $\text{OH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, где n – число молей окиси этилена.

При комнатной температуре низкомолекулярные ПЭГ представляют собой жидкости (с молекулярной массой 200–800); по мере увеличения молекулярной массы (м.м.) они приобретают консистенцию засахаренного меда; ПЭГ с м.м. 1 200 и выше (до 6 000) представляют собой парафиноподобные вещества. ПЭГ плавятся в интервале t 40–60°C, имеют низкое поверхностное натяжение, растворимы в воде и в большинстве органических растворителей, растворы их низковязки. Растворимость в воде уменьшается с увеличением молекулярной массы. ПЭГ с м.м. 4 000 и выше практически не растворимы в воде, что позволяет использовать их для поверхностной гидрофобизации объекта, предварительно укрепленного более низкомолекулярными ПЭГ. С повышением температуры растворимость ПЭГ увеличивается, вязкость растворов уменьшается, в результате чего увеличивается их проникающая способность в пористые структуры. Вязкость ниже, а проникающая способность водно-спиртовых растворов ПЭГ выше, чем водных растворов. Кроме того, преимущество введения спирта в систему заключается в подавлении биоактивности, развивающейся в пропиточных ваннах⁴⁶. Однако высокое содержание спирта в водно-спиртовых растворах ПЭГ может привести к усадке и растрескиванию объекта уже непосредственно в пропиточной ванне. ПЭГ пластичны и при оптимальном содержании в древесине не вызывают в глубине структуры роста внутренних напряжений, которые приводят к негативным последствиям для объекта (утяжки, растрескивания и др.). ПЭГ характеризуются высокой химической стойкостью. Существенное преимущество ПЭГ и их водных и водно-спиртовых растворов состоит в том, что они экологически безопасны, в сравнении с другими материалами, используемыми в реставрации.

Традиционно насыщение археологической древесины ПЭГ осуществляют в пропиточных ваннах; для крупногабаритных объектов применяют, как правило, метод орошения, в ряде случаев используют обработку с кисти. Насыщение древесины чаще всего проводят полиэтиленгликолями с м.м. 1 000–4 000 или их смесями. Начинают пропитку с растворов низких концентраций, постепенно повышая их. В том случае, когда при консервации древесины используется ПЭГ не одной, а нескольких марок (отличающихся по м.м.), пропитку, как правило, осуществляют вначале более низкомолекулярным ПЭГ, затем – более

⁴⁶ Известно, что водные растворы ПЭГ разной м.м. являются средой для бактерий и грибов, образующих биоплёнку, которая препятствует проникновению растворов полиэтиленгликолей в древесину (Björdal C. G., Nilsson T. Observations on microbial growth during conservation treatment of waterlogged archaeological wood // SC. 2001. Vol. 46. Iss. 3. P. 211–220).

высокомолекулярными. Температура, тип растворителя, время экспозиции (в ванне) или обработки (орошение или обработка с кисти) выбираются также индивидуально, применительно к конкретному объекту. На заключительном этапе технологического процесса консервации для придания гидрофобного эффекта древесине и снижения липкости поверхности в случае необходимости экспонат обрабатывают растворами ПЭГ высокой молекулярной массы (4 000–6 000). Подобная заключительная обработка проводится, как правило, при использовании для пропитки древесины низкомолекулярных ПЭГ. Консервация древесины с применением ПЭГ продолжительна по времени (месяцы, годы) и зависит от породы древесины, степени её деградации, габаритных размеров объекта и применяемой технологии. Технологические схемы консервации древесины полиэтиленгликолями очень разнообразны и отрабатываются для каждого конкретного объекта.

В Лаборатории химических технологий реставрационных процессов ГосНИИР с 1999 г. ведутся работы по изучению свойств археологической древесины и её консервации растворами полиэтиленгликолей⁴⁷.

При разработке методик консервации археологической древесины сотрудниками лаборатории успешно решаются следующие задачи:

- поиск методов оценки степени разрушения археологической древесины;
- выбор материалов для консервации;
- отработка технологических операций консервации;
- разработка методов контроля за изменением технологических параметров процесса консервации;
- модификация консерванта с целью устранения присущих ему недостатков.

По вопросам разработки технологий консервации археологических деревянных объектов сотрудники лаборатории активно сотрудничают с коллегами из различных музеев.

12.2.2. Традиционные материалы для укрепления сухой древесины

Проблеме выбора реставрационных материалов посвящены многочисленные исследования, в которых для укрепления разрушенной древесины опробованы различные природные и синтетические материалы.

Наиболее полный перечень материалов для упрочнения древесины содержится в книге А. Унгера, в которой не только даются характеристики укрепляющих материалов, но и анализируется опыт их практического использования⁴⁸. Перевод глав, касающихся вопросов укрепления дерева, был опубликован в Экспресс-информации Государственной

⁴⁷ Гордюшина В. И., Малачевская Е. Л., Федосеева Т. С. Материалы и технологии для консервации археологических деревянных объектов // ХН. 2009. Вып. 24 (54). С. 47–58.

⁴⁸ Unger A., Unger W. Holzkonservierung. Schutz und Festigung von Kulturgut aus Holz. Leipzig, 1988. S. 71–78.

библиотеки им. В. И. Ленина в 1991–1992 гг.⁴⁹ Там же приведён перечень литературных источников. Для удобства восприятия результаты проведённых А. Унгером исследований представлены в виде таблицы, в которой перечислены наиболее часто употреблявшиеся в реставрационной практике укрепляющие материалы и способы их применения.

Таблица 2

*Перечень консолидантов природного происхождения
для упрочнения деградированной древесины*

Наименование вещества	Назначение и способ применения
Касторовое масло	Консервация мебели; компонент спирто-эфиро-смоляных композиций
Скипидар	Компонент композиции из пчелиного воска, даммары и скипидара для упрочнения древесины
Камфорное масло	Компонент композиции для упрочнения древесины
Карнаубский воск	Обработка поверхности деревянной мебели, трещин живописном слое полихромных скульптур; упрочнение древесины в объёме
Пчелиный воск	Упрочнение путем погружения в горячие воско-смоляные расплавы; заделка отверстий в поврежденной насекомыми древесине; гидрофобизация с целью защиты от влаги
Парафин	Упрочнение объектов, сильно разрушенных насекомыми; компонент композиций из пчелиного воска, карнаубского воска и терпентина; вакуумная пропитка расплавами, содержащими парафин и натуральные смолы
Микрокристаллический воск	Компонент политуры из космолоида и синтетического воска; компонент воско-смоляных пропитывающих составов
Копал	Пропитка объектов с целью снижения влагопоглощения; укрепление поверхности деревянного алтаря
Сандарак	Компонент воско-смоляных пропиточных и гидрофобизирующих составов
Даммаровая смола	Упрочнение древесины растворами в четыреххлористом углероде, ксилоле, толуоле, терпентине; компонент воско-смоляных укрепляющих составов
Глутиновые клеи	Упрочнение древесины, сильно разрушенной насекомыми, путём пропитки горячими водными растворами; в качестве связующего для клее-меловых шпаклёвок
Льняное масло	Укрепление и гидрофобизация; компонент масло-смоляных олиф, содержащих в качестве смоляного компонента сандарак, мастикс или янтарь
Древесное масло	Повышение твёрдости путём пропитки подогретым древесным маслом, растворами в терпентине; гидрофобизация, стабилизация размеров
Маковое масло	Компонент воско-смоляных композиций, содержащий в качестве смоляного компонента даммару; в качестве пластификатора цапонлака

⁴⁹ Болденкова И. Н. Реф. ст.: Унгер А. Средства для упрочнения древесины. Раздел 10 // Консервация и реставрация недвижимых памятников истории и культуры. ЭИ. М., 1992. Вып. 1–2. С. 9–35.

Как следует из Таблицы 2, укрепляющие материалы в основном включали воски, масла, смолы, водные растворы глютиновых клеев, воско-смоляные композиции и масло-смоляные олифы.

Исходя из хорошо известных свойств всех перечисленных материалов, можно смело утверждать, что достигающийся упрочняющий эффект должен сопровождаться изменением фактуры древесины (например, действие воска, воско-смоляных композиций), усадкой (например, действие глютиновых клеев) и ослаблением укрепляющего эффекта во времени. В большинстве случаев внешний вид и цвет экспоната в результате такой консервации неизбежно претерпевают необратимые изменения.

В конце 1960-х годов для реставрации живописи и предметов прикладного искусства стали применять синтетические полимерные материалы. Тогда были сделаны первые попытки использовать их в качестве консолидантов деструктурированной древесины. Хорошие результаты были получены при использовании для укрепления дерева спиртовых растворов полибутилметакрилата (ПБМА) и акрилового сополимера марки БМК-5, ранее успешно применявшихся в Государственном Эрмитаже для консервации археологической керамики и фрагментов древней живописи на лессовом основании⁵⁰. Этот способ получил широкое распространение, поскольку позволил значительно повысить механическую прочность разрушенных участков древесины, сохраняя при этом её фактуру, цвет и не вызывая усадки после высушивания⁵¹. К недостаткам ПБМА следует отнести высокое грязеудержание и склонность полимера «подтягиваться» к поверхности укрепленного объекта.

Имеются также сведения о положительном опыте использования таких полимерных материалов, как поливинилбутираль (ПВБ)⁵², сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом (марка ВХВД 65-Б)⁵³, а также полимеры и олигомеры класса акрилатов, уретанов, эпоксидов⁵⁴

⁵⁰ Гаген Л. П. Методы реставрации резного обуглившегося дерева, применяемые в Эрмитаже: [Реф.] // РИХМХЦ–РС. 1974. Вып. 5 (8). С. 16–17.

⁵¹ Алексеев В. И., Рымарь Г. И. Консервация яхты «Гранма»: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1978. Вып. 2; Цейтлина М. М., Шпунт А. С. Консервация деревянной скульптуры: // РИХМХЦ–ЭИ. М., 1977. Вып. 2. С. 23–24.

⁵² Виноградова Л. И. Археология: реставрация мелких изделий из дерева // Реставрация музейных ценностей. Научные и практические работы. М., 1999. С. 89–93; Кочнев Б. Д., Рузанов В. Д. Раннесредневековое резное дерево из Талынисор-тепе: [Реф.] // РИХМХЦ–РС. 1974. Вып. 6 (9). С. 23.

⁵³ Симакова И. С., Юрченко В. В. Применение синтетических латексов для укрепления деревянной скульптуры // Древнерусское искусство: исследование и реставрация. Сб. науч. тр. М., 1985. С. 128–133.

⁵⁴ Белецкая Е. П. и др. Консервация археологической древесины составами «СТЫК» / Е. П. Белецкая, Н. Г. Борисова, Ю. В. Солдатенко, Ж. И. Шинаев // Исследование, консервация и реставрация археологических находок. Науч. семинар. Тез. докл. Киев, 1984; Укрепление разрушенной древесины в памятниках архитектуры / [Подгот. С. Я. Шинаевым]. М., 1990.

и их композиции с кремнийорганическими олигомерами⁵⁵.

Для укрепления древесины музейных экспонатов и памятников деревянного зодчества в качестве консолидирующих материалов были рекомендованы карбамидоформаль-дегидные олигомеры (феноло-, мочевино- и меламиноформальдегидные)⁵⁶. Однако, при несомненном упрочняющем эффекте, соединения этого класса в большинстве случаев придают деревянным объектам вид и фактуру пластмассы, поэтому широкого практического применения в реставрационной практике они не нашли. Модификация карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО) кремнийорганическими соединениями дала возможность устранить вышеназванные недостатки⁵⁷.

Опыт практического использования кремнийорганических упрочняющих материалов показал, что в присутствии составов на основе щелочных силикатов (жидкое стекло), ранее широко применявшихся в реставрационной практике для укрепления сухой и мокрой древесины, протекают процессы щелочного гидролиза, что заставило отказаться от их использования.

Результаты приведённого ранее сравнительного исследования эффективности укрепления различных пород древесины растворами полимеров разных классов (ПБМА, БМК-5, Паралоид В-72, Паралоид В-82, ЭД-5, МСН-7, УР-19) показали, что максимальный эффект упрочнения был получен при пропитке образцов гнилой древесины растворами кремнийорганической смолы МСН-7 и полиуретановой смолы УР-19⁵⁸.

⁵⁵ Гордюшина В. И., Федосеева Т. С. Консолиданты для укрепления деструктированной древесины // ХН. 1999. Вып. 17. С. 86–90; Леонович А. А. и др. Комплексный состав для защиты и повышения механической прочности частично разрушенной древесины памятников архитектуры из древесных материалов / А. А. Леонович, Т. П. Голубцова, М. К. Никитин, А. Х. Ошкаев // Защита древесины и целлюлозосодержащих материалов от биоповреждений: Тез. докл. Всесоюз. конф. / Отв. ред. А. Э. Крейтус. Рига, 1989. С. 31–32.

⁵⁶ Симонов В. Г. Реставрация деревянной скульптуры С. Т. Коненкова и А. С. Голубкиной из собрания ГТГ // Современные принципы реставрации. Конечный результат реставрации: Тез. докл. М., 1995. С. 74–75; Никитин, Мельникова. С. 109–130; Шамаев В. А. Модификация древесины. М., 1991. С. 128.

⁵⁷ Осипчик В. С. и др. Исследование процессов пропитки природных материалов реакционно-способными олигомерами / В. С. Осипчик, А. И. Бессмертный, А. А. Кудашов, П. Котик // Сотрудничество Московского химико-технического института им. Д. И. Менделеева с Пражским химико-технологическим институтом: Сб. науч. тр. М., 1990. Вып. 11. С. 82–83; Разработка составов на основе реакционно-способных олигомеров для химического укрепления и консервации древесины // Разработка и совершенствование основ химии и химической технологии процессов реставрации и консервации памятников истории и культуры: Отчет. М., 1987. С. 162–224.

⁵⁸ Маргольева А. Р., Алексеева Л. Д. О некоторых свойствах древесины, пропитанной полимерными составами // Культура и искусство в СССР. Сер. Реставрация и консервация музейных ценностей. ЭИ. М., 1985. Вып. 2. С. 12–16.

Однако опыт практического использования полимера УР-19 для реставрации иконных досок оказался негативным, поскольку обработанные таким способом доски в процессе хранения в нормальных условиях деформировались из-за нарастающих внутренних напряжений, вызванных большими усадками. Наибольшее упрочнение древесины с помощью смолы МСН-7 обусловлено, скорее всего, высоким содержанием полимера, которое достигается благодаря хорошей пропитывающей способности силазанов. Корректное сопоставление эффективности укрепляющих материалов возможно лишь в случае одинакового содержания полимеров в древесине. Полученные в результате эксперимента данные свидетельствуют о способности различных полимеров максимально насыщать древесину при одинаковых исходных концентрациях.

В зарубежной реставрационной практике для укрепления музейных предметов из дерева широко используются растворы акрилового сополимера Paraloid B-72.

Польский исследователь М. Paciorek методом компьютерной томографии изучил распределение в древесине укрепляющих материалов класса акрилатов марок Paraloid B-72, Osolan K и Osolan KL, а также поливинилацетата марки Winacet R-50. Результаты исследования показали: все материалы распределяются в объёме образца неравномерно; растворы полимеров проникают на большую глубину, чем дисперсии; более равномерное распределение полимеров в древесине достигается при использовании смесей растворителей, например, таких как ксилол – уайт-спирит, толуол – ксилол, ацетон – ксилол и др.⁵⁹

Немецкие специалисты также изучали процессы пропитки растворами смол различных образцов дерева и деревянных предметов для повышения их прочности. В качестве метода исследования проникающей способности вещества использована нейтронная радиография, что позволило визуализировать процесс пропитки, длившийся несколько дней, и увидеть различия в применении смол – акриловых (Paraloid B72), эпоксидных (Araldit BY 158/HY2996) и др. Авторы полагают, что для оценки проникающей способности смолы могут быть применены методы трёхмерной томографии⁶⁰.

Основным недостатком всех ранее использовавшихся методов упрочнения древесины путем её пропитки растворами полимеров или олигомеров являются неконтролируемая глубина пропитки

⁵⁹ Paciorek M. Zastosowanie tomografii komputerowej do badania rozmieszczenia i udziaiu tworzywa w drewnie impregnowanym strukturalnie // Ochrona Zabytkow. 1992. N 3. S. 159–172.

⁶⁰ Lehmann E. et al. Maßnahmen zur Holzfestigkeitserhaltung. Neutronenradiographie als Nachweis des Eindringverhaltens von Harzen / E. Lehmann, P. Vontobel, S. Hartmann et al. // Restauro. 2005. N 3. S. 194–199.

и неравномерное распределение укрепляющего материала внутри объекта, а в некоторых случаях – изменение этого распределения во времени (явление «подтяжки»). Для преодоления этих недостатков была предложена методика, которая позволяла осуществлять полимеризацию внутри объекта реставрации. В этом случае разрушенная древесина пропитывается низкомолекулярными мономерами (или смесью низкомолекулярных мономеров с полимерами), и в условиях воздействия инициаторов полимеризации (химических, ионизирующего или УФ-излучения) внутри объекта формируются полимерные структуры, повышающие прочностные характеристики авторского материала⁶¹. Эффективными пропиточными составами для древесины, по утверждению авторов справочного пособия «Химия в реставрации», являются растворы ПММА в метилметакрилате или стироле с ускорителями и инициаторами полимеризации⁶². Акриловые мономеры и стирол – очень токсичные вещества, и работа с ними требует наличия специально оборудованных рабочих мест, изолированных от основного помещения и оснащенных мощными вентиляционными и фильтрующими устройствами, индивидуальных средств защиты, средств оказания первой медицинской помощи и пакета документов, знание и соблюдение инструкции которых гарантирует безопасность проводимых работ. В тех условиях, в которых проводятся реставрационные работы, применение акриловых мономеров и стирола, на наш взгляд, недопустимо. Впрочем, авторы пособия сами отмечают не безопасность их использования в реставрационной практике: «летучесть и токсичность этих мономеров ограничивает их применение». Метод полимеризации мономеров внутри объекта под воздействием инициаторов полимеризации, несмотря на целый ряд преимуществ по сравнению с другими методами укрепления древесины, не получил широкого распространения, так как он не безопасен для реставратора и реставрируемого объекта, и в ряде случаев для его осуществления требуется сложное оборудование.

Наибольшая глубина пропитки древесины может быть достигнута при использовании в качестве консолидантов кремнийорганических соединений (КОС). КОС имеют низкое поверхностное натяжение; их растворы более низковязки, чем растворы других полимеров и, соответственно, их проникающая способность в структуру древесины выше.

⁶¹ [Реф. ст.]: Šimunkova E. Petrifikace dřeva radiajní polymerací monomery (Pamatky a příroda. 1990. № 6. S. 346–350) // Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. Библ. информ. М., 1992. Вып. 1. С. 46–47; Šimunkova E., Zelinger J. Spevtoveny dřeva roztoky polymerach monomeru v objektu // Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Vol. 5. 1981. S. 6, 35–38.

⁶² Никитин, Мельникова. С. 109–130.

В процессе обработки растворами кремнийорганических олигомеров достигается удовлетворительный укрепляющий эффект при сохранении фактуры, цвета и внешнего вида реставрируемого объекта. Кроме того, обработка кремнийорганическими соединениями древесины позволяет сохранить газо- и паропроницаемость авторского материала, придает ему гидрофобные свойства, что, в свою очередь, предохраняет объекты реставрации от пагубного влияния влаги, и тем самым повышает их долговечность. Кремнийорганические соединения обладают целым рядом ценных свойств, присущих только этому классу соединений. В отличие от полимеров других классов, в широком диапазоне температур и влажности химические, физические и прочностные свойства КОС изменяются незначительно. Они являются одними из самых атмосферостойких полимерных соединений; относятся к классу радиационно-стойких полимеров; хорошие диэлектрики. КОС устойчивы к воздействию всех световых волн видимого спектра и ближайшей инфракрасной области; стойкость к ультрафиолету понижается с уменьшением длины волны света. Однако многие полиорганосилоксаны и особенно полидиметилсилоксаны стойки при ультрафиолетовом излучении в вакууме, что позволяет использовать их в качестве пленкообразующих в белых терморегулирующих покрытиях для космических летательных аппаратов⁶³. Кремнийорганические полимеры инертны к большинству химических реагентов, за исключением сильных оснований и концентрированных кислот, таких как серная, фосфорная, соляная, азотная и ледяная уксусная. Слабые кислоты и основания, разбавленные сильные кислоты и щелочи, растворы солей многих металлов, растворы аммиака, перекиси водорода и других реагентов практически не оказывают воздействие на кремнийорганические материалы.

Полисилоксаны и покрытия на их основе обладают сравнительно невысокой стойкостью к ароматическим и хлорированным углеводородам. Недостатком полиорганосилоксанов является ограниченная стойкость к воздействию нефтепродуктов, синтетических масел и гидравлических жидкостей. Стойкость кремнийорганических материалов к воздействию химических реагентов и растворителей в большей степени зависит от структуры полимера и строения его органических радикалов. Так, введение в молекулу полиорганосилоксана таких полярных групп, как фторорганических, нитрильных и других, повышает их химическую стойкость к действию агрессивных сред; более глубокая полнота отверждения и образование в процессе отверждения шитой трёхмерной структуры полимера также повышает устойчивость КОС к воздействию химических реагентов и растворителей.

⁶³ Молотова В. А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий. М., 1978. С. 111.

Например, перевод полиорганосилоксановых покрытий в полностью нерастворимое состояние (за счёт высокой степени отверждения и образования трехмерной структуры) может быть достигнут в процессе отверждения полимера при t 300–350°C. На практике такие высокие температуры неприемлемы, поэтому полиорганосилоксаны подвергают модификации полисилазанами, полиэлементосилазанами, титанфосфорорганическими и другими соединениями с функциональными группами (сшивающие агенты) способными вступать (при нормальных условиях) в химическое взаимодействие с гидроксильными группами полиорганосилоксанов. В результате образуются пространственные сшитые структуры, устойчивые к воздействию агрессивных сред.

Термостойкость – основное свойство кремнийорганических соединений. Многие кремнийорганические полимеры и материалы на их основе могут работать при t 180°C в течение нескольких десятилетий⁶⁴. Все кремнийорганические соединения обладают высокой морозостойкостью и являются хорошими гидрофобизаторами (в меньшей степени, метилсилоксаны).

Влияние состава и строения молекул на свойства КОС изучено достаточно полно. Установлен ряд закономерностей, позволяющих осуществлять синтез КОС с заранее заданными строением и свойствами. Свойства КОС зависят от типа и строения органических радикалов у атомов кремния, их количественного соотношения, от общей конфигурации молекул, наличия или отсутствия разветвлений, строения и состава концевых групп, наличия и местоположения гетероатомов в органических группах и основной цепи полимера и др. Например, наличие ароматического радикала у атома кремния повышает термостойкость кремнийорганического полимера (полифенилсилоксаны); наличие винильного радикала – улучшает деформационные свойства (поливинилсилоксаны); введение в молекулу полиорганосилоксана полярных групп (например, фторорганических или нитрильных) повышает прочность полимеров, их адгезию и стойкость к воздействию растворителей и химических реагентов; увеличение алкильного радикала у атома кремния приводит к повышению гидрофобных свойств полиалкилсилоксанов. Полиметил- и полиэтилсилоксаны более гибки и эластичны, чем полифенилсилоксаны, обладающие повышенной твердостью и, вместе с тем, большей хрупкостью. Сочетание в молекуле алкильных и арильных заместителей позволяет получать полимеры с наиболее ценными свойствами. Полярная группа в основной полимерной цепи (например, азот) повышает когезионные и адгезионные свойства кремнийорганических

⁶⁴ Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / Под общей ред. М. В. Соболевского. М., 1975. С. 296.

соединений: полисилазаны обладают более высокими прочностными и адгезионными свойствами, чем полисилоксаны.

Решающее влияние на свойства КОС оказывают наличие органических групп (R: метил, этил и др.), приходящихся на один атом кремния (соотношение R : Si), и количество функциональных групп, участвующих в поликонденсационном процессе (-OR: метокси, этокси и др.). Например, при отверждении олигомеров, которые являются продуктами гидролитической поликонденсации дифункциональных мономеров (R : Si равно 2), таких как диметилдиметоксисилан и др., следует ожидать получения полимеров, обладающих повышенной эластичностью; при отверждении олигомеров на основе три- (R : Si равно 1) и тетрафункциональных (R : Si равно 0) мономеров образуются жёсткие полимеры, степень сшивки, жёсткость и усадки которых увеличиваются с увеличением функциональных групп в исходном мономере.

В данном разделе большое внимание было уделено особенностям КОС в связи с тем, что для правильного и целесообразного их использования в реставрационной практике необходимо учитывать свойства КОС и взаимосвязь этих свойств со строением и составом молекул. Не менее важно понимать механизм взаимодействия КОС с обрабатываемыми материалами. Только в таком случае будет достигнут желаемый эффект от укрепления экспоната.

При консервации древесины кремнийорганическими соединениями необходимы иные технологические подходы, нежели при работе с материалами других классов. Древесина очень лёгкий и высокопористый материал, но при этом она имеет высокие прочностные показатели, превосходящие во многих случаях прочностные показатели полимеров. Следовательно, проблему упрочнения древесины в принципе нельзя решить заменой древесинного вещества полимером. Следует предположить, что эта задача может быть решена только путем укрепления стенок клеток древесины полимером, формирующим монослой на поверхности волокон. Поэтому при разработке технологии по укреплению древесины кремнийорганическими соединениями необходимо учитывать их уникальную возможность глубоко проникать в пористый объект, не заполняя, а покрывая монослоем поверхность пор. Укрепляя стенки клеток древесины и предохраняя её тем самым от пагубного воздействия влаги и агрессивной окружающей среды, сохраняя при этом паро-, газопроницаемость объекта, можно добиться большего эффекта защиты древесины, чем при использовании традиционных технологий (заполнение полимером межклеточного пространства и пустот в древесине). Увеличение содержания КОС в древесине не принесет желаемого результата в силу того, что КОС уступают по прочности применяемым для этих целей полимерам других классов. При перенасыщении древесины КОС получаемый укрепляющий эффект будет незначителен, а потери огромны. Это, прежде всего, потеря паропроницаемости, резкое

изменение свойств обработанной древесины по всей глубине пропитки и, естественно, потеря экспозиционного вида. Все это негативно скажется в недалеком будущем на состоянии памятника.

Кремнийорганические соединения, применяемые в реставрационной практике, по активности функциональных групп можно условно подразделить на следующие группы:

- – **смолы и лаки** (растворы смол) на основе полиорганосилоксанов разветвлённого и лестничного строения с малоактивными при нормальных условиях гидроксильными (-ОН) группами (марок: К-42, К-9, К-47, КМ-9К, КО-921 и др.).

Смолы и лаки способны переходить в неплавкие, нерастворимые соединения при воздействии тепла. В промышленности смолы использовались, в основном, в качестве связующего в композиционных материалах горячего отверждения. Например, полиметилфенилсилоксаны: для изготовления стеклотекстолитов и пресскомпозиций – марка К-9, для слюдяной изоляции – марка К-42, для компаундов – марка К-47. Лаки различного назначения использовались как горячей, так и пониженной температурной сушки (например, полиметилфенилсилоксановый лак марки КО-921)⁶⁵. В реставрационной практике смолы и лаки используются в виде низко концентрированных растворов, в основном, в ароматических растворителях. В качестве разбавителей могут применяться кетоны, простые и сложные эфиры, хлорированные углеводороды и др. Отверждение этих соединений в структуре древесины при нормальных условиях происходит за счёт перехода их в твёрдое состояние по мере удаления растворителя, а также очень медленного процесса структуризации по концевым гидроксильным группам (гидролитическая поликонденсация). При этом укрепляющий эффект и химстойкость отверждённых полиорганосилоксанов не высоки. С целью устранения этих недостатков, как указывалось выше, пропитывающие составы модифицируют кремнийорганическими соединениями, функциональные группы которых способны взаимодействовать при нормальных условиях с гидроксильными группами полиорганосилоксанов. Так, М. К. Никитин и Е. П. Мельникова для укрепления разрушенной древесины рекомендуют акрилаткремнийорганический состав, кремнийорганическая составляющая которого состоит из полиметилфенилсилоксана (КО-921, К-9) и полиметилсилазана (МСН-7)⁶⁶.

- – **реакционноспособные при нормальных условиях олигомерные соединения**, содержащие в основной полимерной цепи либо азот (силазаны, $-\text{Si}-\text{NH}-$), либо гидридные (-Н) или (и) алкоксигруппы (-OR), связанные с атомом кремния основной силоксановой цепи.

⁶⁵ Кремнийорганические продукты, выпускаемые в СССР. Каталог-справочник / Под ред. А. И. Горбунова. М., 1975. С. 72.

⁶⁶ Никитин, Мельникова. С. 109–130.

Например: полиорганосилазанные лаки марок МСН-7, 174-71(К 15/ 3), гидридсилазан – продукт ПР-141-50К, полиметилвинилсилазан КТ-30, гидридсилоксан – РАЗАКОР (продукт модификации ГКЖ-94), полиэтилгидридсилоксан, тетраэтоксисилан (ТЭС), метилтриэтоксисилан (МТЭС), диэтилдиэтоксисилан (ДЭДЭС) и другие алкил(арил)алкоксисиланы и продукты их гидролиза (этилсиликат-32, этилсиликат-40 – продукты гидролиза ТЭС).

В древесине, обработанной силазанами, гидрид- или алкоксисодержащими кремнийорганическими соединениями, в присутствии влаги и гидроксидов целлюлозо-гемицеллюлозного комплекса древесины протекают поликонденсационные процессы (гидролитическая поликонденсация) с образованием разветвленной пространственной структуры. Процессы гидролитической поликонденсации протекают с выделением мономерных продуктов и образованием новых силоксановых связей ($-\text{Si}-\text{O}-$). Силазаны выделяют аммиак, гидридсилоксаны – водород, алкоксисиланы или алкоксисилоксаны – соответствующий алкоксигруппе спирт (метоксигруппа – метанол, этоксигруппа – этанол и т. д.).

При выборе марки КОС необходимо учитывать влияние выделяющихся продуктов поликонденсации на реставрируемый объект. Например, при укреплении полихромной скульптуры полиорганосилазанами (для определенных видов живописи и степени разрушения) не исключается возможность изменения тональности отдельных красочных слоев живописи. Это, вероятно, связано с тем, что аммиак, являясь хорошим комплексообразователем для многих металлов переменной валентности, образует комплексные соединения с определенными пигментами живописи, которые по тональности, а иногда и по цвету отличаются от авторских.

Как во всех поликонденсационных процессах, формирование структурной сетки в кремнийорганических соединениях сопровождается усадками и ростом внутренних напряжений; при этом, чем выше функциональность олигомера, тем больше усадка. Наличие большого числа реакционноспособных групп не единственный фактор, влияющий на усадку объекта и нарастание в нем внутренних напряжений. Условия протекания поликонденсационного процесса (температура, влажность, наличие химических веществ в древесине и др.), природа и количество вводимого в древесину растворителя (влияющего на набухание и усадку древесины) и многое другое действуют на скорость формирования и регулярность полимерной сетки и соответственно на усадку и уровень внутренних напряжений.

Высокий уровень напряжений, сформировавшийся внутри реставрационного объекта, может привести в итоге к его разрушению (в случае, когда величина внутренних напряжений превышает силы когезионного взаимодействия структурных элементов объекта). Для

решения этой проблемы, прежде всего, в качестве консолидантов используют не низкомолекулярные полифункциональные олигомерные соединения, а так называемые фор- или предполимеры, то есть частично гидролизированные олигомеры с уменьшенным содержанием реакционно-способных групп, с большей молекулярной массой и с частично сформировавшейся структурной сеткой. Как правило, при этом в них вводят катализаторы направленного действия и (или) модифицирующие добавки, способствующие ускоренному протеканию релаксационных процессов и более глубокой полноте отверждения КОС в объекте. В реставрационной практике существует целый ряд различных технологических приемов, направленных на создание условий для формирования внутри реставрируемого объекта полимерных структур с максимальной глубиной отверждения. Например, предлагается способ последовательной пропитки древесины сначала фосфорсодержащими, а затем кремнийорганическими олигомерами⁶⁷. Отмечено, что при этом наблюдается устойчивый гидрофобный эффект в результате химического взаимодействия алкоксигрупп с компонентами древесины⁶⁸. Данный метод предложен для реставрации памятников деревянного зодчества⁶⁹.

Кислоты, щелочи и соли многих металлов оказывают каталитическое действие на реакции гидролитической поликонденсации. В зависимости от условий протекания поликонденсационного процесса (наличия влаги, солей в древесине, температуры и т. д.) в структуре древесины могут быть сформированы аморфная, аморфно-кристаллическая или кристаллическая структуры. Наличие избыточной влаги и солей в объекте, как правило, приводит к образованию аморфных (рыхлых, не сшитых) или аморфно-кристаллических структур, которые формируются в приповерхностных слоях древесины (все КОС

⁶⁷ Великанова Н. В., Покровская Е. И., Сидоров В. И. Силилирование древесины полиэтилгидросилоксаном // Модифицирование и защитная обработка древесины. Всесоюз. науч.-техничес. конф. Тез. докл. Красноярск, 1989. Т. 1. С. 38–39; Мельникова И. Н., Покровская Е. И., Сидоров В. И. О возможности изменения свойств древесины при последовательном модифицировании фосфор- и кремнийсодержащими соединениями // Там же. С. 32–34; Потеха В. Л., Невзорова А. Б. Исследования триботехнических характеристик композиционного материала на основе древесины и органосилоксановых жидкостей. Гомель, 1989. С. 10. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы. 20.11.1989. № 944-ХП-89.

⁶⁸ Великанова Н. В., Покровская Е. И., Сидоров В. И. Силилирование древесины полиэтилгидросилоксаном // Модифицирование и защитная обработка древесины. Всесоюз. науч.-техничес. конф. Тез. докл. Красноярск, 1989. Т. 1. С. 38–39.

⁶⁹ Мельникова И. Н., Покровская Е. И., Сидоров В. И. О возможности изменения свойств древесины при последовательном модифицировании фосфор- и кремнийсодержащими соединениями // Модифицирование и защитная обработка древесины. Всесоюз. науч.-техничес. конф. Тез. докл. Красноярск, 1989. Т. 1. С. 32–34.

хорошие гидрофобизаторы и не способны проникать в глубину мокрого объекта). Укрепляющий эффект в данном случае будет незначительным и пропадет со временем. Кроме того, аморфный кремнезем является хорошим сорбентом влаги. В случае образования аморфных структур в процессе формирования структурной полимерной сетки, в древесине появляется дополнительный источник разрушения.

В связи с выше изложенным следует отметить, что **кремнийорганические соединения**, используемые в качестве консолидантов, **имеют ограничения в применении**: недопустимо использование КОС при повышенной влажности и засоленности объекта.

Только при строгом соблюдении технологической инструкции по проведению процесса укрепления древесины кремнийорганическими соединениями, можно ожидать образование, по всей глубине пропитки, максимально сшитой, пространственной структуры полимера. Это и будет являться гарантией долговечности реставрируемого объекта.

При всей уникальности свойств кремнийорганические соединения уступают по прочностным и адгезионным свойствам полимерным соединениям других классов (акрилатам, полиуретанам, эпоксидам, полиэфирам и т. д.). Поэтому изначально кремнийорганические соединения использовались в основном как гидрофобизаторы.

Сравнительно небольшим повышением прочности экспонатов с помощью кремнийорганических соединений, модифицированных выше описанными способами, не удастся окончательно решить задачу укрепления деструктированной древесины. Эту задачу можно решить путём модификации КОС соединениями других классов. Кремнийорганические соединения совмещаются со многими органическими смолами. В качестве модифицирующих добавок применяются различные органические полимеры: сложные полиэферы (в том числе очень широко – алкидные смолы), акриловые сополимеры, эпоксидные и аминокальдегидные смолы, поливинилбутираль, производные целлюлозы⁷⁰.

В реставрационной практике наиболее широкое распространение получили консолиданты на основе акрилаткремнийорганических композиций. Идея комбинации класса акрилатов с кремнийорганическими олигомерами ранее была предложена для консервации камня⁷¹ и в отдельных случаях для укрепления древесины, однако применительно к экспонатам из дерева она практически не была реализована⁷².

⁷⁰ Молотова В. А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий. М., 1978. С. 111.

⁷¹ Маслов К. И., Макарова Л. И. Применение кремнийорганических соединений для укрепления монументальной живописи и камня. Ростов Великий; М., 2010. С. 83–110 (далее: Маслов, Макарова).

⁷² Гордюшина В. И., Малачевская Е. Л., Федосеева Т. С. Материалы и технологии для консервации археологических деревянных объектов // ХН. 2009. Вып. 24 (54). С. 47–58; Никитин, Мельникова. С. 109–130.

Модификация кремнийорганических соединений может производиться как простым механическим совмещением, так и в процессе химической соконденсации.

В первом случае отсутствует химическое взаимодействие между компонентами смеси, однако имеет место взаимодействие компонентов на уровне надмолекулярных структур. В результате – разнородные по своей природе компоненты образуют полимерную систему, представляющую собой так называемую «ВПС» – взаимопроникающую полимерную сетчатую структуру, или по-другому её называют «сетка в сетке». Кремнийорганическая составляющая образует в этом случае нерастворимую сетку, в которую «вплетены» линейные нити полиакрилата. Взаимопроникающая сетчатая система обладает свойствами, присущими каждому из её компонентов в отдельности. Подобное явление, в частности, наблюдается при смешении Paraloid B-72 (сополимера этилметакрилата и метилакрилата) и метилтриэтоксисилана (MTMOS)⁷³.

Другим примером образования «ВПС» в результате отверждения акрилаткремнийорганической композиции может служить состав, предложенный для укрепления частично разрушенной древесины: 20% раствор в ксилоле К-921, К-9 + МСН-7 + ПБМА н. в.⁷⁴ В данном случае силазан (МСН-7) взаимодействуя с гидроксилами К-921, К-9, с влагой и гидроксилами целлюлозо-гемицеллюлозного комплекса, образует сложную силоксано-силазановую структуру в которую «вплетены» молекулы полибутилметакрилата (ПБМА).

В композициях второго вида возможно химическое взаимодействие между совмещаемыми кремнийорганическими олигомерами и акриловыми полимерами. К. И. Маслов и Л. И. Макарова отмечают, что химическое взаимодействие между совмещенными компонентами возможно при условии содержания акриловой или метакриловой кислот в составе акрилового полимера⁷⁵. В качестве примера приведена реакция взаимодействия между кислотным фрагментом полиакрилата марки БМК-5 (сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой) и гидроксидом полиметилметоксисилоксана. Образующийся в результате соконденсации сополимер отличается по свойствам от акрилаткремнийорганических композиций, не содержащих кислотных групп. Например, сополимер отличается от «Болонского коктейля» или смеси полибутилметакрилата (ПБМА) и этилсиликата-40 (или любого кремнийорганического олигомера, содержащего легко гидролизуемые алкоксигруппы – OR). Акрилаты в этих композициях не содержат кислотных групп.

⁷³ Маслов, Макарова. С. 83–110.

⁷⁴ Никитин, Мельникова. С. 109–130.

⁷⁵ Маслов, Макарова. С. 83–110.

Сополимеры, образующиеся в результате соконденсации акриловых полимеров и кремнийорганических олигомеров, обладают положительными свойствами, присущими обоим компонентам, и более устойчивы (чем смеси) к расслоению при пропитке древесины.

С целью преодоления недостатков, присущих консолидантам, применяющимся в современной реставрационной практике, в Лаборатории химических технологий реставрационных процессов ГосНИИР был разработан укрепляющий материал Акрисил-95 марки А на основе акрилового сополимера (БМК-5 марки А) и кремнийорганического олигомера класса силазанов. В качестве растворителя используется смесь изопропилового спирта и пинена (или очищенного скипидара), наиболее безопасная для здоровья человека, окружающей среды и экспонатов. Пинен или очищенный скипидар вводится в состав растворителя непосредственно перед приготовлением рабочих растворов в количестве не более 20%.

Разработанный материал обладает более высокой, чем акриловый сополимер БМК-5, проникающей способностью в структуру древесины и более высокой стойкостью к воздействию температур (как положительных, так и отрицательных) и влажности. При небольшом содержании в древесине Акрисил-95 дает достаточно высокий укрепляющий эффект; при этом цвет, фактура и форма экспоната после укрепления остаются неизменными.

На основе акрилаткремнийорганического связующего разработан композиционный материал Акрисил 95 марки Б, который используется для мастиковки швов, восполнения утрат и в ряде случаев для склейки фрагментов при реставрации экспонатов из дерева⁷⁶.

В настоящее время Акрисил-95 марок А и Б широко используются при реставрации музейных экспонатов из древесины⁷⁷.

⁷⁶ Гордюшина В. И. и др. Материалы для восполнения утрат музейных экспонатов из дерева и деревянной основы живописи / В. И. Гордюшина, Е. Л. Малачевская, Т. С. Федосеева, Л. В. Медведева // ХН. 2005. Вып. 22 (52). С. 87–90.

⁷⁷ В. В. Филатов был одним из первых учёных-реставраторов, кто начал работать с Акрисилом и внёс значительный творческий вклад в отработку технологии реставрации деревянной основы живописи данным материалом (См.: Реставрация произведений русской иконописи. Учеб. пособие для уча-ся реставрационных отд-ний худож. учеб. заведений / Под ред. В. В. Филатова. М., 2007).

13.1. Введение

Данная глава посвящена пигментам, которые использовались в живописи с древнейших времён до начала XXI в. Пигменты разделены по основным цветовым группам и их химическим формулам. Представление о красочной палитре старых мастеров базируется на данных, полученных при исследованиях конкретных произведений живописи современными аналитическими методами. Также при изложении этого материала используются научно подтверждённые сведения исторических письменных источников.

Краска – двухкомпонентная система. Она состоит из *пигмента* – порошкообразного вещества, определяющего цвет, и *связующего* – органического вещества, соединяющего, связывающего отдельные цветные частицы в единую массу – краску. Пигмент не растворяется в связующем. Если цветовой компонент растворяется в связующем, он называется красителем.

Пигменты – это высокодисперсные окрашенные порошки, получаемые из природного или синтетического сырья. Некоторые из них могут быть как природного, так и синтетического происхождения. По химическому составу пигменты разделяют на *органические* и *неорганические*, по цвету – на *ахроматические* (белые, серые, чёрные) и *хроматические* (все цветные).

Неорганические пигменты представляют собой оксиды, гидроксиды и соли металлов. Их получают из природных минералов либо синтезируют.

Органические пигменты – это нерастворимые органические соединения, извлекаемые из растительного или животного сырья либо получаемые путём химического синтеза.

С точки зрения эксплуатационных свойств важными характеристиками пигментов являются:

– *укрывистость* (кроющая способность) – способность пигмента, диспергированного в связующем, перекрывать цвет подложки. Она зависит, во-первых, от разности показателей преломления пигмента и связующего, причём чем больше разница, тем более укрывистая краска; во-вторых, от размера частиц пигмента – чем он меньше, тем краска укрывистее;

– *окраска* – она обусловлена наличием определённых групп, называемых хромофорами, которые способны поглощать видимый свет в области длин волн 400–800 нм;

– *дисперсность* – размер частиц, который определяется видом оборудования и методом получения пигментов. Эта характеристика определяет укрывистость, оттенок краски, способность пигмента дис-

пергириваться в связующем и даже физико-механические свойства красочной плёнки. Та или иная степень дисперсности достигается условиями перетиранья – временем и прикладываемым усилием;

– *маслоёмкость* – это количество масла, необходимое для заполнения пустот между твёрдыми частицами пигмента и получения пластичной массы краски. Это свойство зависит от удельной поверхности частиц и распределения их по размерам, а также от смачиваемости пигмента.

13.2. Пигменты

13.2.1. Белые

1. Свинцовые белила – основной карбонат свинца $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$.

Данное соединение существует в природе в виде редкого минерала гидроцеруссита, но в живописи использовался искусственно полученный продукт. Самый ранний рецепт приготовления свинцовых белил сохранился в трактате Теофраста «О камнях» (IV–III вв. до н. э.). Свинцовые пластинки или стружки обливали виноградным уксусом и помещали в плотно закупоренном сосуде в тёплое место. Спустя некоторое время на поверхности металла образовывался белый порошкообразный налёт. Его счищали и использовали в качестве белого пигмента.

Свинцовые белила применяли с древнейших времён до начала XIX в., редко применяют и сегодня. Этот пигмент обнаружен при исследовании различных произведений станковой живописи, иконописи, живописи книжных миниатюр.

Свинцовые белила не рекомендовалось использовать для настенной живописи. Благодаря современным исследованиям установлено, что при взаимодействии свинцовых белил с внешней средой основной карбонат свинца претерпевает химическое изменение, превращаясь в тёмно-коричневый оксид PbO_2 . До конца механизм данной реакции ещё не изучен. Визуально такие участки воспринимаются чёрными. Это явление было обнаружено, например, в монастыре Давид Гареджи в Грузии, где в настенных росписях XIV в. использовались свинцовые белила, в настоящее время практически полностью превратившиеся в тёмно-коричневое соединение. Все лица и обнажённые участки тела изображённых персонажей выглядят чёрными, что долго вызывало недоумение и послужило источником различных домыслов об эстетической концепции данной школы живописи. Подобное явление отмечено и при исследовании живописи церкви Иоанна Богослова в кремле Ростова Великого. Росписи XVII в. были поновлены в XIX столетии с использованием свинцовых белил. Эти участки также «почернели» вследствие превращения основного карбоната свинца в диоксид свинца.

Несмотря на появление новых белых пигментов, свинцовые белила не были вытеснены, так как обладали определёнными преимуще-

ствами: во-первых, сильными светоотражающими свойствами; во-вторых, свинец, являясь сиккативом, способствует активному высыханию масляного связующего, а следовательно, быстрому образованию прочной красочной плёнки.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяются в минеральных кислотах с бурным выделением углекислого газа; микрохимическая реакция на ион Pb^{2+} ;¹

2. Термический тест (прокаливание до $1\ 000^{\circ}C$): гидроцеруссит $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 \rightarrow$ массикот PbO ; белый \rightarrow жёлтый.

2. Церуссит – карбонат свинца $PbCO_3$. Церуссит встречается в природе и может быть получен искусственным путём. Это соединение получается как примесь к гидроцерусситу в процессе производства свинцовых белил. Природный минерал, церуссит иногда использовался как белый пигмент. В частности, он обнаружен при исследовании нескольких картин немецкого художника XVIII в. Х. В. Э. Дитриха (1712–1774).

Аналитическое определение: аналогично свинцовым белилам, но отличить от них можно только с помощью структурных методов анализа, например, с помощью рентгеновской дифракции.

3. Мел – карбонат кальция $CaCO_3$. Мел – природный материал. Меловая порода слагается из остатков скелетов одноклеточных водорослей, фрагменты которых называются кокколитами и которые хорошо видны в световом поляризационном микроскопе при 400-кратном увеличении. Кокколиты являются диагностическим признаком мела.

По химическому составу мел, как и другие природные породы, такие как мрамор, известняк, кальцит, является углекислым кальцием, или карбонатом кальция. И только специфическая форма его отдельных частиц – кокколитов или их фрагментов – позволяет надёжно отличить его от других, идентичных по составу минералов.

Несмотря на то, что это древнейший живописный материал, мел практически не использовался в качестве белого пигмента. Как правило, он применялся для приготовления грунтов в станковой живописи. Меловые грунты были распространены в северных живописных школах – в Англии, Германии, Голландии. Во Франции, Византии и на Руси меловые грунты использовались наряду с гипсовыми. Иногда мел обнаруживают в красочных слоях как добавку к красочной смеси, но не как основу белой краски.

¹ Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи: [Учеб. пособие для художеств. вузов и учащихся худож. училищ] / Под ред. Ю. И. Гренберга. М., 1987. С. 161–168.

На мел осаждали либо смешивали с ним красные и жёлтые органические пигменты. При исследовании картин Я. Викторса, ученика Рембрандта, было установлено, что жёлтый органический пигмент смешан с мелом.

В XIX в. мел – один из компонентов фабричных грунтов, иногда в смеси со свинцовыми, цинковыми или баритовыми белилами.

Природный кристаллический карбонат кальция – кальцит, как правило, не использовался в чистом виде в качестве наполнителя грунта, в отличие от мела. Самые ранние художественные объекты – это древнеегипетские саркофаги, в них и грунт, и белила – это кальцит.

При исследовании т. н. цветных или болюсных (красных и коричневых) грунтов, помимо основного компонента – охры, в них часто обнаруживают и кальцит.

4. Известковые белила – карбонат кальция CaCO_3 . Известковые белила – продукт, полученный в процессе производства известкового раствора. Для приготовления извести исходное сырьё – мел, известняк, мраморная крошка – обжигается до оксида кальция, затем заливается (гасится) водой. Образовавшийся при этом гидроксид кальция вступает во взаимодействие с углекислым газом воздуха, опять возвращаясь к первоначальному химическому составу – карбонату кальция CaCO_3 . Но в результате форма отдельных частиц исходного сырья меняется. Поэтому, несмотря на идентичность химического состава, известковые белила отличаются от исходных материалов.

Известковые белила – это единственный белый пигмент настенной живописи, выполненной в технике фрески или темперы. Практически все дошедшие до нас древнерусские настенные росписи, написанные либо на отваре злаковых растений, либо в технике яичной темперы, в качестве белого пигмента содержат в красочных слоях известковые белила.

Если настенные росписи выполнялись на масляном связующем, то использовались и другие белые пигменты. Так, «Тайная вечеря» Леонардо да Винчи, выполненная в технике масляной живописи, написана с использованием свинцовых белил. В настенных росписях XIX в. Грановитой палаты Московского Кремля, написанных масляными красками, идентифицированы свинцовые и цинковые белила.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяются в минеральных кислотах с бурным выделением углекислого газа; качественная реакция на ион Ca^{2+} ;

2. Термический тест: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$; белый \rightarrow белый.

Так как мел, кальцит и известковые белила имеют один и тот же химический состав, микрохимический анализ не позволяет отличить их друг от друга. В этом случае необходимо прибегнуть к кристаллооптическому исследованию в поляризационном микроскопе.

5. Гипс – сульфат кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Известны три кристаллические модификации:

– гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

– полуводный гипс (алебастр) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$;

– ангидрит CaSO_4 .

Все три формы существуют в природе в виде минералов. Полуводный гипс и ангидрит могут быть получены из гипса термической обработкой.

Различные модификации сульфата кальция использовались в качестве наполнителей грунтов в Италии и Испании; в Византии, во Франции и на Руси – наряду с мелом. Самые ранние примеры использования гипсового грунта – в фаюмских портретах (II–III вв. н. э.) и энкаустических иконах (VI–VIII вв. н. э.).

Как пигмент гипс использовался в очень редких случаях. Например, в одной из композиций настенных росписей XIII в. церкви Рождества Богородицы в Ахтале (Армения).

С XIX в. гипс иногда использовали при промышленном производстве красок как инертный наполнитель.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: в минеральных кислотах при комнатной температуре не растворяется; микрохимические реакции на ионы: Ca^{2+} и SO_4^{2-} ;

2. Термический тест: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4$; белый \rightarrow белый.

Микрохимические тесты не позволяют отличить гипс, полуводный гипс и ангидрит друг от друга. Для идентификации этих соединений необходимо использовать структурные методы анализа, например, метод рентгеновской дифракции.

6. Каолин (белая глина) – алюмосиликат $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_8$. Природный материал, основной компонент которого – минерал каолинит. Редкий живописный материал, не имел широкого применения. При исследованиях обнаружен в качестве наполнителя грунта в нескольких картинах Рембрандта и других голландских художников XVII в., а также идентифицирован в грунтах закарпатских икон XVIII в.

Используется для производства фарфора.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: не растворяется в минеральных кислотах; микрохимические реакции на ионы: Al^{3+} и Si (IV);

2. Термический тест: не меняется.

Надёжная идентификация – только методами структурного анализа, например, методом рентгеновской дифракции.

7. Цинковые белила – оксид цинка ZnO . Искусственный пигмент. Партия цинковых белил для живописи (углекислый цинк ZnCO_3) была изготовлена в 1782 г. в Дижоне (Франция), однако эти белила не получили распространения. В 1796 г. в Англии был получен

патент на приготовление оксида цинка ZnO , а в 1808 г. произведена большая партия таких белил. С 1834 г. их выпускала – как акварельную краску под названием *Китайская белая* – фирма *Winsor & Newton* (Великобритания). Эти белила были дороги, медленно сохли и были плохо кроющимися.

Производство цинковых белил как масляной краски было начато в 1849–1850 гг. Наиболее часто цинковые белила встречаются в живописи после 1850 г. В какой стране они впервые были использованы, не установлено. Исследованиями в Институте М. Дорнера (Мюнхен) цинковые белила были идентифицированы в картине 1797 г. В смеси с мелом цинковые белила обнаружены в грунте картины, датированной 1837 г. В русской живописи – в смеси со *свинцовыми белилами* – встречаются с 1865 г., а в чистом виде – с 1880 г. Использовались и в более раннее время как примесь к готовым фабричным краскам других цветов.

Цинковые белила применяли не только как белую краску, но и в качестве наполнителей грунтов.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяются в минеральных кислотах; микрохимическая реакция на ион Zn^{2+} ;
2. Термический тест: не меняются.

8. Баритовые белила – сульфат бария $BaSO_4$. Природный минерал – барит (или тяжёлый шпат) и искусственный аналог, получаемый из природного барита, – *бланфикс*, о котором имеются многочисленные упоминания в литературе 1825–1827 гг. Считается, что промышленное производство бланфикса было начато около 1830 г. С этого времени баритовые белила встречаются постоянно в грунтах картин в смеси со *свинцовыми белилами* или мелом. Использовались также как добавка – инертный наполнитель – при производстве некоторых красок. Как пигмент для белой краски не применялись.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: в минеральных кислотах не растворяются; микрохимические реакции на ионы: Ba^{2+} и SO_4^{2-} ;
2. Термический тест: не меняются.

9. Литопон – смесь сульфида цинка ZnS и сульфата бария $BaSO_4$. В 1847 г. пигмент был выпущен под названием *Металлическая белая*. Предложение по применению сделано в 1871–1874 гг. Как художественная краска литопон редко использовался в позднем XIX в. Его применяли и применяют как наполнитель грунта, в производстве дешёвых плакатных и акварельных красок, как пигмент для пастели, масляных красок и как наполнитель синтетических органических красок.

Аналитическое определение:

1. Микрoхимические тесты: растворяется в минеральных кислотах с выделением сероводорода H_2S ; микрoхимические реакции на ионы: Zn^{2+} , Ba^{2+} , S^{2-} , SO_4^{2-} ;

2. Термический тест: не меняется.

10. Титановые белила – оксид титана TiO_2 . В природе существует в трёх кристаллических формах. Две из них – *рутил* и *анатаз* – получали для приготовления красок. Промышленное производство пигмента, содержащего 25% TiO_2 и сульфат бария, было начато в США в 1919 г. Титановые белила, изготовленные до 1938 г., представляли собой анатаз. В 1938 г. были получены титановые белила рутильной формы, и к концу 1940-х гг. производство анатаза практически прекратилось.

Художественную краску – титановые белила – впервые выпустили в США в 1920 г., во Франции – в 1925–1926 гг., а затем в Англии, Норвегии, Германии, Нидерландах. Советские титановые белила (с 25% цинковых белил) производили с 1972–1973 гг.

Используются для приготовления как белой краски, так и грунтов.

Аналитическое определение:

1. Микрoхимические тесты: в минеральных кислотах не растворяются; микрoхимическая реакция на ион $Ti(IV)$;

2. Термический тест: не меняются.

13.2.2. Синие

1. Александрийская фритта – силикат кальция и меди $CaCuSi_4O_{10}$. Древнейший искусственный синий пигмент. Получали сплавлением медной соли, песка и соды. В природе существует редкий минерал аналогичного состава – купрореванит, но в живописи он не использовался.

Александрийская фритта описана Плинием в «Натуральной истории» (I в. н. э.) и Теофрастом. Обнаружена в различных произведениях Древнего Египта – в росписях саркофагов, масок, в фаюмских портретах, настенных росписях гробниц; росписях скифских саркофагов и в настенных росписях древнего царства Урарту (VII в. до н. э.), а также в синайских энкаустических иконах (VI–VIII вв.). С VIII в. александрийская фритта не встречается в живописи.

Аналитическое определение:

1. Микрoхимические тесты: в минеральных кислотах не растворяется; микрoхимическая реакция на ион Cu^{2+} ;

2. Термический тест: не изменяется.

Надёжная идентификация – с помощью методов структурного анализа, например, методом рентгеновской дифракции.

2. Ультрамарин – алюмосиликат натрия и серы $Na_8-10Al_6Si_6O_{24}S_{24}$.

Натуральный ультрамарин получают из природного минерала лазурита (или ляпис-лазури). Самые ранние письменные свидетельства об ис-

пользовании этого минерала в живописных целях содержатся у Теофраста и Плиния. В Европу минерал привозили из Бадахшана, расположенного на территории современного Афганистана. Отсюда происхождение слова «ультрамарин» (от *лат.* *ultra* – более и *mare* – море), т. е. привезённый из-за моря. Дальний путь, сложный процесс переработки исходного сырья (освобождение от пустой породы и получение максимально обогащённого синими частицами пигмента), красивый – синий с фиолетовым – оттенком цвет, а также стойкость, свойственная силикатам, способствовали высокой стоимости пигмента, который во все времена ценился на вес золота.

В XI–XVI вв. был не только одной из самых любимых живописцами, но и самых дорогих синих красок. Чаще использовался в Италии, чем на севере Европы. Применялся без каких-либо ограничений в различных техниках и во всех видах живописи – как в западноевропейской, так и в древнерусской – в книжной миниатюре, в станковой живописи, в иконописи, в настенной живописи.

Самые ранние примеры использования ультрамарина – в энкаустических иконах (VII–VIII вв.), в иконе «Пётр и Павел» (XI в., Новгородский художественный музей), в византийских иконах XII–XIV вв. (Музеи Московского Кремля, Государственный музей изобразительных искусств им. А. С. Пушкина, Ярославский художественный музей), в настенных росписях новгородских соборов (например, Софийского собора XII в., церкви Спаса на Нередице XII в.), в росписях церкви Рождества Богородицы (XIII в., Ахтала).

В 1828 г. был получен *искусственный ультрамарин*, не отличающийся по составу от природного, но уступающий по цвету и значительно более дешёвый. С 1830 г. было начато промышленное производство, и с этого момента он стал широко применяться в живописи.

В качестве побочных продуктов при производстве искусственного ультрамарина получали *зелёный, красный и фиолетовый ультрамарин*. Для производства художественных красок эти пигменты, по-видимому, использовали редко, хотя фиолетовый ультрамарин был обнаружен в нескольких картинах П. Кончаловского.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах, обесцвечиваясь, с выделением сероводорода H_2S ; микрохимическая реакция на ион S^{2-} ;

2. Термический тест: не изменяется.

Для отличия природного пигмента от искусственного необходимо кристаллооптическое исследование в поляризационном микроскопе (частицы искусственного ультрамарина очень мелкие, с округлыми краями, в отличие от частиц природного минерала, имеющих вид стекловидных осколков с острыми краями).

3. Азурит – основной карбонат меди $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Один из самых распространённых синих пигментов. Получали из природного минерала азурита.

Натуральный пигмент использовался во всех видах живописных техник без ограничения. Известен в Древнем Египте в конце III тыс. до н. э. Описан Теофрастом и Плинием, но в классическом мире, по-видимому, не получил распространения. После Плиния об азурите впервые сообщает «Неаполитанский кодекс» XIV в. На основании исследований живописи считалось, что азурит ранее XIV в. не использовали, хотя он был обнаружен на синайской иконе VIII в., а также в таких ранних произведениях, как энкаустическая икона «Богоматерь с младенцем» (VI в.), икона «Спас Златые Власы» (XIII в.), настенные росписи церкви Федора Стратилата (XIV в., Новгород), церкви Рождества Богородицы Ферапонтова монастыря (XVI в.) и церкви Рождества Богородицы (Ахтала).

Искусственный азурит. Искусственный аналог природного азурита появился в произведениях живописи, начиная с XVII в. Его получали осаждением содой из растворов медных солей, например, хлорида меди. Этот пигмент обнаруживают при исследовании произведений как станковой, так и настенной живописи. Он химически стабилен в иконописи и в произведениях, выполненных в технике масляной живописи. Но, в отличие от природного азурита, искусственный пигмент не стабилен в настенной живописи. Долгое время в среде реставраторов бытовало представление о перерождении азурита в малахит. Современные исследования установили факт химического изменения искусственного азурита в настенных росписях, но основной карбонат меди превращается не в малахит, а в зелёный хлорид меди – атакамит. Синие участки росписей, написанные искусственным азуритом, со временем покрываются зелёными пятнами, которые являются результатом постепенного замещения азурита атакамитом.

Необходимо ещё раз подчеркнуть, что пигмент из натурального азурита в настенных росписях химически стабилен, а т. н. «перерождение» происходит с искусственным азуритом.

Азурит широко применялся в станковой живописи вплоть до XVIII столетия. В XIX в. натуральный азурит не использовался художниками, а искусственный азурит промышленно не производился.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах с бурным выделением CO_2 ; микрохимическая реакция на ион Cu^{2+} ;

2. Термический тест: азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow$ тенорит CuO ; синий \rightarrow чёрный.

Чтобы отличить природный азурит от искусственного, необходимо кристаллооптическое исследование в поляризационном микроскопе (частицы искусственного пигмента имеют округлую, сферическую форму).

4. **Смальта – стекло $\text{CoO} \cdot n\text{K}_2\text{SiO}_3$.** Смальта – по составу стекло, окрашенное кобальтом в синий цвет. Её получали сплавлением песка, поташа с оксидом кобальта. Пигмент, не имеющий интенсивной окраски, всегда относился к дешёвым материалам.

Смальта использовалась в разных техниках и в разных видах живописи. Наиболее ранние случаи идентификации – в настенной живописи XI–XIII вв. в Монголии, в Мавзолее султана Санджара XII в. в Туркмении, в иконах XV в. из иконостаса Успенского собора Кирилло-Белозёрского монастыря.

В Венеции синее кобальтовое стекло известно с 1443 г. В Европе открытие смальты относят к середине XVI в. Она впервые упомянута Боргини в 1584 г. В XVI в. смальту производили в Германии и в Нидерландах.

Смальта широко применялась в живописи в XVI–XVIII вв. Как правило, её использовали для написания неба и в подготовительных красочных слоях под последующие слои из азурита или ультрамарина. О применении смальты в XIX в. пока нет подтверждённых данных.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: в минеральных кислотах не растворяется; микрохимическая реакция на ион Co^{2+} ;
2. Термический тест: не меняется.

5. Индиго – $(\text{C}_8\text{H}_5\text{O})_2$. Натуральный пигмент растительного происхождения, получаемый при ферментации растительного сырья. Источником получения индиго служит трава вайды красильной (*Jasatis tinctoria*) в Европе, различные виды растения *Indigofera* – в Южной и Западной Азии, горец красильный (*Poligonum tinctoria*) и олеандр (*Nerum tinctorium*) – на Кавказе, в Южной Европе, а также на Ближнем Востоке. Индиго – важнейший краситель текстильных волокон, а также пигмент для живописи – известно со времён античности. Описано Витрувием (I в. до н. э.), Теофрастом и Плинием. Очень широко использовалось в станковой живописи и в живописи книжных миниатюр, но не применялось для настенных росписей.

В 1880 г. немецкий химик Байер синтезировал искусственное индиго. С 1900 г. искусственный пигмент, как более дешёвый и не уступающий по качеству природному, вытеснил натуральный. Обнаружено в некоторых картинах художников русского авангарда 1910-х – 1920-х гг.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: не растворяется в минеральных кислотах;
2. Термический тест: сгорает.

Надёжная идентификация – с помощью тонкослойной хроматографии.

6. Вивианит – октагидрат фосфата железа (II) $2[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$. Натуральный пигмент. Обнаружен в произведениях, написанных севернее Альп между 1150 и 1235 гг., а также в сербской иконе XIII в. М. М. Наумовой.

Несмотря на бытовавшее мнение, вивианит не выявлен при исследованиях произведений древнерусской темперной и настенной живописи.

Применяется российскими иконописцами с XX в.

Аналитическое определение:

1. Микрохимический тест: растворяется в кислотах, в растворе проводят обнаружение иона Fe^{3+} ;

2. Термический тест: при прокаливании до $1\ 000^\circ\text{C}$ образуется красно-коричневый оксид Fe_3O_2 .

7. Берлинская лазурь – ферроцианид железа $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Пигмент был получен в 1704 г. Дисбахом в Берлине, а в 1724 г. началось его промышленное производство и широкое применение в живописи. Описаны отдельные случаи обнаружения берлинской лазури в картинах 1710 г., но в первой четверти XVIII в. она встречается ещё относительно редко, а во второй четверти уже широко распространена. Использовалась в иконописи, в станковой живописи и в настенной масляной живописи. Широко применяется до настоящего времени.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: не растворяется в минеральных кислотах; обесцвечивается в щелочах;

2. Термический тест: ферроцианид железа $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \rightarrow$ оксид Fe_2O_3 ; синий \rightarrow красный.

8. Синий кобальт – алюминат кобальта $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Искусственный пигмент. Широкое распространение в живописи синий кобальт получил после того, как Тенер открыл способ его фабричного производства; по одним данным это открытие было сделано в 1804 г., а по другим – промышленное производство известно с 1795 г.

С XIX в. синий кобальт широко использовался в произведениях станковой живописи, в настенной масляной живописи. Например, он обнаружен в настенных росписях Грановитой палаты Московского Кремля. Это один из самых употребляемых синих пигментов XX в.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: плохо растворяется в минеральных кислотах; микрохимическая реакция на ион Co^{2+} ;

2. Термический тест: не меняется.

9. Кобальт синий спектральный – силикат кобальта и цинка CoZnSiO_4 . Искусственный пигмент. За основу взята кристаллическая решётка минерала виллемита $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$. Со второй половины 1950-х гг. его производили на Дулёвском красочном заводе для керамической промышленности. С начала 1960-х гг. под названием *Кобальт спектральный* пигмент применяют для художественных красок.

Аналитическое определение:

1. Микрохимический тест: растворяется в разбавленной кислоте; микрохимическая реакция на ион Co^{2+} ;

2. Термический тест: не меняется.
Надёжная идентификация – поляризационная микроскопия.

10. Церулеум – станнат кобальта $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$. Впервые был получен в 1805 г., промышленное производство начато с 1860 г. Как пигмент церулеум поступил в продажу в 1868 г. Используется относительно редко, несмотря на светостойкость и хорошую совместимость с другими пигментами и связующими.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: плохо растворяется в минеральных кислотах; микрохимические реакции на ионы: Co^{2+} и $\text{Sn}(\text{IV})$;
2. Термический тест: не меняется.

11. Хром-кобальт сине-зелёный и зелёно-голубой – алюминато-хромит кобальта $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (при более высоком содержании хрома пигмент имеет зелёный оттенок).

В литературе XIX – начала XX в. данных об этом пигменте нет. Он обнаружен на одной из картин 1862 г. из собрания Schack Galerie (Мюнхен), при исследовании работ Борисова-Мусатова из собрания Государственной Третьяковской галереи, а также картин художников XX в.

Аналитическое определение:

1. Микрохимический тест: не растворяется в кислотах;
2. Термический тест: при температуре до 1000°C не меняется.

12. Марганцевая голубая – изоморфная смесь гипоманганата бария и сульфата бария $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2 \cdot n\text{BaSO}_4 \cdot m\text{BaO}$. Впервые была получена в 1907 г. Первый патент на производство пигмента выдан в 1935 г., краска поступила в продажу не ранее этого года. Широкое распространение получила с середины XX в.

Аналитическое определение:

1. Микрохимический тест: стойка к действию воды, щелочей, органических растворителей, не стойка к действию кислот и водного раствора сульфата натрия; концентрированная соляная кислота её не разлагает;
2. Термический тест: при температуре до 400°C не меняется.

13.2.3. Зелёные

1. Глауконит – силикат $\text{K}_{<1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mg})_{2-3}[\text{Si}_3(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Минеральный пигмент. Его цвет колеблется от светло-жёлтого до тёмно-зелёного, в зависимости от месторождения. Известен в живописи с древних времён и использовался без ограничения в различных живописных техниках и видах живописи.

Глауконит является основным зелёным пигментом настенной живописи, а также основным компонентом зелёного подготовительного слоя verdaccio при написании инкарната в ранней итальянской живописи.

Также он зачастую присутствует в санкирных слоях древнерусских икон. Как правило, им написаны позёмы, деревья, архитектурные кулисы.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: плохо растворяется в минеральных кислотах; микрохимическая реакция на ион Fe^{3+} ;

2. Термический тест: глауконит \rightarrow гематит Fe_2O_3 ; зелёный \rightarrow красный.

2. **Ярь-медянка** – ацетат меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Древнейший живописный пигмент. Использовался со времён античности вплоть до XIX в. Искусственное соединение, в природе не существует. Наиболее ранний рецепт получения этого пигмента содержится в трактате Теофраста: на медные пластины воздействуют парами винного уксуса. Образовавшиеся голубые кристаллы основного ацетата меди (основной ярь-медянки) подвергаются перекристаллизации в уксусе. В результате получается зелёный ацетат меди – нейтральная ярь-медянка, которая и использовалась как пигмент.

Ярь-медянка широко применялась в станковой живописи, в живописи книжных миниатюр, как правило, в смеси со свинцовыми белилами либо с жёлтым пигментом – свинцово-оловянистой жёлтой. Ярь-медянка никогда не использовалась в настенной живописи.

Растворяя ярь-медянку в смолах, получали зелёный лак, который называется *Медный резинат*. Наиболее ранний рецепт его приготовления относится к XVII в. Медный резинат использовали в лессировках по зелёным красочным слоям. Он встречается в книжных миниатюрах средневековья. Широко использовался в живописи XV–XVI вв., в русской иконописи XVII–XVIII вв. (его наносили по металлическим подложкам из серебра или золота).

До наших дней сохранилось большое количество русских рецептов XVII–XIX вв., описывающих получение зелёных «ярей» из меди и молока. Это породило легенду об использовании в древнерусской живописи молочнокислой меди (лактата меди). Воспроизведение древнерусских рецептов, осуществлённое в настоящее время, позволило установить состав получающихся по данным рецептам пигментов. Оказалось, что при взаимодействии молока с медью образуется ацетат меди. Таким образом, нет принципиальной разницы между пигментом, получающимся по западноевропейской технологии с помощью винного уксуса, и пигментом, синтезируемым с помощью своеобразной русской рецептуры.

В XIX в. художественные краски на основе медных ацетатов, по-видимому, не производили, поскольку при исследовании картин художников того времени такие краски не обнаруживаются.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимическая реакция на ион Cu^{2+} ;

2. Термический тест: разлагается до чёрного оксида меди – тенорита CuO .

Для отличия ярь-медянки от медного резината необходимо кристаллооптическое исследование в поляризационном микроскопе. Для надёжной идентификации ярь-медянки и медного резината рекомендуется метод ИК-спектроскопии.

3. Малахит – основной карбонат меди $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$. Пигмент из природного минерала известен в живописи с древнейших времён. Памятники Древнего Египта – наиболее ранние произведения искусства, в которых был обнаружен малахит. Его использовали в произведениях станковой живописи, в иконописи и в живописи книжных миниатюр. Малахит не был обнаружен в большинстве исследованных древнерусских настенных росписей, за исключением росписей Дионисия начала XVI в. в соборе Рождества Богородицы Ферапонтова монастыря.

Не сохранилось письменных свидетельств о том, когда началось производство *искусственного малахита*. Этот пигмент был идентифицирован в одном из ранних произведений живописи – итальянской иллюминированной рукописи XIV в.

Современные исследования материалов конкретных произведений живописи выявили большое разнообразие **медных соединений**, которые использовались в качестве зелёных пигментов. Так, помимо малахита, в живописи применялись следующие минералы меди:

- атакамит – основной хлорид меди $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$;
- псевдомалахит – основной фосфат меди $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 2(\text{OH})_4$;
- познякит – основной сульфат меди $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- калюметит – основной хлорид меди $\text{Cu}(\text{Cl}, \text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Эти пигменты были обнаружены при исследовании различных произведений западноевропейской живописи, а также в древнерусских иконах. Хотя необходимо подчеркнуть, что широкого употребления в иконописи эти медные минералы не имели. Зелёные медные соединения, как правило, не применялись и в древнерусских настенных росписях.

Уникальным памятником с точки зрения использованных в нём медных пигментов является церковь Рождества Богородицы Ферапонтова монастыря, расписанная в начале XVI в. Дионисием. Исследование живописных материалов данного памятника современными аналитическими методами выявило следующие медные соединения: искусственные – малахит, познякит, атакамит и природные минералы – азурит, малахит и псевдомалахит.

Существовавшее ранее представление об использовании в живописи медного силиката хризоколлы современными исследованиями не подтверждено.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: все медные пигменты растворяются в минеральных кислотах; малахит растворяется с бурным выделением углекислого газа; микрохимические реакции на ионы: Cu^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ;

2. Термический тест: все медные соединения при прокаливании разлагаются до чёрного оксида меди – тенорита CuO .

Для надёжной идентификации различных соединений меди необходимо использовать структурные методы анализа, например, метод рентгеновской дифракции. Чтобы отличить искусственный малахит от натурального, необходимо кристаллооптическое исследование в поляризационном микроскопе (частицы искусственного малахита имеют сферическую форму и называются сферолитами; в режиме «скрещённые николи» частицы пигмента пересечены чёрным крестом).

4. Швейнфуртская зелёная – арсенатоацетат меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$. Открыта в 1778 г. Прустом (Германия); в 1805 г. было осуществлено её промышленное производство. Считается, что из-за высокой ядовитости швейнфуртская зелёная с 1920 г. не употребляется, хотя её обнаруживают при исследовании картин первой половины XX в.

Использовалась в различных техниках – в акварели, в темперных и масляных красках.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимическая реакция на ион Cu^{2+} ;

2. Термический тест: разлагается до чёрного оксида меди – тенорита CuO .

Частицы пигмента имеют сферолитовую форму, что в совокупности с микрохимическими тестами позволяет диагностировать пигмент при кристаллооптическом исследовании в поляризационном микроскопе.

5. Хромовая зелень – оксид хрома Cr_2O_3 . Пигмент получен в 1809 г. Вокеленом (Франция). Оксид хрома, полученный в 1797 г., стали применять как художественную кроющую краску с 1862 г. Однако, как показали исследования живописи XIX и первой половины XX в., широкого использования не имел.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: не растворяется в минеральных кислотах; микрохимическая реакция на ион $\text{Cr}(\text{III})$;

2. Термический тест: не изменяется.

6. Изумрудная зелёная – гидроксид хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В 1837 г. начали выпускать гидроксид хрома под названием *Изумрудная зелёная*. Её широкое использование в живописи началось после того, как Гинье в 1859 г. получил патент на изготовление доступного по цене пигмента.

Изумрудная зелёная идентифицирована в картинах Тернера, ранее 1840 г. В каталоге фирмы *Winsor & Newton* пигмент с 1849 г. Он обнаружен

в работах импрессионистов (1863–1919), в более чем 70 картинах русского авангарда 1907–1921 гг. Самый распространенный зелёный пигмент второй половины XIX – XX в.

На основе изумрудной зелёной получается прозрачная лессировочная краска.

Аналитическое определение: аналогично хромовой зелёной.

Для отличия одного соединения от другого необходимо использовать поляризационную микроскопию, а также методы структурного анализа, например, метод рентгеновской дифракции.

7. Волконскоит – силикат $0,5(\text{Ca}, \text{Na})_{0,7} \cdot (\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Природный минерал, известный только на Урале, открыт в 1830 г. Первые образцы пигмента для художественных красок были представлены в СССР около 1932 г., и вскоре была выпущена масляная краска *Волконскоит*. Предположение о её использовании в древнерусской живописи не получило подтверждения.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: не растворяется в слабых минеральных кислотах; микрохимическая реакция на ион Cr (III);
2. Термический тест: не меняется.

8. Зелёный кобальт – оксид кобальта и цинка $\text{ZnO} \cdot \text{CoO}$. Пигмент был получен в 1780 г. шведом Ринманом, а с 1830 г. поступил в продажу. Во второй половине XIX и в XX в. – распространённый зелёный пигмент станковой живописи. Используется для производства масляных, темперных, казеиновых красок, а также для пастели.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: в минеральных кислотах растворяется плохо; микрохимические реакции на ионы: Co^{2+} и Zn^{2+} ;
2. Термический тест: не меняется.

13.2.4. Красные

1. Красная охра – оксид железа Fe_2O_3 . Широко распространённый природный материал различных оттенков – от розового до красно-фиолетового. Используется в живописи со времён пещерных росписей. Помимо природных месторождений, красный оксид железа получали с помощью термической обработки жёлтой охры или зелёного глауконита. Современные марсы – это искусственно приготовленные охры.

Красная охра – самый популярный красный пигмент, широко используемый в различных живописных техниках. Это основной красный пигмент настенной живописи. Он присутствует не только в красочных слоях, с его помощью на стене намечалась композиция и первоначальный рисунок.

Аналитическое определение:

1. Микрoхимические тесты: плохо растворяется в минеральных кислотах; микрoхимическая реакция на ион Fe^{3+} ;
2. Термический тест: не меняется.

2. Киноварь – сульфид ртути HgS . В качестве пигмента использовался как природный минерал – цинабарит, так и искусственно получаемый сульфид ртути аналогичного состава. Натуральный пигмент известен со времён античности, описан Теофрастом и Плинием. Искусственную киноварь впервые получили в Древнем Китае, нагревая ртуть и серу. Она впервые упоминается в европейских источниках VIII в. Промышленное производство началось в Европе с 1778 г.

В среде реставраторов существует мнение, что киноварь в настенной живописи «перерождается» – чернеет. И объясняют это тем, что красный сульфид ртути переходит в чёрный сульфид ртути. В исторических письменных источниках, в частности, у Ченнино Ченнини (1400) есть указание на то, что киноварь нельзя применять в чистом виде, а также на тех участках стены, куда падает свет луны или солнца. А для того, чтобы с киноварью ничего не случилось, её необходимо смешивать либо с охрой, либо с белилами.

Как показали современные исследования, киноварь в древнерусской настенной живописи не претерпела каких-либо изменений не только тогда, когда она, как предписывалось старинными руководствами, смешана с охрой или с известковыми белилами, но и когда использовалась в чистом виде.

Аналитическое определение:

1. Микрoхимические тесты: не растворяется в минеральных кислотах; микрoхимическая реакция на ион Hg^{2+} ;
2. Термический тест: возгоняется (исчезает).

3. Сурик – двойной оксид свинца Pb_3O_4 . Пигмент известен с античных времён. Получается путём нагревания свинцовых белил при температуре 480°C . Описан Витрувием. Наиболее ранние примеры обнаружения сурика – в фаюмских портретах и энкаустических иконах. Часто использовался в живописи книжных миниатюр. Судя по аналитическим данным, редко применялся в иконописи и в европейской станковой живописи 1300–1900 гг. Обнаружен в работе Ренуара 1876 г., найден в трёх коллекциях красок XIX в., в картинах русского авангарда.

Не рекомендовалось использовать этот пигмент в настенной живописи по той же причине, что и свинцовые белила, – сурик также превращается в коричневый диоксид свинца. При исследовании настенных росписей XVII в. в церкви Рождества Богородицы в Арбанаси (Болгария) было установлено, что чёрные пятна на оранжевых участках – результат химического изменения сурика. Однако в тех случаях,

когда сурик перекрыт другим красочным слоем (например, в росписях центрального барабана Софийского собора в Новгороде, XII в.) либо смешан с известковыми белилами (изображение румянца в лицах Константина и Елены, в том же соборе, XIII в.), никаких изменений в составе пигмента не наблюдается.

Сурик также стабилен в масляном связующем.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; при растворении в соляной кислоте HCl образуется белый осадок $PbCl_2$; микрохимическая реакция на ион Pb^{2+} ;

2. Термический тест: сурик $Pb_3O_4 \rightarrow$ массикот PbO ; оранжевый \rightarrow жёлтый.

4. Реальгар – сульфид мышьяка As_2S_2 . Природный минерал, чрезвычайно редко использовавшийся в живописи. Натуральный пигмент описан Теофилом и Плинием.

Поскольку реальгар очень редко идентифицируется в живописи, не может быть определённого вывода о временных границах его использования. Реальгар обнаружен в смеси с аурипигментом в росписях египетских саркофагов. Известно его использование в древнерусской живописи XII в. Он выявлен во французской живописи XVIII в. и в английской коробке с пастелью XIX в. Часто реальгар определяют при исследовании западноевропейской живописи XVIII в. и настенных росписей в Средней Азии.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: плохо растворяется в минеральных кислотах, с выделением H_2S ; микрохимические реакции на ионы: S^{2-} и As (V);

2. Термический тест: возгоняется (исчезает).

Для точной идентификации необходимо применять методы структурного анализа, например, метод рентгеновской дифракции.

5. Красные органические пигменты. Существует целая группа красящих веществ, с давних времён применявшихся для крашения текстильных волокон. Многие из этих красителей нашли применение и как пигменты в живописи.

Красящее вещество получали экстракцией из различных растений или из высушенных телец некоторых насекомых. Существовал и иной способ приготовления красных органических пигментов – краситель извлекали из уже окрашенных тканей. В этом случае при исследовании пигмента обнаруживают остатки окрашенных текстильных волокон.

Красные органические пигменты применяли в станковой живописи, в живописи книжных миниатюр, но не использовали в настенной живописи.

Ниже приводятся наиболее распространённые в живописи красные органические пигменты.

5.1. Античный пурпур – красно-фиолетовый пигмент. Источник: железы морских моллюсков из родов *Murex* и *Purpura*. Описан Плинием. В живописи употреблялся, по-видимому, до XV–XVI вв.

5.2. Крашплак – красно-вишнёвый пигмент. Источник: корни марены красильной *Rubia tinctoria*. В 1868 г. Грэбе и Либерман синтезировали ализарин – один из красящих компонентов крашплака, и с этого момента натуральный крашплак был вытеснен ализариновым пигментом, более светостойким и дешёвым.

5.3. Кошениль – красно-вишнёвый пигмент. Источник: кошениль («канцелярское семя») – самки насекомых, живущих на некоторых видах кактусов в Центральной Америке.

5.4. Кермес – красно-вишнёвый пигмент. Источник: кермес (червец) – самки насекомых, живущих на корнях некоторых растений: на дубах в Южной Европе и Северной Африке, на различных травах в Армении и Персии, на клубнике и ежевике в Центральной России и др.

5.5. Красное дерево, или бразильское дерево. Источник: сок деревьев вида *Caesalpinia* (Ямайка, Бразилия, Азия, Филиппины).

Аналитическое определение: пигменты данной группы – органические вещества, а, следовательно, изотропные; по этому признаку их можно отличить от минеральных кристаллических пигментов с помощью поляризационного микроскопа. Для индивидуальной идентификации красных органических пигментов необходимо использовать методы тонкослойной хроматографии, ИК- и УФ-спектроскопии.

6. Красный кадмий – сульфид кадмия CdS . Красный сульфид кадмия упоминается в русских источниках в 1905 и 1912 гг.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: плохо растворяется в кислотах с выделением H_2S ; микрохимические реакции на ионы: Cd^{2+} , S^{2-} , (II);

2. Термический тест: коричневеет.

7. Красный кадмий – сульфид-селенид кадмия $CdS \cdot CdSe$. Общепринято, что промышленное производство пигмента начато не ранее 1910 г. В каталоге фирмы *Таленс Кадмий красный* фигурирует в 1918 г., а в 1921 г. в Амстердаме краску *Красный кадмий* выпустили в тубах. В 1920 г. фирма *Лефран* выпустила сульфид-селенид кадмия современной цветовой гаммы: кадмий красный светлый, тёмный, пурпурный и оранжевый. До настоящего времени широко применяется для изготовления живописных красок.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: плохо растворяется в кислотах с выделением H_2S ; микрохимические реакции на ионы: Cd^{2+} , S^{2-} , Se (II);

2. Термический тест: коричневет.

Надёжное определение кадмия красного – методами элементного (например, спектрального, либо микросонда) или структурного анализа (например, с помощью рентгеновской дифракции).

13.2.5. Жёлтые

1. Жёлтая охра – природная смесь минералов: гидроксид железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (20–70%) + глинистые минералы.

Жёлтая охра как живописный материал известна со времён пещерных росписей. Использовалась во всех техниках без ограничения. Основной жёлтый пигмент настенной живописи. Используется и в настоящее время для производства художественных красок.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимическая реакция на ион Fe^{3+} ;

2. Термический тест: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$; жёлтый \rightarrow красный.

2. Аурипигмент – сульфид мышьяка As_2S_3 . Природный минерал. Как живописный пигмент известен с древнейших времён. Обнаружен в росписях египетских саркофагов и масок (VII в. до н. э.). Описан Теофрастом и Плинием. Использовался в древнерусской живописи, а также в европейской живописи, начиная с IX в. до позднего XIX в., включая живопись постимпрессионистов. Особенно широко применялся в живописи книжных миниатюр, значительно реже – в станковой живописи. Не использовался в настенной живописи, а также для промышленного производства красок.

Аналитическое определение: микрохимическое и термическое поведение аналогично реальгару.

Для точной идентификации необходимо применять методы структурного анализа, например, метод рентгеновской дифракции.

3. Свинцово-оловянистая жёлтая – станнат свинца: тип I – Pb_2SnO_4 и тип II – $\text{PbSn}_2\text{SiO}_7$. Пигмент искусственного происхождения. Впервые упомянут Ч. Ченнини под названием *Джаллорино*. Его состав был установлен Якоби в 1940 г. До этого считалось, что жёлтые свинцовые соединения в произведениях мастеров Северной Европы – это массикот, а в итальянской живописи – неаполитанская жёлтая.

Свинцово-оловянистая жёлтая (I) – один из наиболее известных пигментов европейской средневековой живописи. Широко использовался в станковой живописи и в живописи книжных миниатюр, в частности, в византийской книжной миниатюре. Пигмент обнаружен в иконе первой четверти XIII в. из Регенсбурга. Исследование картин разных школ выявило отдельные случаи использования этого пигмента в XIV в. Наиболее часто применялся в живописи XV–XVII вв. Дважды

идентифицирован в русских иконах XVI в. В первой половине XVIII в. встречается редко.

Свинцово-оловянистая жёлтая (II) встречается реже, чем тип (I). В древнерусской живописи этот пигмент практически не использовался. Исключение составляют рукопись XI в. «Изборник Святослава» и икона XI в. «Пётр и Павел», обнаруженная в Новгородском художественном музее.

Исследование большого количества произведений живописи позволило определить временной интервал использования свинцово-оловянистой жёлтой – 1300-е – 1750-е гг. С XIX в. производство этого пигмента прекращено.

Аналитическое определение:

1. Микрхимические тесты: плохо растворяется; микрхимические реакции на ионы: Pb^{2+} и Sn (IV);

2. Термический тест: $Pb_2SnO_4 \rightarrow SnO_2 + PbO$; жёлтый → жёлтый.

Надёжная идентификация, а также отличие первого типа пигмента от второго невозможно без структурных методов анализа, например, метода рентгеновской дифракции.

4. Неаполитанская жёлтая – антимонит свинца $Pb_ySb_{2-x}O_7$ ($2 < y < 3$; $0 < x < 1$). Известен минерал того же состава – биндгеймит, но считается, что в живописи использовали соединение, получаемое нагреванием оксидов свинца и сурьмы. Наиболее ранние случаи обнаружения – фрески школы Рафаэля (Рим, вилла Farnesina, 1510-е гг.). Пигмент использовался итальянскими художниками XVII в. Но чаще всего его обнаруживают при исследовании живописи XVIII в. В это время свинцово-оловянистая жёлтая применялась всё реже, а неаполитанская жёлтая, напротив, стала основным ярко-жёлтым пигментом станковой западноевропейской живописи.

Пигмент продолжал использоваться и в XIX в. Из 262 картин 1813–1885 гг. (собрание Schack Galerie) в 155-ти (59%) использована неаполитанская жёлтая. Также она была обнаружена в картинах русских художников XIX в. и мастеров русского авангарда. В настоящее время этот пигмент выпускается несколькими производителями.

Аналитическое определение:

1. Микрхимические тесты: плохо растворяется; микрхимические реакции на ионы: Pb^{2+} и Sb (III);

2. Термический тест: не меняется.

Надёжная идентификация – методами структурного анализа, например, методом рентгеновской дифракции.

5. Римская жёлтая – жёлтый тройной оксид свинца, олова и сурьмы $Pb_2SnSbO_{6,5}$. Два типа этого пигмента, отличающиеся разным соотношением сурьмы и олова, обнаружены во фресках школы

Рафаэля (Рим, вилла Farnesina, 1510-е гг.). Использование пигмента становится частым с 1630 г. Он выявлен в итальянских картинах XVII в. и особенно характерен для произведений, написанных в Риме. Найден в римских работах Пуссена и в картине «Благовещение» неизвестного художника (Италия, XVI в., ГМИИ им. А. С. Пушкина). О его использовании в XVIII и далее, в XIX в., на сегодняшний день не известно.

Аналитическое определение: аналогично свинцово-оловянистой и неаполитанской жёлтой.

6. Патентованная жёлтая – оксихлорид свинца $PbCl_2 \cdot 5-7PbO$. Искусственный пигмент, получали прокаливанием жёлтого оксида свинца или сурика с поваренной солью, или сплавлением частиц свинца с хлоридом аммония.

Применялся реже, чем свинцово-оловянистая и неаполитанская жёлтая. Пигмент обнаружен при исследовании двух голландских картин XVII в., в подписной картине 1776 г. немецкого художника Гарнера, в картине XVIII в. неизвестного русского мастера и в иконе XIX в.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимические реакции на ионы: Pb^{2+} и Cl^- ;
2. Термический тест: не меняется.

7. Шафран – растительный краситель кроцетин. Жёлтый органический пигмент растительного происхождения, получали из пыльцы крокуса (*Crocus sativus*).

Известен со времён античной классики как пряность и как красящее вещество. Упоминается в средневековых письменных источниках и русских рукописях XVII в. Как правило, пигмент использовался в виде лака, которым лессировались жёлтые красочные слои, например, по слою из аурипигмента. При исследовании картин голландского художника Я. Викторса было установлено, что жёлтый красочный слой из свинцово-оловянистой жёлтой лессирован жёлтым органическим пигментом.

Аналитическое определение: инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия).

8. Индийская жёлтая – Mg- и Ca-соли эксантиновой (euxanthin) кислоты. Настоящая индийская жёлтая привозилась из Восточной Индии в виде больших шарообразных кусков. Она получалась из мочи индийских коров, которых кормили листьями манго. В результате борьбы за права жителей этот пигмент с 1921 г. запрещён в мировой торговле.

Пигмент использовался в индийской живописи на бумаге в XV–XIX вв. Крайне редко его обнаруживают в станковой европейской живописи XIX в. Идентифицирован в картинах В. Борисова-Мусатова (из собрания ГТГ) и в произведениях художников русского авангарда начала XX в.

Современная краска под торговым названием *Индийская жёлтая* – либо *кобальт жёлтый*, либо синтетическое органическое вещество.

Аналитическое определение: ИК-спектроскопия.

9. Жёлтые хромовые пигменты

9.1. Жёлтый хром – PbCrO или $2\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$ (в зависимости от способа получения). Пигмент открыт в 1809 г. Вокеленом. Его промышленное производство было начато в Германии с 1820 г. Широко применялся в XIX в. В 1915 г. жёлтый хром назван одной из самых распространённых красок «современной живописи». Во второй половине XX в. практически вышел из употребления.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимические реакции на ионы: Pb^{2+} , Cr (III), Cr (VI);

2. Термический тест: темнеет.

9.2. Цинковая жёлтая – ZnCrO_4 . Предложена в 1809 г. Широко применялась для производства жёлтой краски со второй половины XIX в.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимические реакции на ионы: Zn^{2+} , Cr (III), Cr (VI);

2. Термический тест: $\text{ZnCrO}_4 \rightarrow \text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$; жёлтый \rightarrow чёрный.

9.3. Баритовая жёлтая – BaCrO_4 . Упоминается как жёлто-зелёный пигмент для фарфора. Предложена как пигмент в 1809 г. В 1860 г. писали, что хромат бария имеет бледный цвет, поэтому не может иметь коммерческого применения как жёлтая краска и не может быть предпочтён жёлтому хрому. Обнаружена в нескольких картинах художников русского авангарда.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимические реакции на ионы: Ba^{2+} , Cr (III), Cr (VI);

2. Термический тест: не меняется.

9.4. Стронциановая жёлтая – SrCrO_4 . Получена в 1808 г. Применяется с середины XIX в. Наиболее интенсивно использовалась в XX в. и продолжает применяться по настоящее время.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимические реакции на ионы: Sr^{2+} , Cr (III), Cr (VI);

2. Термический тест: не изменяется.

Надёжное определение жёлтых хромовых пигментов невозможно без применения методов элементного (например, спектрального анализа) и структурного (например, метода рентгеновской дифракции) анализа.

10. Жёлтый кадмий – сульфид кадмия CdS. Сульфид кадмия был открыт в 1817 г. С 1825 г. производился промышленно, но в 1830 г. ещё был редкостью во Франции. Широко использовался с середины XIX в. Часто обнаруживается при исследовании картин XIX–XX вв.

Существует два типа пигмента: чистое соединение и литопон – соосаждённые сульфид кадмия и сульфат бария. В 1921 г. кадмиевый литопон запатентован как *Кадмий жёлтый* с 5% сульфата бария. В 1927 г. кадмиевый литопон был произведён с 60% сульфата бария. Однако в качестве художественных красок рекомендуют только чистые кадмиевые соединения.

Пигмент имеет разнообразные оттенки жёлтого – лимонный, средний, тёмный, оранжевый. Производится и используется в живописи по настоящее время.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: плохо растворяется, выделяя сероводород H_2S ; микрохимические реакции на ионы: Cd^{2+} и S^{2-} ;
2. Термический тест: $CdS \rightarrow CdO$; жёлтый \rightarrow коричневый.

13.2.6. Фиолетовые

До XIX в. в живописи не использовали в качестве пигментов фиолетовые соединения. Старые мастера для передачи различных оттенков фиолетового цвета пользовались двумя приёмами: либо смесью нескольких пигментов (например, красного, синего и белого; или красного, чёрного и белого), либо последовательным нанесением одного слоя на другой (например, лессировка синим пигментом по красному красочному слою). Варьируя состав смеси, количественное соотношение ингредиентов, а также толщину слоёв, получали необходимый оттенок фиолетового цвета.

1. Кобальт фиолетовый тёмный кобальт – фосфат кобальта $Co_3(PO_4)_2$. Искусственный пигмент, предложен Сальветатом в 1859 г. Широко используется в живописи до настоящего времени.

2. Кобальт фиолетовый светлый 2-х типов – арсенат кобальта $Co_3(AsO_4)_2$ и арсенат кобальта и магния $Mg_2Co(AsO_4)_2$. Арсенат кобальта $Co_3(AsO_4)_2$ открыт в 1880 г. Проведённые в последние годы исследования показывают, что в действительности пигмент представлял собой арсенат магния и кобальта – $Mg_2Co(AsO_4)_2$. Этот пигмент был идентифицирован в произведениях русской живописи первой половины XX в.

3. Кобальт фиолетовый светлый – гидрат ортофосфата аммония $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$. Пигмент был впервые описан в 1943 г. и широко используется в живописи со второй половины XX в. по настоящее время.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяются в кислотах; микрохимические реакции на ионы: Co^{2+} , PO_4^{3-} ;

2. Термический тест: тёмный кобальт не меняется; светлый кобальт темнеет.

4. Марганцовая фиолетовая – двойная соль пирофосфата марганца (III) и аммония $MnNH_4P_2O_7$. Впервые получена в Нюрнберге в 1868 г. В 1890 г. предложена в Англии как пигмент фирмой *Winsor & Newton*. В 1930-х годах выпускалась фирмой *Лефран*. Сведения о производстве минимальны. При исследовании живописи XX в. обнаруживается крайне редко.

Аналитическое определение:

1. Микрохимический тест: незначительно разлагается разбавленными кислотами при комнатной температуре, а при нагревании – полностью. Раствор анализируют на присутствие ионов марганца.

2. Термический тест: не меняется.

13.2.7. Коричневые

1. Умбра натуральная – смесь минералов: $Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 20\% Mn^{4+}$ + глинистые минералы. Натуральный земляной пигмент. Использовался со времён пещерных росписей. Применялся без ограничения в различных техниках и видах живописи. Идентифицирован в живописи I–III вв.

В 1550 г. Вазари впервые упоминает *Умбрийскую землю*. Возможно, до XVI в. в живописи не использовалась.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимические реакции на ионы: Fe^{3+} , $Mn(II)$;

2. Термический тест: темнеет.

2. Охра жжёная – Fe_2O_3 + глинистые минералы.

3. Сиена жжёная, умбра жжёная – смесь безводных оксидов Fe^{3+} , Mn^{4+} , глинистые минералы. Природные пигменты, подвергнутые термической обработке. Используются с древнейших времён как коричневые пигменты.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: аналогично определению умбры;

2. Термический тест: не меняются.

4. Коричневая Ван Дейка – 90% органических веществ (гумусовая и гуминовая кислоты), оксиды железа, глинистые минералы, песок. Природный материал такого состава известен в живописи с XVI в. *Кёльнская земля* впервые упомянута де Майерном в XVII в. Определена методом ИК-спектроскопии в картинах Г. Давида (1500–1511); Веласкеса, Рубенса, Рембрандта; в серии картин американской живописи (1800–1850), в двух картинах 1870-х гг. из собрания Schack Galerie.

В XIX в. под этим названием существовал синтетический пигмент (ферроцианид меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) для акварели и масляных красок.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: плохо растворяется; микрохимическая реакция на ион Fe^{3+} ;

2. Термический тест: сгорают органические вещества, остаток красно-бурого цвета – Fe_2O_3 .

Надёжная идентификация, например, с помощью ИК-спектроскопии.

5. Асфальт – природная смесь углеводородов с неорганическими примесями. Использовался с древнейших времен как клеящее средство и как консервант, в живописи – с эпохи Возрождения. Асфальт впервые упомянут среди красок в 1584 г. В XVII в. часто использовался как лессировочная краска. Обнаружен в картине Бронзино 1540 г. Использовался русскими живописцами XIX в.

Асфальт – плохо сохнувший материал, поэтому его нельзя применять в чистом виде. В XVIII–XIX вв. некоторые художники активно использовали асфальт в подмалёвках, а также наносили его сплошным слоем. Это послужило причиной серьезных разрушений красочного слоя. Т. н. «сморщивание» поверхностного слоя, как правило, результат неумеренного использования этого пигмента.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: не растворяется;

2. Термический тест: сгорает без остатка или остаётся незначительный минеральный остаток.

Надёжное определение – с помощью метода ИК-спектроскопии.

13.2.8. Чёрные

1. Древесный уголь – углерод С (95%). Древнейший чёрный пигмент. Получался в результате сгорания без доступа воздуха различных древесных пород и растительных остатков.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: в кислотах не растворяется;

2. Термический тест: $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$, сгорает без остатка.

2. Ламповая копоть (сажа) – углерод С (95–98%). Ламповую сажу для туши получали уже в Древнем Китае при неполном сгорании минеральных и растительных масел. В Европе с XVIII в. этот пигмент производят на промышленных установках.

Аналитическое определение: аналогично растительным чёрным пигментам.

3. Слоновая чёрная, жжёная кость – углерод С (10–20%) + CaCO_3 + $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Древнейший чёрный пигмент, получаемый обугливанием костей, слоновых бивней. Использовался, как и все углеродсодержащие чёрные пигменты, без ограничений.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: частично растворяется в минеральных кислотах; микрохимические реакции на ионы: Ca^{2+} , PO_4^{3-} ;
2. Термический тест: остаток белого цвета.

13.2.9. Металлические

Металлические пигменты – тонкодисперсные порошки либо тончайшие листки – по составу представляют собой металлы или их сплавы. В качестве металлических пигментов в старой живописи использовали в основном золото, серебро и олово. Позже стали применять медь, бронзовый порошок, а в XIX в. было начато производство пигментной цинковой пыли и алюминиевой пудры.

1. Пигменты из золота (порошкообразное – творёное, листовое – сусальное золото) – Au. С древнейших времён золото использовалось для золочения различных произведений искусства. В живописи его часто применяли для золочения фоновых участков. Для этого использовалось, как правило, листовое золото. Это характерно для европейских станковых произведений XI–XV вв., створок готических алтарей, византийской и древнерусской иконописи.

Творёное золото использовалось при написании книг. Золотой краской писались либо отдельные буквы, либо часть текста, а также детали орнамента.

Листовым, или сусальным золотом наносилась инокопь (изображение складок одежд) на ранних итальянских, византийских и русских иконах.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: не растворяется в минеральных кислотах, растворяется в царской водке ($\text{HNO}_3 : \text{HCl}$, в соотношении 1 : 3);
2. Термический тест: не изменяется.

2. Пигменты из серебра (порошкообразное – творёное, листовое – сусальное серебро) – Ag. Серебро в живописи чаще всего имитировало более дорогой материал – золото. Как правило, серебро покрывалось слоем жёлтого лака, что создавало иллюзию золота. Частично золото заменяли с помощью т. н. двойника – листочка металла, состоящего из двух слоёв – серебра и золота.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяется в азотной кислоте; микрохимическая реакция на ион Ag^+ ;
2. Термический тест: не меняется.

3. Пигменты из меди (Cu), бронзы (сплав Cu и Sn), латуни (сплав Cu и Zn). В произведениях станковой живописи медные и бронзовые краски обнаруживают крайне редко. Чаще всего эти пигменты использовали для имитации позолоты на рамах и в других произведениях прикладного искусства.

Порошки меди и медных сплавов использовались в живописи модерна, обнаружены в картинах А. Лентулова, в театральных эскизах Л. Бакста.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяются в азотной кислоте; микрохимическая реакция на ионы: Cu^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Sn}(\text{IV})$;
2. Термический тест: Cu (или сплав) → тенорит CuO чёрный.

4. Пигменты из олова (оловянная фольга и творёное олово) – Sn. Упоминания об использовании олова для имитации золота содержатся в Луккском манускрипте (IX в.), у Теофила (XII в.), у Ираклия (XII–XIII вв.) и в многочисленных руководствах по живописи более позднего времени.

Довольно редко олово обнаруживают на фоновых участках ранних икон. Но при исследовании иконы «Богородица Толгская» XIV в. (Ярославский художественный музей) было установлено, что серебряный фон написан оловом.

Аналитическое определение:

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимическая реакция на ион $\text{Sn}(\text{IV})$;
2. Термический тест: не меняется.

Для надёжной идентификации металлических пигментов рекомендуется применять методы элементного анализа, например, микрорентгеноспектральный анализ со спектрометром (электронная микроскопия).

13.3. Смеси пигментов

Далеко не всегда краска состоит из одного пигмента. Как правило, пигменты смешивали для получения нужного цвета или оттенка.

Самые простые смеси – это *смеси цветных пигментов с белыми*. В произведениях станковой живописи и живописи книжных миниатюр практически всегда различные цветные пигменты смешивали с белым пигментом, как говорят, с белилами. До начала XIX в. – это свинцовые белила; позднее, помимо свинцовых белил, использовали цинковые и титановые. В настенной живописи для разбеливания цветных пигментов применяли известковые белила.

Распространённые *смеси синих и жёлтых пигментов* широко использовались во все времена и в различных техниках для создания зелёного цвета. Так, в живописи книжных миниатюр зелёную краску

получали, смешивая индиго и аурипигмент. В станковой живописи зелёный цвет создавали смесью, например, свинцово-оловянистой жёлтой и азурита. Позднее, в XVIII в., для получения зелёного цвета смешивали берлинскую лазурь и неаполитанскую жёлтую.

Как уже говорилось выше, в старой живописи не было фиолетовых пигментов. Этот цвет создавали, смешивая в разных пропорциях красные и синие пигменты, либо добавляли ещё чёрные и белые.

В средневековой живописи существовал технический приём написания инкарната – лиц и обнажённых участков тела (рук, ног). Целью этого приёма было создание объёмного изображения. Это достигалось путём предварительного нанесения на грунт тонкого слоя, на который затем накладывались последующие слои краски. Этот подготовительный слой в византийской и древнерусской живописи получил название *Санкирь*, в итальянской живописи – *Вердаччо*. Как правило, он желтовато-зелёного, коричневатого-зелёного или зелёного цвета, а по составу пигментов представлял собой смесь, состоящую из жёлтой охры, чёрной угольной и зелёного глауконита, а также мог содержать добавки киновари и других пигментов.

Подготовительный слой применялся и в древнерусских настенных росписях, например, использовалась *смесь чёрной угольной и известковых белил*, получившая название *Рефть*. Как правило, слой такого состава наносили под синие красочные слои. Такая подготовка усиливала глубину синего цвета, а в случае локальных утрат верхнего синего слоя создавала иллюзию его сохранности.

Старые мастера создавали различные оттенки не только смешением пигментов, но и последовательным нанесением одних слоёв на другие, то есть *лессировками*. Например, по слою киновари наносили прозрачный слой лака из красного органического пигмента. Ярь-медянку, смешанную со свинцово-оловянистой жёлтой, лессировали зелёным лаком из медного резината. Для получения различных оттенков фиолетового цвета – по ультрамарину или азуриту наносили тонкий слой красного органического пигмента. Для усиления яркости белого цвета применяли лессировки синим пигментом по слою белил.

Список сокращений

- КРМХЦ–ОИ. – Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. Обзорная информация. М.
- КРМХЦ–ЭИ. – Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. Экспресс-информация. М.
- НРС. – Научный реферативный сборник.
- РИХМХЦ–НРС. – Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей. Научный реферативный сборник. М.
- РИХМХЦ–ОИ. – Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей. Обзорная информация. М.
- РИХМХЦ–РС. – Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей. Реферативный сборник. М.
- РИХМХЦ–ЭИ. – Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей. Экспресс-информация. М.
- ЭИ. – Экспресс-информация.
- Сообщения ВЦНИЛКР. – Сообщения Всесоюзной Центральной научно-исследовательской лаборатории по реставрации и консервации музейных художественных ценностей. М.
- ХН. – Художественное наследие: хранение, исследование, реставрация. М.
- ICOM–СС. – ICOM Committee for Conservation.
- SC. – Studies in Conservation.

Литература

- Абдуразаков А. А., Камбаров М. К. Реставрация настенных росписей Афрасиаба. Ташкент, 1975.
- Агеева Э. Н., Антонова Е. И. О некоторых исследованиях в области консервации монументальной мраморной скульптуры // ХН. 1984. Вып. 9.
- Александрова В. Б. Совершенствование техники укрепления красочного слоя миниатюр на пергаменте // Теория и практика сохранения книг в библиотеке. Л., 1976. Вып. 8.
- Алексеев В. И., Рымарь Г. И. Консервация яхты «Гранма»: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1978. Вып. 2.
- Алексеева Е. И., Нанушьян С. Р. Кремний-органические материалы для стыковки волоконистых световодов // Волоконно-оптические системы передачи. 5-я Всесоюз. конф. Тез. докл. М., 1988. Т. 6.
- Алексеева М. Н., Черкасова З. В. Рецепт-ура водных растворов осетрового клея для дублирования станковой масляной живописи // Сообщения ВЦНИЛ-КР. 1968. Вып. 20.
- Альбаум Л. И. Из опыта консервации стальных росписей на лёссовой основе // ХН. 1977. Вып. 2.
- Андреева К. И., Жаркова Л. В. Исследование свойств некоторых полимеров, перспективных для укрепления красочного слоя миниатюр на пергаменте // Проблемы сохранности документальных материалов / Отв. ред. Д. М. Фляте. Л., 1977.
- Андреева Л. Н. О возможности использования обожженных керамических масс для восполнения утрат на керамике // Скульптура. Прикладное искусство. Реставрация. Исследования. Сб. науч. тр. М., 1993.
- Антонова Е. И. Белокаменная резьба фасадов Дмитриевского собора г. Владимира. Причины разрушения и технологические вопросы реставрации на современном этапе // Материальная база сферы культуры. Науч.-информ. сб. М., 2000. Вып. 4.
- Антонова Е. И. Технологические и организационные аспекты реставрации архитектурного декора памятников Владимира и Юрьева-Польского // Исследование и консервация памятников культуры. Памяти Леонида Аркадьевича Лелекова (1934–1988) / Сост. и науч. ред. К. И. Маслов. М., 2004.
- Балыгина Л. П., Некрасов А. П. Исследование и реставрация настенной живописи XVI века Покровской церкви Успенского монастыря г. Александрова // ХН. 1980. Вып. 6 (36).
- Балыгина Л. П., Некрасов А. П. Особенности применения синтетических материалов в практике реставрации монументальной живописи и их эффективность // Консервация и реставрация памятников истории и культуры. ЭИ. М., 1994. Вып. 5.
- Балыгина Л. П., Некрасов А. П. Укрепление и расчистка настенной живописи, находящейся под слоем набелов и записей: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1982. Вып. 2.
- Белая И. К. Смягчение и реставрация пергаментной кожи рукописей и переплетов книг // Сборник материалов по сохранности книжных фондов. М., 1961. Вып. 4.
- Белецкая Е. П. и др. Консервация археологической древесины составами «СТЫК» / Е. П. Белецкая, Н. Г. Борисова, Ю. В. Солдатенко, Ж. И. Шинаев // Исследование, консервация и реставрация археологических находок. Науч. семинар. Тез. докл. Киев, 1984.
- Богданов Г. А. и др. Реставрация станковой темперной живописи: [Учеб. для реставрац. отд-ний худож. уч-щ.] / Г. А. Богданов, Е. М. Кристи, В. В. Филатов, С. В. Филатов / Под ред. В. В. Филатова. М., 1986.
- Болденкова И. Н. Реф. из кн.: Унгер А. Средства для упрочнения древесины. Раздел 10 // Консервация и реставрация недвижимых памятников истории и культуры. ЭИ. М., 1992. Вып. 1–2.
- Боровиков А. М., Углев Б. Н. Справочник по древесине / Под ред. Б. Н. Углева. М., 1989.
- Брегман Н. Г. Реставрация позднеготических алтарей из Таллина // Реставрация музейных ценностей в СССР. Сб. ст. М., 1982. Вып. 7.
- Брил Т. Свет. Воздействие на произведения искусства / Пер. с англ. М., 1983.

- Бурый В. П. Реставрационные работы в Национальном музее Афганистана: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1982. Вып. 3.
- Бурый В. П., Ярош В. Н. Полевая консервация и первичное исследование росписей из гробницы III тыс. до н. э. в урочище Клады (Северный Кавказ) // Реставрация и консервация музейных ценностей. ЭИ. М., 1984. Вып. 7.
- Быкова Г. З. Исследование и реставрация энкаустической иконы «Мученик и мученица» // ХН. 1979. Вып. 5.
- Быкова Г. З. Средневековая живопись на пергаменте (техника, сохранность, реставрация) // КРМХЦ–ЭИ. 1990. Вып. 2.
- Быкова Г. З., Иванова А. В. Об укреплении современной терпено-клеевой живописи полимерными материалами // Сообщения ВЦНИЛКР. 1972. Вып. 28.
- Быкова Г. З., Мокрецова И. П. Средневековая книжная миниатюра на пергаменте, ее сохранность и реставрация // Сообщения ВЦНИЛКР. 1970. Вып. 26.
- Вейс А. Макромолекулярная химия желатин / Пер. с англ. Под ред. В. Н. Измайловой. М., 1971.
- Великанова Н. В., Покровская Е. И., Сидоров В. И. Силилирование древесины полиэтилгидросилоксаном // Модифицирование и защитная обработка древесины. Всесоюз. науч.-техн. конф. Тез. докл. Красноярск, 1989. Т. 1.
- Виденко С. В. Синтетические материалы в реставрации и консервации лессовых памятников // Критерии оценки качества реставрации музейных художественных ценностей: Тез. докл. / Сост. В. В. Зверев. М., 1990.
- Виноградова Л. И. Археология: реставрация мелких изделий из дерева // Реставрация музейных ценностей. Научные и практические работы. М., 1999.
- Винокурова М. и др. Новые возможности полибутилметакрилата как закрепляющего материала / М. П. Винокурова, Н. Г. Герасимова, Е. П. Мельникова, Е. Г. Шейнина // Сообщения Государственного Эрмитажа. Л., 1974. Вып. 40.
- Винокурова М. П. Реставрация расписной керамической вазы VI–VII вв. из Мерва // ХН. 1980. Вып. 6 (36). С. 60–64.
- Вихров Ю. В., Казанская С. Ю. Опыт консервирования деградированной древесины: [Реф.] // Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. НРС. М., 1983. Вып. 6.
- Волчкова М. А. Дефекты основы пергаментных рукописей и их устранение // КРМХЦ–ЭИ. 1990. Вып. 2.
- Гаген Л. П. Методы реставрации резного облупившегося дерева, применяемые в Эрмитаже: [Реф.] // РИХМХЦ–РС. 1974. Вып. 5 (8).
- Гаген Л. П. Реставрация античной фрески из Нимфея III в. до н. э. // Реставрационный сборник. СПб., 1997. № 1.
- Герасимова Н. Г., Ногид И. Л., Молчанов В. С. Очистка и сохранение стеклянных предметов в музеях. Из опыта Государственного Эрмитажа // ХН. 1975. Вып. 1 (31).
- Герасимова Н. Г., Пономарева З. В. Защита надписей, выполненных железоголовыми чернилами, при отбелке графюр и рисунков // Сообщения ВЦНИЛКР. 1967. Вып. 19.
- Геринг Б. Использование термопластичных клеев в реставрации и консервации // Международное совещание группы стран-участниц СЭВ. Тез. докл. М., 1986. С. 3.
- Голиков В. Реставрация музейных текстильных изделий: [Реф.] // Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. НРС. М., 1983. Вып. 1.
- Голиков В. П. Природные органические красители музейных текстильных изделий // Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. ЭИ. М., 1981. Вып. 1.
- Голиков В. П. и др. Использование пространственного распределения реставрационных материалов в минеральных образцах с помощью флуоресцентных зондов / В. П. Голиков, З. Ф. Жарикова, Е. А. Любавская, В. С. Окуньков // Новые материалы и технологии в реставрации произведений живописи и прикладного искусства. Науч. семинар. Тез. докл. М., 1990.
- Гордюшина В. И. и др. Материалы для восполнения утрат музейных экспонатов из дерева и деревянной основы живописи / В. И. Гордюшина, Е. Л. Малачевская, Т. С. Федосеева, Л. В. Медведева // ХН. 2005. Вып. 22 (52).

- Гордюшина В. И., Малачевская Е. Л., Федосеева Т. С. Материалы и технологии для консервации археологических деревянных объектов // ХН. 2009. Вып. 24 (54).
- Гордюшина В. И., Федосеева Т. С. Консолиданты для укрепления деструктурированной древесины // ХН. 1999. Вып. 17.
- Гренберг Ю. И. От фаюмского портрета до постимпрессионизма. История технологии станковой живописи. М., 2003.
- Гренберг Ю. И. Свод письменных источников по технике древнерусской живописи, книжного дела и художественного ремесла в списках XV–XIX вв. СПб., 1995–1998. Т. 1. Кн.1–2.
- Гренберг Ю. И., Писарева С. А. Масляные краски XX века и экспертиза произведений живописи. Состав, открытие, коммерческое производство и исследование красок. М., 2010.
- Донской Г. Г., Донская Л. Н. О реставрации стенописи Благовещенского собора г. Сольвычегодска // ХН. 1984. Вып. 9 (39).
- Донской Г. Г., Донская Л. Н. Технология реставрации стенописи // ХН. 1985. Вып. 10.
- Дринберг С. А., Ицко Э. Ф. Растворители для лакокрасочных материалов: Справ. пособие. Л., 1986.
- Елисеева Н. Е. Научные исследования в области реставрации памятников истории, культуры и музейных ценностей: [Реф.] // Культура и искусство в СССР. Сер. Музейное дело и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. ЭИ. М., 1984. Вып. 2.
- Жарикова З. Ф., Голиков В. П., Окуньков В. С. Анализ пространственного распределения реставрационных полимерных материалов в пергаменте с помощью флуоресцентных зондов // КРМХЦ–ЭИ. 1990. Вып. 2.
- Завертяева Н. В. Древесина, используемая в русском прикладном искусстве, и иконописцы XVIII–XX веков из собрания Государственного Русского музея // Тезисы III Грабарёвских научных чтений. М., 1995.
- Зворыкин Н. П. Вопросы консервации археологических деревянных конструкций на международном коллоквиуме в Людвигсбурге // Реставрация и исследование памятников культуры. М., 1975. Вып. 1.
- Иванова А. В. Материалы, примененные в реставрации настенных росписей мавзолея Гур-Эмир: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1976. Вып. 1.
- Иванова А. В. Применение синтетических полимеров для укрепления средневековых миниатюр на пергаменте // Сообщения ВЦНИЛКР. 1975. Вып. 30.
- Иванова А. В. Реставрация настенной живописи с использованием синтетических полимерных материалов: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1975. Вып. 2.
- Иванова А. В. Укрепление фрагментов живописи на лёссовой основе сополимером БМК-5 // Сообщения ВЦНИЛКР. 1973. Вып. 28.
- Иванова А. В., Лелекова О. В. Применение новых материалов для укрепления разрушенного грунта икон, скульптуры, резьбы // Сообщения ВЦНИЛКР. 1971. Вып. 27.
- Изольская Н. В. Применение глютиновых клеев в реставрации темперной живописи // Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. ЭИ. М., 1985. Вып. 6.
- Исследование специфических проблем реставрации и хранения эмалей, проводимых во ВЦНИЛКР // Проблемы музейного хранения, консервации и реставрации произведений декоративно-прикладного искусства. Семинар: Тез. докл. и сообщ. М., 1972.
- Исследование, консервация и реставрация средневековых рукописных памятников. Материалы конференции ВНИИР в 1989 г. // КРМХЦ–ЭИ. 1990. Вып. 1, 2.
- Казанская С. Ю. Некоторые особенности консервации сухой археологической древесины // Исследования, консервация и реставрация этнографических предметов. Всесоюз. науч. семинар. Тез. докл. Рига, 1987.
- Каминскене М., Пилтавичюс И. Консервация кремнийорганическими смолами К-15/3 и К-42 декоративной штукатурки, выполненной техникой «сграффито» на фасаде жилого дома в Вильнюсе: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1976. Вып. 1.
- Карасева В. Н. Укрепление красочного слоя и грунта воскосмоляными мастиками // Вопросы реставрации и консервации произведений изобразительного искусства. М., 1960.

- Киреева В. Н. Исследование пергамента // ХН. 2000. Вып. 18.
- Киреева В. Н. Новый способ очистки пергамента // ХН. 1999. Вып. 17.
- Киреева В. Н., Шаранова И. С., Захарова А. В. Реставрация пергаментных листов греческой рукописи X в. с использованием стола низкого давления // ХН. 2004. Вып. 21 (51).
- Киселев В. С. Олифа и лаки. 3-е изд., перераб. М.; Л., 1940.
- Киселев В. С., Абашикина А. Ф. Производство лаков, олиф и красок. М., 1961.
- Кобякова В. И. Консервация кожаных переплетов: защита от биоповреждений // ХН. 2000. Вып. 18.
- Ковалева Н. А. Консервация фрагментов настенной живописи из Топрак-кала: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1982. Вып. 4.
- Колпакова Л. А. Методы исследования оптических клеев // Новые клеи и технология склеивания. МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского. М., 1983.
- Консервация мокрого дерева в Народной Республике Болгарии: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1976. Вып. 3.
- Консервация старинного мокрого дерева. Новый метод физико-химической обработки старинных предметов из дерева, пропитанного водой: [Реф.]: // РИХМХЦ–НРС. 1976. Вып. 3.
- Костров Т. И. Реставрация древней монументальной живописи на лёссовой штукатурке и расписной лёссовой скульптуры // Сообщения ВЦНИЛКР. 1964. Вып. 1. Приложение 3.
- Кочнев Б. Д., Рузанов В. Д. Раннесредневековое резное дерево из Талынисор-тепе: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1974. Вып. 6 (9).
- Кремнийорганические продукты, выпускаемые в СССР. Каталог-справочник / Под ред. А. И. Горбунова. М., 1975.
- Кубло Э. К. Консервация мокрой археологической древесины как неотъемлемая часть подводных исследований. URL: <http://www.archeolog.ru/upload/docs/fileName1231361697601.rtf.3>
- Кундо Л. П., Ревацкая Г. К., Мороз М. В. Консервация и реставрация крупногабаритных деревянных изделий «замерзших» курганов назырыкской культуры Горного Алтая (IV–III вв. до н.э.) // Проблемы збереження, консервації, реставрації та експертизи музейних пам'яток. Тези доповідей V Міжнародна науково-практична конференція. 24–27 травня 2005. Київ, 2005.
- Лелеков Л. А. Монументальная живопись и мозаика: [Реф.] // Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. НРС. М., 1983. Вып. 2. С. 9–12.
- Лелеков Л. А. Работы 1975 г. в мавзолее Туман-ака: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1976. Вып. 1.
- Лелеков Л. А. Теория и история реставрации: [Реф.] // Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. НРС. М., 1983. Вып. 2.
- Лелекова О. В. Современное состояние реставрации древнерусской темперной живописи: проблемы и перспективы // РИХМХЦ–ОИ. 1985. Вып. 2.
- Лелекова О. В. Укрепление произведений древнерусской живописи // Сообщения ВЦНИЛКР. 1966. Вып. 17–18.
- Лелекова О. В. Экспериментальная работа по отслоению записей темперной живописи: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1978. Вып. 3.
- Лелекова О. В., Иванова А. В. Разработка методов отслоения записей станковой темперной и монументальной живописи // ХН. 1981. Вып. 7 (37).
- Леонович А. А. и др. Комплексный состав для защиты и повышения механической прочности частично разрушенной древесины памятников архитектуры из древесных материалов / А. А. Леонович, Т. П. Голубцова, М. К. Никитин, А. Х. Ошкаев // Защита древесины и целлюлозосодержащих материалов от биоповреждений: Всесоюз. конф. Тез. докл. / Отв. ред. А. Э. Крейтус. Рига, 1989.
- Любавская Е. А. Исследование глютиновых клеев // Реставрация и консервация музейных художественных ценностей. ЭИ. М., 1985. Вып. 6.
- Максимова Н. П. Эмульгированный клей для реставрации бумаги и ткани // Сообщения ВЦНИЛКР. 1967. Вып. 19.
- Малачевская Е. Л. Влияние органических растворителей на темперные накраски: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1983. Вып. 6.
- Малачевская Е. Л., Федосеева Т. С., Назарова И. В. Применение акриловых дисперсий в качестве реставрационных ма-

- териалов // КРМХЦ–ЭИ. 1990. Вып. 4.
- Малачевская Е. Л., Юхневская С. И. Материалы для реставрации произведений прикладного искусства из стекла и фарфора // ХН. 1999. Вып. 17.
- Маргольева А. Р. Материалы, применяемые при реставрации пергаментных рукописей // КРМХЦ–ЭИ. 1990. Вып. 2.
- Маргольева А. Р. Некоторые технологические аспекты изготовления глютиновых клеев // Реставрация памятников истории и культуры. ЭИ. М., 1988. Вып. 1.
- Маргольева А. Р., Алексеева Л. Д. О некоторых свойствах древесины, пропитанной полимерными составами // Культура и искусство в СССР. Сер. Реставрация и консервация музейных ценностей. ЭИ. М., 1985. Вып. 2.
- Маргольева А. Р., Быкова Г. З. Способ изготовления пергаментного клея и его применение в реставрации древних рукописей // ХН. 1983. Вып. 8 (38).
- Маслов К. И. О реставрации настенной живописи Грановитой палаты Московского Кремля: [Реф.] // Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. НРС. М., 1983. Вып. 8.
- Маслов К. И., Макарова Л. И. Применение кремнийорганических соединений для укрепления монументальной живописи и камня. Ростов Великий; М., 2010.
- Мельникова Е. П., Лебель М. Н. Использование полимеров в реставрации скульптуры из камня в Государственном Эрмитаже // Реставрация и консервация музейных ценностей. ЭИ. М., 1983. Вып. 2.
- Мельникова И. Н., Покровская Е. И., Сидоров В. И. О возможности изменения свойств древесины при последовательном модифицировании фосфором и кремнийсодержащими соединениями // Модифицирование и защитная обработка древесины. Всесоюз. науч.-техн. конф. Тез. докл. Красноярск, 1989. Т. 1.
- Михайлов А. Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. М., 1971.
- Мокрецова И. П. Западноевропейский средневековый переплет. Краткая история, проблемы сохранности и реставрации // ХН. М., 2003. Вып. 20 (50).
- Мокрецова И. П. Материалы и техника западноевропейской средневековой книжной живописи // Сообщения ВЦ-НИЛКР. 1967. Вып. 20.
- Мокрецова И. П. Проблемы реставрации византийских переплетов // ХН. 1995. Вып. 16.
- Мокрецова И. П., Быкова Г. З. Реставрация средневековых рукописей в России: достижения и недостатки // ХН. 2000. Вып. 18.
- Мокрецова И. П. и др. Материалы и техника византийской рукописной книги / И. П. Мокрецова, М. М. Наумова, В. Н. Киреева, Э. Н. Добрынина, Б. Л. Фонкич. М., 2003.
- Мокрецова И. П., Серов Ю. Ф. Техника и реставрация византийских переплетов // Реставрация и консервация музейных ценностей. ЭИ. М., 1987. Вып. 1.
- Мокрецова И. П., Серов Ю. Ф. Техника и реставрация романских переплетов // Реставрация памятников истории и культуры. ЭИ. М., 1988. Вып. 1.
- Мокрое дерево: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1976. Вып. 3.
- Молотова В. А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий. М., 1978.
- Молчанова О. С. Чистка оптических деталей. Методические рекомендации. 3-е изд. М., 1972.
- Мороз М. В. Реставрационные методы в археологии // Естественнонаучные методы в археологии. Рабочая программа Сибирского федерального университета. Красноярск, 2007.
- Нагматов Н. Н., Соколовский В. М. Живопись Шахристана. Опыт, реставрация и проблемы исследования: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1976. Вып. 1.
- Назарова И. В. Применение синтетических полимерных материалов в реставрации произведений искусства // КРМХЦ–ЭИ. 1990. Вып. 5.
- Назарова И. В., Ёлкина А. К. Фторлоны, их свойства и применение в реставрации и консервации произведений искусства: [Реф.] // Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. НРС. М., 1983. Вып. 6.
- Назарова И. В., Малачевская Е. Л. Изучение процессов, происходящих при рас-

- крытии темперной живописи с помощью органических растворителей // *Культура и искусство в СССР. Сер. Реставрация и консервация музейных ценностей*. ЭИ. М., 1985. Вып. 2.
- Назарова И. В., Малачевская Е. Л. О некоторых свойствах пленок осетрового клея: [Реф.] // *РИХМХЦ–НРС*. 1979. Вып. 1.
- Назарова И. В., Малачевская Е. Л., Юхневская С. И. Новые материалы в реставрации предметов прикладного искусства из стекла, фарфора и керамики // *Новые материалы и технологии в реставрации произведений живописи и прикладного искусства*. Тез. докл. М., 1990.
- Назарова О. Н. Изучение физико-механических и физико-химических свойств рыбьего клея с добавками Катамина АБ и меда // *Реставрация и консервация музейных ценностей*. Музейное дело и реставрация памятников. ЭИ. М., 1984. Вып. 9.
- Назарова О. Н., Потапов Е. Э. Исследование методом ИК-спектроскопии процессов старения рыбьего клея, содержащего Катамин АБ и мед // *Реставрация и консервация музейных ценностей*. Музейное дело и реставрация памятников. ЭИ. М., 1984. Вып. 7.
- Наумова М. М. Техника средневековой живописи: Современное представление по результатам исследований. М., 1998.
- Некрасов А. П., Балыгина Л. П. Материалы и методы реставрации монументальной живописи. Владимир, 1997.
- Некрасов А. П., Балыгина Л. П. Укрепление и расчистка настенной живописи, находящейся под слоем поверхностных загрязнений: [Реф.] // *РИХМХЦ–НРС*. 1982. Вып. 2.
- Нечиторов Ф. Г., Петушкова Ю. Н. Способ обработки коллагенсодержащих материалов. Авт. свид. № 1074533. 1983.
- Никитин М. К. Химия в реставрации. М., 1988.
- Никитина К. Ф., Герасимова Н. Г., Колосова М. И. О сохранности и консервации мокрой археологической древесины: [Реф.] // *РИХМХЦ–РС*. 1974. Вып. 5 (8).
- Новикова Л. П. Опыт реставрации монументальной звездчатой глиняной ступы: [Реф.] // *РИХМХЦ–НРС*. 1976. Вып. 1.
- Новикова Л. П. Реставрация произведений искусства из Аджина-тепе и Шахристана: [Реф.] // *РИХМХЦ–НРС*. 1976. Вып. 1.
- Осипчик В. С. и др. Исследование процессов пропитки природных материалов реакционно-способными олигомерами / В. С. Осипчик, А. И. Бессмертный, А. А. Кудашов, П. Котик // *Сотрудничество Московского химико-технического института им. Д. И. Менделеева с Пражским химико-технологическим институтом*: Сб. науч. тр. М., 1990. Вып. 11.
- Панишин Ю. А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л., 1978.
- Перминова О. И. Новый метод консервации кожаных переплетов старинных книг // *КРМХЦ–ЭИ*. 1990. Вып. 2. Исследование, консервация и реставрация средневековых рукописных памятников.
- Перминова О. И., Городничева Е. А. Пергамен, некоторые проблемы его сохранности // *Консервация и реставрация памятников истории и культуры*. ЭИ. М., 1993. Вып. 3.
- Петушкова Ю. П. Определение влагосодержания и состояния воды в пергаменте и коже методом ядерного магнитного резонанса: [Реф.] // *РИХМХЦ–НРС*. 1982. Вып. 3.
- Писарева С. А. Медные пигменты древнерусской живописи XI–XVII вв. М., 1998.
- Плендерлис Д. Дж. Консервация древностей и произведений искусства / Пер. с англ. // *Сообщения ВЦНИЛКР*. 1961. Вып. 10–11.
- Потеха В. Л., Невзорова А. Б. Исследования триботехнических характеристик композиционного материала на основе древесины и органосилоксановых жидкостей. Гомель, 1989. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы. 20.11.1989, № 944-ХП-89.
- Преображенская Г. А., Ивлев Ю. П. Консервация деревянной пластики. СПб., 2001.
- Проблемы реставрации средневековых пергаментных рукописей (техника и реставрация средневековых иллюминированных рукописей на пергаменте) // *РИХМХЦ–ОИ*. М., 1977.
- Разработка составов на основе реакционно-способных олигомеров для химического укрепления и консервации древесины // *Разработка и совер-*

- шенствование основ химии и химической технологии процессов реставрации и консервации памятников истории и культуры. Отчет. М., 1987.
- Ребрикова Н. Л., Дмитриева М. Б. Исследование рукописного пергамента, поврежденного микроорганизмами, методом электронной микроскопии // ХН. 2000. Вып. 18.
- Ребрикова Н. Л. и др. Изучение свойств модифицированного пергаментного клея и желатина для укрепления красочного слоя на пергаменте / Н. Л. Ребрикова, Г. З. Быкова, М. А. Волчкова, В. С. Петецкая, Н. Л. Петрова // ХН. 2000. Вып. 18.
- Ребрикова Н. Л., Мульдияров П. Я. Электронно-микроскопическое изучение пергамента // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. М., 1982. № 12.
- Реставрация икон. Метод. рекомендации. М., 1993.
- Реставрация произведений графики: Метод. рекомендации / Сост. Л. Л. Меглицкая, Е. А. Костинова. М., 1995.
- Реставрация произведений русской иконописи. Учеб. пособие для уч-ся реставрац. отд-ний худож. заведений / Под ред. В. В. Филатова. М., 2007.
- Реставрация произведений станковой масляной живописи: Учеб. пособие для средних художеств. заведений / Под ред. И. П. Горина и З. В. Черкасовой. М., 1977.
- Реставрация средневековой книжной миниатюры // Восстановление памятников культуры. М., 1981.
- Реставрация средневековых пергаментных рукописей // Реставрация музейных ценностей в СССР. М., 1982.
- Рылов М. А. Приготовление мяздрового клея, костяного и желатина. М., 1905.
- Рымарь Г. Мокрое археологическое дерево: [Реф.] // Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. НРС. М., 1983. Вып. 1.
- Сизов Б. Т., Лобзова Р. В., Марсий И. М. Изменение состава карбонатных пород в памятниках архитектуры после реставрационных вмешательств // Исследование и консервация памятников культуры. Памяти Леонида Аркадьевича Лелекова (1934–1988) / Сост. и науч. ред. К. И. Маслов. М.: ГосНИИР, 2004.
- Симакова И. С., Юрченко В. В. Применение синтетических латексов для укрепления деревянной скульптуры // Древнерусское искусство: исследование и реставрация. Сб. науч. тр. М., 1985.
- Симонов В. Г. Реставрация деревянной скульптуры С. Т. Коненкова и А. С. Голубкиной из собрания ГТГ // Современные принципы реставрации. Конечный результат реставрации: Тез. докл. М., 1995.
- Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / Под общей ред. М. В. Соболевского. М., 1975.
- Соколова В. О реставрации деформированных рукописей на пергамене // Теория и практика сохранения книг в библиотеке. Л., 1967. Вып. 2.
- Соколовский В. М. Монументальная живопись средневекового Шахристана. (Реставрация, реконструкция, технико-технологическое исследование, художественные особенности росписей и их место в изобразительном искусстве Средней Азии.) Автореф. дис. ... канд. ист. наук. М., 1983.
- Сорокина Е. В. Сравнительные данные по пластификации животных клеев, употребляемых в реставрационной практике // Сообщения ВЦНИЛКР. 1960. № 1. Справочное руководство по древесине / Пер. с англ. [Отв. ред. С. М. Горшин]. М.: Лесная промышленность, 1979.
- Средневековый книжный переплет. История, материалы и техника, принципы реставрации. Учеб. пособие... / [Авт.-сост. И. П. Мокрецова]. М., 2005.
- Стабилизация деформировавшегося мокрого дерева путем сушки при температуре ниже 0°C: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1976. Вып. 3.
- Страдомская М. П. Извлечение из завалов и лабораторная обработка фрагментов живописи VI–VIII вв. городища Кафыр-кале: [Реф.] // РИХМХЦ–НРС. 1976. Вып. 1.
- Субботина Т. М. Техника реставрации пергамента // Вопросы консервации и реставрации бумаги и пергамента. Л., 1962.
- Суровов И. П., Яшкина Л. И. Методика реставрации прорывов, утрат холста и

- кромки в произведениях станковой масляной живописи методом встык // ХН. 1979. Вып. 5 (35).
- Технические условия на лакокрасочные материалы / [Сост. А. Н. Васюкова, З. А. Дубовская]. М., Т. 1–2.
- Технология и исследование произведений станковой и настенной живописи: Учеб. пособие для студентов худож. ВУЗов и худож. уч-щ / Под ред. Ю. И. Гренберга. М., 2000.
- Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи: [Учеб. пособие для художеств. вузов и учащихся худож. училищ] / Под ред. Ю. И. Гренберга. М., 1987.
- Ткачукова Г. В. Исследование и реставрация художественных эмалей // ХН. 1980. Вып. 6 (36).
- Томашевич Г. Н. Новое в реставрации темперной живописи // Вопросы консервации произведений изобразительного искусства. М., 1960.
- Тростянская Е. Б., Томашевич Г. Н., Сорокина Е. В. Клеевые составы для дублирования // Вопросы реставрации и консервации произведений изобразительного искусства. М., 1960.
- Турищева Р. А., Козлов А. В. Реставрация древнего челна из коллекции ГИМ // Реставрация музейных ценностей. Научные и практические работы. М., 1999.
- Укрепление разрушенной древесины в памятниках архитектуры / [Подгот. С. Я. Шинаевым]. М., 1990.
- Урюпина М. Д. К проблеме удаления загрязнений с резьбы по дереву // Проблемы хранения и реставрации экспонатов в художественном музее. Материалы науч.-практ. семинара «Нерадовские чтения». СПб., 2001.
- Федосеева Т. С. Материалы для реставрации настенной живописи // Консервация и реставрация памятников истории и культуры. ЭИ. М., 1994. Вып. 5.
- Федосеева Т. С. Применение синтетических материалов в практике реставрации станковой масляной живописи // КРМХЦ–ОИ. 1989. Вып. 5.
- Федосеева Т. С. Реставрационные и живописные материалы. Терминологический словарь-справочник. М., 2010.
- Федосеева Т. С., Алексеева Л. Д., Пищик И. И. Метод оценки эффекта пластификации осетрового клея добавками водной сополимерной дисперсии // Реставрация и консервация музейных ценностей. ЭИ. М., 1985. Вып. 6.
- Федосеева Т. С., Малачевская Е. Л. Исследование консервантов, рекомендуемых для защиты экспонатов из корродированного стекла // ХН. 2000. Вып. 18.
- Федосеева Т. С., Малачевская Е. Л. Проблемы использования современных материалов для реставрации памятников культуры и искусства // Современные принципы реставрации. Конечный результат реставрации. Тез. докл. М., 1995.
- Федосеева Т. С., Мокрецова И. П. Опыт и перспективы использования синтетических материалов для реставрации средневековых рукописных памятников // ХН. 2000. Вып. 18.
- Филатов В. В. Методы и способы раскрытия первоначального слоя древнерусской станковой живописи // Сообщения ВЦНИЛКР. 1964. Прил. 3. Вып. 1.
- Филатов В. В. Назначение синтетических материалов в консервации настенной живописи // Консервация и реставрация памятников истории и культуры. ЭИ. М., 1994. Вып. 5.
- Филатов В. В. Об укреплении миниатюр на пергаменте // Памятники культуры. Исследования и реставрация. Л., 1963. Вып. 4.
- Филатов В. В. Реставрация настенной масляной живописи: [Учеб. пособие для высших и средних художеств. учеб. заведений]. М., 1995.
- Филатов В. В. Русская станковая темперная живопись. Техника и реставрация. М., 1961.
- Филатов В. В. Техника и реставрация темперной живописи. М., 1990.
- Филатов С. В. Отслоение записей со станковой темперной живописи с применением синтетических клеев: [Реф.] // РИМХЦ–НРС. 1977. Вып. 4.
- Филатов С. В. Отслоение настенной масляной живописи // ХН. 1984. Вып. 9 (39).
- Филатов С. В., Иванова А. В. Метод отслоения записей с применением поливинилбутираля // ХН. 1979. Вып. 5 (35).
- Фомичев А. С., Аверкина М. М., Снятковская Э. Ф. Метод структурного укрепления и защиты каменных материалов кремнийорганическими укрепляю-

- щими составами // Реставрация и консервация музейных ценностей. ЭИ. М., 1985. Вып. 7.
- Фторуглеродные пластики. Каталог-справочник. Черкассы, 1974.
- Хазанова И. А. Современные методы хранения стекла в музеях [Реф.] // РИХМХЦ-НПС. 1979. Вып. 2.
- Хазанова И. А. Хранение изделий из стекла в музеях // Проблемы музейного хранения, консервации и реставрации произведений декоративно-прикладного искусства. Семинар. Тез. докл. и сообщ. М., 1972.
- Химические материалы в реставрации дерева // Никитин М. К., Мельникова Е. П. Химия в реставрации. Справ. пособие. Л., 1990.
- Химические материалы в реставрации эмали, стекла, фарфора, художественной керамики // Никитин М. К., Мельникова Е. П. Химия в реставрации. Справ. пособие. Л., 1990.
- Цейтлина М. М., Ветер Э. И. Исследование и реставрация сграффито Бригитского костела в Гродно // ХН. 1984. Вып. 9 (39).
- Цейтлина М. М., Шпунт А. С. Консервация деревянной скульптуры // РИХМХЦ-ЭИ. 1977. Вып. 2.
- Ченнини Ч. ...Книга об искусстве или Трактат о живописи / Пер. с итал. Под ред. и с вступ. ст. А. Рыбникова. М., 1933.
- Шамаев В. А. Модификация древесины. М., 1991.
- Шейнина Е. Г. Метод реставрации росписей на различных основах // Реставрационный сборник. СПб., 1997. № 1.
- Энциклопедия полимеров / Гл. ред. В. А. Кабанов. М., 1974. Т. 2.
- Юсупова М. В. Некоторые проблемы реставрации и консервации пергаменных рукописей и переплетов // Сохранность книжных фондов. Сб. науч. тр. М., 1978. Вып. 7.
- Юсупова М. В., Иванова А. В. Использование синтетических полимеров для реставрации пергамена // ХН. 1979. Вып. 5 (35).
- Яброва Р. Р. Изучение эффективности пластификации глютинового (осетрового) клея (пластификация медом и подбор новых пластификаторов) // ХН. 1975. Вып. 1 (31).
- Яброва Р. Р. Использование фракционной растворимости для оценки влияния физических и химических факторов на глютиновые клеи // ХН. 1975. Вып. 1 (31).
- Яшкина Л. И., Малачевская Е. Л. Методические рекомендации по использованию полимерных тампонов постоянной липкости для удаления загрязнений с основы картин. М., 1995.
- Aglietto M. et al. A New Class of Fluorinated Acrylic Polymers: Protective Materials for stone / M. Aglietto, E. Passaglia, E. Taburo-ni, F. Ciardelli // ICOM-CC. 10th Triennial Meeting... Prepr. Paris, 1993. Vol. 2.
- Ambrose W. R. The freeze-drying of swamp degraded wood // Conservation of stone and wooden objects. L., 1970.
- Barov Z., Lamber F. Mechanical properties of some fill materials for ceramic conservation // ICOM-CC. 7th Triennial Meeting... Prepr. Paris, 1984. Vol. 2.
- Berger G. A. Heat-seal lining of a torn painting with BEVA 371 // SC. 1975. Vol. 20. Iss. 3.
- Berger G. A. The role of tension in the preservation on canvas paintings: a study of panoramas // ICOM-CC. 6th Triennial Meeting... Prepr. S. p., 1981.
- Berger G. A., Russel W. H. Some conservation treatments in the light of the latest stress measurements (preliminary report) // ICOM-CC. 8th Triennial Meeting... Prepr. Sydney, 1987. Vol. 1.
- Berger G. A., Russel W. H. The new stress rests on canvas paintings and some of their implications on the preservation of paintings // ICOM-CC. 7th Triennial Meeting... Prepr. Paris, 1984. Vol. 1.
- Berger G. A., Zeligler H. J. Detrimental and irreversible effects of wax impregnation on easel painting // ICOM-CC. 4th Triennial Meeting... Prepr. Venice, 1975. 11 2.
- Berns R.S., René de la Rie E. The effect of the refractive index of a varnish on the appearance of the oil paintings // SC. 2003. Vol. 48. Iss. 4.
- Björda C. G., Nilsson T. Observations on microbial growth during conservation treatment of waterlogged archaeological wood // SC. 2001. Vol. 46. Iss. 3.
- Bradly S. M. The evaluation of Hxtal NYL-1 and Loctite 350 adhesives, used in conservation of glass // ICOM-CC. 9th Triennial Meeting... Prepr. Dresden, 1990. V. 2.
- Cawley M. Some experiments on freeze-drying: design and testing of a non-vacuum

- freeze dryer // Proceedings of the ICOM Waterlogged wood working group conference. Ottawa, 1981.
- Ciabach J.* Żółknięcie żywic epoksydowych // Ochrona zabytków. 1989. N 1. Conservation Product Company. UVS Matter Varnish. USA. N.Y., 1998.
- Dauchot-Dehon M.* Les effets de solvants sur les couches picturales. 1. Alcools et acétone // Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique. 1973/74. T. 14.
- Erhardt D., Bischoff J. J.* Resin soaps and solvents in the cleaning of paintings: Similarities and differences // ICOM-CC. 10th Triennial Meeting... Prepr. 1. Wash., D.C. 1993.
- Falvey D.* The advantages of mowiol (polyvinyl alcohol): comparative studies of organic and synthetic binding media for fillers for paintings on canvas // ICOM-CC. 6th Triennial Meeting... Prepr. S. p., 1981. Vol. 1.
- Feller R. L.* Standards in the evaluation of thermoplastic resins // ICOM-CC. 5th Triennial Meeting... Prepr. S.p., 1978. Vol. 3.
- Gaguene L. P.* Experience de restauration de statuettes peintes de Tanagra du 3eme siècle avant notre ère de la collection de l'Ermitage d'état // ICOM-CC. 6th Triennial Meeting... Prepr. S. p., 1981. Vol.1.
- Gotr K., Wolf A.* Eine Hinfert Hoffassad Kommt ins Museum // Restauro. 1992. N 2.
- Grattan D.* Some observations on the conservation of waterlogged wooden shipwrecks // ACCM Bulletin. 1986. Vol. 12. N 3, 4.
- Gunn M. et al.* Chemical reactions between copper pigments and oleoresinous media / M. Gunn, G. Chottard, E. Rivière, J.J. Girerd // SC. 2002. Vol. 47. Iss. 1.
- Hawker J.* The bond strengths of Tim hot table // ICOM-CC. 8th Triennial Meeting... Prepr. Sydney, 1987 Vol. I.
- Jordan F.* The practical application of tines epoxy resins for filling, casting and retouching porcelain // The Conservation of Glass and Ceramics / Ed. N.H. Tennent. L., 1999.
- Karpowicz A.* Ageing and deterioration of proteinaceous media // SC. 1981. Vol. 26. Iss. 4.
- Ketnath A.* Die Verwendung von Acrylhartzten und der Heifi-Siegelmethode zur Konservierung von Leinwand-bilden // Maltechnik-Restauro. 1977. Jg. 83. N 2.
- Khandekar N.* A survey of the conservation literature relation to the development aqueous gel cleaning on painted and varnished surfaces // Reviews in Conservation. 2000. № 1.
- Kirillov A. L., Mikolajchuk E. A.* Quantitative estimation of archaeological wood degradation degree by infra-red fourier transform spectroscopy // ICOM-CC. 9-th Triennial Meeting... Prepr. Dresden, 1990. Vol. I.
- Koller J., Baumer U.* Kunsthartzfirnisse. T. 3: Die niedermolekularen (nichtpolymeren) Kunsthartzfirnisse // Restauro. 2001. N 1.
- Lafontaine R. H.* Decreasing the yellowing rate of dammar varnish using antioxidants // SC. 1979. Vol. 24. Iss. 1.
- Lascaux Restauro.* Lascaux products for restoration and conservation. Switzerland. S. p., 1985.
- Lehmann E. et al.* Maßnahmen zur Holzfestigkeitserhöhung. Neutronenradiographie als Nachweis des Eindringverhaltens von Harzen / E. Lehmann, P. Vontobel, S. Hartmann et al. // Restauro. 2005. N 3.
- Marik P.* Identifikase druhudrev umelechych artefaktu // Sbornik restauratorshych prací. 1989. N 4.
- Mayer L., Myers G.* A note of early use of dammar varnish // SC. 2002. Vol. 47. N 1. Iss. 2.
- Mills A. A.* A removable conductive coating for scanning electron microscopy // SC. 1989. Vol. 34. Iss. 2.
- Morgós A.* The sucrose conservation of 15-16th c. waterlogged wooden finds // ICOM-CC. 9th Triennial Meeting... Prepr. Dresden, 1990. Vol. I.
- Natchinkina J., Cheimina E.* Conservation d'objets de l'Egypte ancienne en bois polychrome au muse l'Ermitage d'état // ICOM-CC. 6th Triennial Meeting... Prepr. S. p., 1981.
- Newton R., Seddon A.B.* Organic coating for medieval glass. The conservation of glass and ceramics // The Conservation of Glass and Ceramics / Ed. N.H. Tennent. L., 1999.
- Nielsen H. O.* Aufbau und Betrieb einer Gefriertrocknungsanlage zur Nassfaserkonservierung // Arbeitsblätter für Restauratoren. 1987. Jg. 20. N 1.
- Paciorek M.* Zastosowanie tomografii komputerowej do badania rozmieszczenia i udziału tworzywa w drewnie impregnowanym strukturalnie // Ochrona zabytków. 1992. N 3.

- Parrent J. M.* The conservation of waterlogged wood using sucrose // SC. 1985. Vol. 30. Iss. 2.
- Pavlopoulou L.-C., Watkinson D.* The degradation of oil painted copper surfaces // Reviews in Conservation. 2006. N 7.
- Phenix A., Hedley G.* Lining without heat of moisture // ICOM-CC. 7th Triennial Meeting... Prepr. Paris, 1984. Vol. 1.
- Plenderleith H. J., Toracca G.* The conservation of antiquities and work of Art. L., 1974.
- René de la Rie E., Delaney J.K., Morales K.* Modification of surface roughness by various varnishes and effect on light reflection // SC. 2010. Vol. 55. Iss. 2.
- René de la Rie E., Mc.Clinchey C.* New synthetic resins for picture varnishes // Cleaning, Retouching and Coating. International Institute for Conservation for Historic and Artistic Works. Prepr. to the Brussels Congress. Brussels, 1998.
- Robinet I., Fearn S., Eremin R.* Understanding glass deterioration in museum collections: a multi-disciplinary approach // ICOM-CC. 14th Triennial Meeting... Prepr. L., 2005. Vol. 1.
- Romich H.* Laboratory experiments to simulate corrosion on stained glass windows // The conservation of glass and ceramics / Ed N. H. Tennent. L., 1999.
- Ryan J. Z. et al.* Glass Deterioration in the museum environment: A study of the mechanisms of decay using secondary ion mass // ICOM-CC. 11th Triennial Meeting... Prepr. L., 1996. Vol. 2.
- Sander I.* Bemalte Holzdecken und Täfelungen in Sachen und Probleme ihrer Konservierung / Schiessl U. – Hrsg. Bern; Stuttgart, 1987.
- Senvaitienė J., Pinkevičiūtė D., Lukšėnienė J.* On the application of acrylic polymer for lining of ancient textile // ICOM-CC. 6th Triennial Meeting... Prepr. S. p., 1981. Vol. 2. [Реф. ст.]: Šimūnkovà E. Petrifikace dřeva radiační polymerací monomerů (Pamatky a přívoda. 1990. N 6. S. 346–350) // Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. Библ. информация. М., 1992. Вып. 1.
- Šimūnkovà E., Zelinger J.* Spevňování dřeva roztoky polymerací monomeru v objektu // Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Vol. 5. 1981.
- Sutherland K.* The extraction of soluble components from an oil paint film by a varnish solution // SC. 2000. Vol. 45. Iss. 1.
- Talland V.H.P., Mangum B.J.* Stained glass conservation at the Isabella Stewart Gardner Museum: putting the pieces together // The Conservation of Glass and Ceramics / Ed. N.H. Tennent. L., 1999.
- Unger A., Unger W.* Holzkonservierung Schutz und Festigung von Kulturgut aus Holz. Leipzig, 1988.
- Wächter O.* Restaurierung und Erhaltung von Büchern, Archivalien und Graphiken. Wien; Köln; Graz. 1975.
- Watson J.* The application of freeze-drying on British Hardwoods from archeological excavations // Proceedings of the ICOM Waterlogged wood working group conference. 1981/1982.
- Weijand R.* Challenges and solutions in the restoration of vessel glass // The Conservation of Glass and Ceramics / Ed. N.H. Tennent. L., 1999.
- Wojtowicz R.* Wzmocnienie wytrzymałości mechanicznej płótna „Panoramy Racławickiej” – dublaż // Ochrona zabytków. 1984. N 4 (147).

Т. С. Федосеева, О. Н. Беляевская
В. И. Гордюшина, Е. Л. Малачевская
С. А. Писарева

РЕСТАВРАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Курс лекций

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ИНДРИК»

Оригинал-макет А.С. Старчеус

По вопросу
приобретения книг
издательства «Индрик»
обращайтесь по тел.:
+7(495)938-01-00
www.indrik.ru
market@indrik.ru

INDRIK Publishers has the exceptional right to sell this book outside Russia
and CIS countries. This book as well as other INDRIK publications
may be ordered by
www.indrik.ru

Налоговая льгота —
общероссийский классификатор продукции (ОКП) — 95 3800 5

Формат 70×100 ¹/₁₆. Печать офсетная.
14,5 п. л. Тираж 500 экз.
Отпечатано с оригинал-макета
в ППП «Типография «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., 6

