

УДК 678.74.329:676.33

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АМФИФИЛЬНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ КОНСЕРВАНТОВ ПАМЯТНИКОВ КУЛЬТУРЫ НА БУМАЖНОЙ ОСНОВЕ

А.В. Томилина, Д.Н. Емельянов, Н.В. Волкова, О.И. Шеронова

Аннотация

Синтезированы амфифильные водорастворимые сополимеры акриловой кислоты с метилакрилатом и с бутилакрилатом. Изучены закономерности консервации бумаги полученными сополимерами от момента пропитки бумаги до удаления из нее полимерного консерванта. Приведены основные итоги многолетней работы по исследованию процессов консервации бумаги.

Ключевые слова: амфифильный акриловый сополимер, водный раствор, капиллярная пропитка, термоокислительная деструкция, искусственное старение.

Введение

Из всех реставрируемых материалов бумага наиболее подвержена разрушению. Памятники культуры на бумажной основе нуждаются в особой заботе и реставрации, так как активно стареют независимо от того, хранятся они в музеях, книжных архивах или в любом другом месте [1, 2].

Со временем любая бумага ослабляется, делается хрупкой, поражается микроорганизмами, снижается ее белизна и изменяется состав. Такие изменения обусловлены разложением цепей целлюлозы, ороговением стенок волокон и биологическим воздействием [3].

В настоящее время реставрация и консервация графики проводятся с помощью природных (водный раствор желатины, спиртовой раствор даммары), модифицированных природных и синтетических полимеров [4]. Кроме укрепления красочного слоя требуется склеить разрывы, подклеить изломы или провести дублирование авторского рисунка на новую основу. Часто для этих целей используются пшеничный или осетровый клеи, пластифицированные медом, которые имеют массу существенных недостатков [5, 6].

Подбор материалов для реставрации и консервации ведется эмпирически, и применяются в основном те материалы, которые выпускаются промышленностью для других целей. Специальных систематических исследований физико-химии процессов реставрации и консервации не существует. Разрабатываются лишь некоторые методики применительно к определенным материалам [7]. Поэтому актуальным является создание полимеров с заданными свойствами, отвечающими всем требованиям, предъявляемым к реставрационным материалам [8].

Полимеры должны быть устойчивыми к старению, бесцветными и прозрачными, растворяться в нетоксичных растворителях. Полимерные композиции

(растворы и жидкие порошкообразные дисперсии) при высыхании должны образовывать эластичные пленки и не давать значительной усадки. Необходимо, чтобы процесс реставрации был обратим, то есть должна быть возможность удаления полимера из экспоната после длительного хранения. Синтетические материалы также должны повышать биостойкость экспонатов.

Для книг, рукописей, картона, дерева, обладающих пористой структурой, необходимо, чтобы сохранился паро- и воздухообмен. Поэтому пленки полимеров должны обволакивать отдельные зерна и частицы реставрируемого материала, но не должны полностью закрывать поры.

Целью настоящей работы стало создание полимерных консервантов, отвечающих требованиям реставраторов и исследование процессов консервации и реставрации бумаги полученными полимерами.

1. Экспериментальная часть

В качестве консервантов бумаги использовали сополимеры акриловой кислоты (АК) с метилакрилатом (МА) или с бутилакрилатом (БА). Синтез сополимеров проводили методом гетерогенной радикальной полимеризации в хлороформе при 60 °С. В качестве инициатора использовали 2,2'-азобис(изобутиронитрил) с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Молекулярную массу (ММ) полученных сополимеров определяли вискозиметрическим методом в 0.2 М водном растворе NaCl. Состав сополимеров определяли методом кондуктометрического титрования (табл. 1).

Табл. 1

Молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров

Состав сополимера, мас. %	$[\eta]$, дл/г	ММ·10 ⁻³
2 БА – 98 NaАК	0.93	80
4 БА–96 NaАК	0.96	83
6 БА–94 NaАК	1.05	93
8 БА–92 NaАК	1.18	108
4 МА–96 NaАК	0.90	76
7 МА–93 NaАК	1.15	104
10 МА–90 NaАК	1.28	120
12 МА–88 NaАК	1.50	146

Примечание: $[\eta]$ – характеристическая вязкость.

В качестве объекта консервации использовали газетную бумагу производства Балахнинского целлюлозно-бумажного комбината (ГОСТ 6445-74).

Поскольку бумага является капиллярно пористым материалом, укрепление ее проводили методом самопроизвольной капиллярной пропитки растворами полимеров в атмосфере насыщенного пара растворителя, находящегося в равновесии с раствором при комнатной температуре. Для этого образцы бумаги закрепляли в вертикальном положении, а их концы опускали в раствор. Контролировали изменение высоты поднятия жидкости во времени. Затем проводили сушку образцов в режиме конвекционного обмена при комнатной температуре до постоянной массы. Полученные таким образом композиции бумага – сополимер далее подвергали механическим испытаниям. Испытания физико-

механических характеристик бумаги и композиций бумага – сополимер проводили на разрывной машине РМИ-5 при температуре 23 °С.

Равномерность распределения сополимера в образце бумаги оценивали по изменению массы отдельных частей образца. Для этого пропитанный и высушенный образец бумаги разрезали на равные кусочки и взвешивали.

На учете критериев изменения бумаги со временем основаны искусственные методы старения. Моделирование старения помогает понять процессы, происходящие внутри материалов, и разработать методы его замедления. Поэтому термообработка (при различной температуре и в течение различного времени) помогает создать искусственную среду старения бумаги, которая приравнивается к десяткам лет нахождения образцов в естественных условиях [9].

Тепловое старение исследуемых образцов бумаги и композиций бумага – сополимер проводили при температуре 160 °С в течение 1–72 ч. Выбор данной температуры термообработки обусловлен тем, что при этом происходит интенсивное старение бумаги, а термодеструкции полимера не наблюдается. Термоокислительную деструкцию проводили при 240 °С, контролируя изменение массы образца.

Была исследована водная паропроницаемость чистой бумаги и композиции бумага – полимер. На образец бумаги с двух сторон наносили раствор сополимера. Затем образец высушивали до постоянной массы. В стаканчик наливали определенное количество дистиллированной воды и плотно закрывали исследуемым образцом бумаги. О паропроницаемости судили по уменьшению массы воды в стаканчике через определенное время.

Для изучения обратимости консервации оценивали способность полимера экстрагироваться из исходной и термообработанной (при 150 °С за 120 мин) бумаги, обработанной раствором данного сополимера. Бумажные листы размером 100 мм × 50 мм взвешивались, а затем на них кисточкой наносили раствор полимера. После обработки листы высушивали до постоянной массы и помещали в определенное количество дистиллированной воды (25 мл). Листы вынимали из воды, например, через час, высушивали и взвешивали. Затем еще на 1 ч помещали в воду. О вымывании полимера судили по изменению массы листов бумаги.

2. Результаты и их обсуждение

Исследование процесса консервации бумаги начинается с пропитки ее растворами сополимеров. Для качественного укрепления бумаги необходимо, чтобы раствор сополимера проникал вглубь образца, равномерно распределялся в нем и не образовывал на поверхности блестящей липкой пленки.

При изучении скорости капиллярного поднятия жидкости в газетной бумаге (рис. 1) была выявлена общая зависимость для всех исследуемых растворов сополимеров. Зависимость показала, что начальная скорость впитывания полимерных растворов (в течение 10 мин) является наибольшей. С увеличением продолжительности времени впитывания, а также с возрастанием концентрации полимерных растворов скорость капиллярного поднятия заметно снижается. Увеличение концентрации растворов способствует образованию агрегатов полимерных молекул, которым становится сложнее проникать в поры и капилляры бумаги и равномерно распределяться в них.

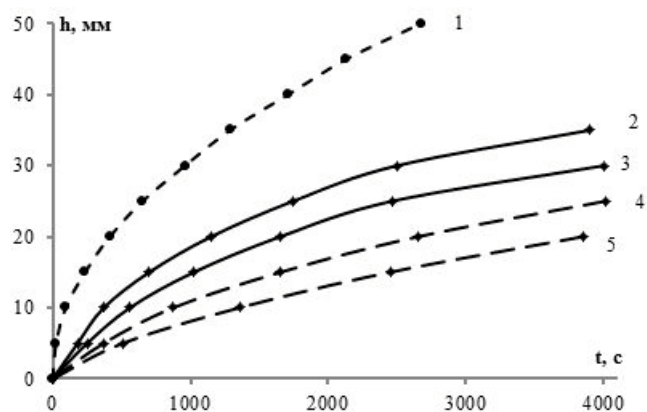


Рис. 1. Зависимость высоты капиллярного поднятия воды (1) и 1 мас. % водных растворов СПЛ различного состава в газетной бумаге от времени. Составы СПЛ, мас. %: 2 – 90 NaAK–10 МА; 3 – 96 NaAK – 4 МА; 4 – 92 NaAK – 8 БА; 5 – 96 NaAK – 4 БА

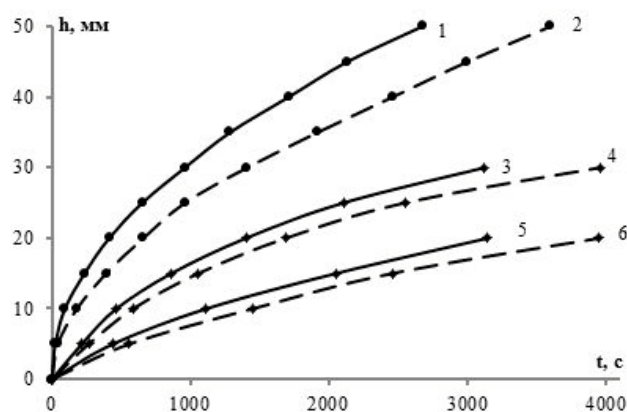


Рис. 2. Зависимость высоты капиллярного поднятия воды (1, 2) и 1 мас. % водных растворов СПЛ различного состава в искусственно состаренной (2, 4, 6) и исходной (1, 3, 5) газетной бумаге от времени. Составы СПЛ, мас. %: 3, 4 – 93 NaAK–7 МА; 5, 6 – 94 NaAK – 6 БА

Исследовали также капиллярное поднятие полимерных растворов в искусственно состаренной газетной бумаге. Оказалось, что для состаренной бумаги скорость капиллярного поднятия ниже на 20%, чем у исходной бумаги (рис. 2). Это объясняется тем, что во время термостарения при 150 °С происходит удаление сольватационной влаги с волокон целлюлозы. В результате этого гидрофильность бумаги уменьшается, и скорость капиллярного поднятия полимерных растворов в них замедляется.

Равномерность распределения водных растворов полимеров в газетной бумаге зависит от природы данных полимеров. Для определения равномерности распределения полимера было изучено впитывание капель воды в бумагу, обработанную растворами полимеров путем самопроизвольного капиллярного поднятия и высушенную в потоке воздуха до постоянной массы. Равномерность распределения сополимера в образце бумаги оценивали также по изменению

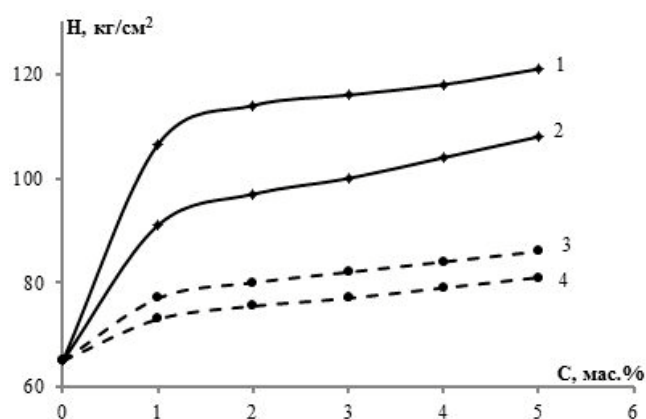


Рис. 3. Зависимость разрывной прочности композиции бумага – сополимер от концентрации пропитывающих растворов сополимеров различного состава, мас. %: 1 – 96 NaAK – 4 МА; 2 – 88 NaAK – 12 МА; 3 – 96 NaAK – 4 БА; 4 – 94 – NaAK – 6 БА

массы отдельных частей образца. Для этого пропитанный и высушенный образец бумаги разрезали на равные кусочки и взвешивали. Оказалось, что полимер равномерно распределяется по всей длине образца.

Четко установленные критерии для определения степени старения бумаги до сих пор отсутствуют, поэтому пользуются данными изменения в процессе старения показателей ее свойств: механических, оптических (цвет, оттенок) или химических (вязкости, содержания α -, β -, γ -целлюлоз). Изменение этих свойств используют при контроле искусственного старения: термического, термовлажного, воздействия УФ-лучей.

Было изучено влияние состава и концентрации акриловых сополимеров – консервантов на прочностные свойства целлюлозной бумаги.

Пропитка газетной бумаги водными растворами полимеров приводит к ее укреплению. С ростом концентрации пропитывающих растворов прочность бумаги увеличивается (рис. 3), поскольку полимер, проникая между волокнами целлюлозы, обеспечивает дополнительное адгезионное взаимодействие, в котором участвуют волокна целлюлозы и макромолекулы полимера. Наблюдается следующая зависимость прочности бумаги от концентрации. Растворы малых концентраций (до 1.5%) значительно укрепляют бумагу. Введение в бумагу растворов с концентрацией больше 2% приводит к незначительному повышению прочности бумаги.

Присутствие в сополимере звеньев метилового или бутилового эфиров акриловой кислоты приводит к пластификации полимерной пленки. В результате бумага, обработанная растворами этих сополимеров, становится более гибкой и прочность ее на разрыв повышается. Особенно сильно этот эффект проявляется при составе сополимера (96 : 4), с дальнейшим ростом МА или введением и увеличением звеньев БА эффект ослабевает.

Исследование влияния ускоренного старения бумаги и композиций бумага – сополимер показало, что зависимость разрывного напряжения от продолжительности термического старения носит экстремальный характер (рис. 4). Максимум прочности наблюдается после 2 ч прогрева. Таким образом, за 2 ч прогрева

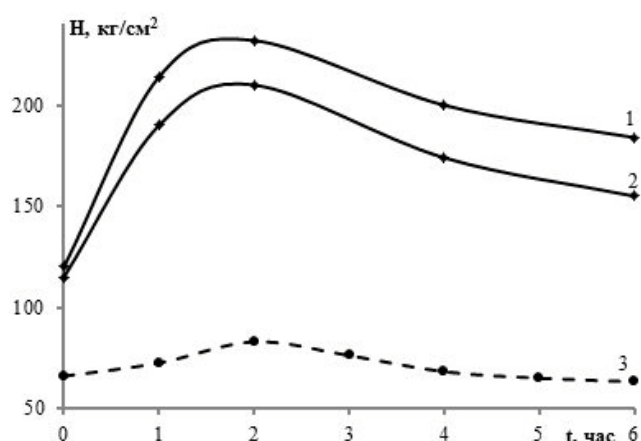


Рис. 4. Зависимость разрывной прочности газетной бумаги (3) и композиций бумага – сополимер различного состава от времени прогрева при 160 °С. Состав СПЛ, мас. %: 1 – 96 NaAK – 4 МА; 2 – 96 NaAK – 4 БА

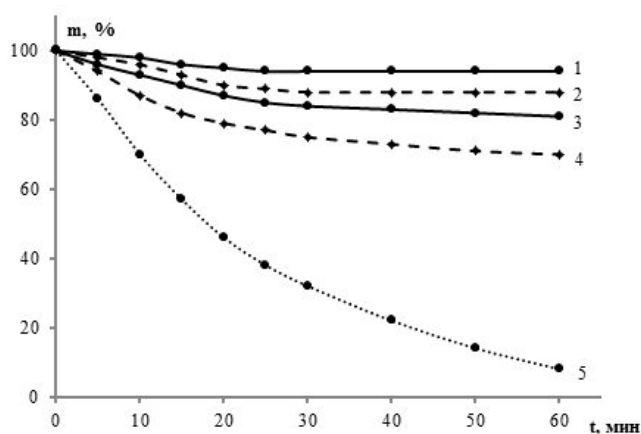


Рис. 5. Относительная потеря массы газетной бумаги (6) и композиций бумага – сополимер в ходе термодеструкции при 240 °С. Концентрация пропитывающих растворов сополимеров 2 мас. %. Состав СПЛ, мас. %: 1 – 96 NaAK – 4 БА; 2 – 96 NaAK – 4 МА; 3 – 94 NaAK – 6 БА; 4 – 93 NaAK – 7 МА

происходит повышение механической прочности самой бумаги, что обусловлено процессами удаления молекул воды, служащих пластификатором волокон целлюлозы. Удаление воды приводит к повышению прочности и увеличению жесткости бумаги. Однако одновременно с удалением воды происходит термостарение целлюлозы, приводящее к снижению ее прочности. Скорость протекания этих антибатных процессов пропорциональна увеличению температуры старения.

Было изучено воздействие более высокой температуры на исходную газетную бумагу и композиции бумага – сополимер (рис. 5). Наибольшая скорость потери веса при деструкции наблюдалась у чистой бумаги. При 240 °С целлюлоза разлагалась и обугливалась. Из рис. 5 видно, что введение полимера в бумагу уменьшает термодеструкцию композиции и замедляет ее скорость.

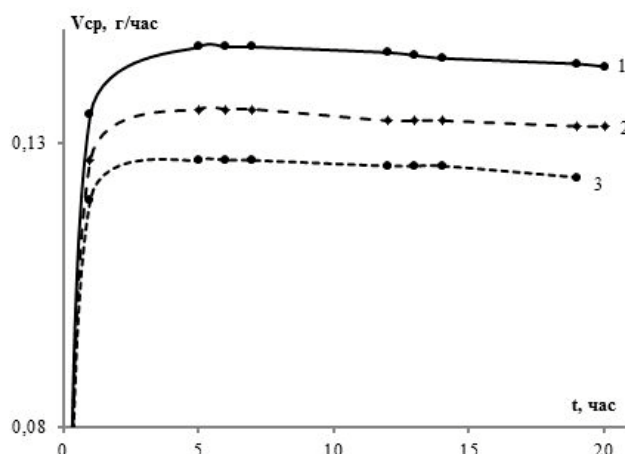


Рис. 6. Зависимость средней скорости паропроницаемости через газетную бумагу (1) и пропитанную 5 мас. % растворами сополимеров от времени. Состав СПЛ, мас. %: 2 – 96 NaAK – 4 МА; 3 – 96 NaAK – 4 БА

Исследование паропроницаемости бумаги и композиций бумага – сополимер показало, что пропитка бумаги 5%-ными растворами сополимеров незначительно влияет на ее паропроницаемость (рис. 6). Следовательно, полиакрилатные консерванты, проникая в поры и капилляры бумаги, не закрывают поры.

Изучение обратимости консервации, то есть возможности удаления полимерного консерванта из образца бумаги после длительного хранения, было исследовано нами ранее [10]. Была показана возможность сополимера полностью вымываться из образца бумаги даже после термического старения композиций. Показано также, что акриловый сополимер, защищая волокна бумаги, химически не взаимодействует с целлюлозой даже при высокой температуре.

В ходе проведения работы было показано, что сополимеры акрилата натрия с алкиловыми эфирами акриловой кислоты являются эффективными консервантами бумаги, удовлетворяющими основным требованиям реставраторов, и могут быть использованы для укрепления памятников культуры на бумажной основе.

Summary

A.V. Tomilina, D.N. Yemelyanov, N.V. Volkova, O.I. Sheronova. The Use of Water-Soluble Amphiphilic Acrylic Copolymers as Preservatives of Paper-Based Cultural Monuments.

Water-soluble amphiphilic copolymers of acrylic acid with methyl acrylate or butyl acrylate have been synthesized. The principles of paper preservation by the obtained copolymers from the moment of paper impregnation till the removal of the polymeric preservative have been studied. This article describes the main results of a long-term research on the processes of paper conservation.

Key words: amphiphilic acrylic copolymer, aqueous solution, capillary impregnation, thermal-oxidative breakdown, artificial aging.

Литература

1. *Емельянов Д.Н., Сметанина И.Е.* Сохранение и восстановление письменных памятников славянской культуры // Учен. зап. ВВО МСА НОИиК. – Н. Новгород, 1999. – Вып. 3. – С. 24–29.
2. *Емельянов Д.Н.* Сохранение письменных источников славянской культуры и рукописей // Учен. зап. ВВО МСА НОИиК. – Н. Новгород, 2000. – Вып. 4. – С. 25–32.
3. *Лиерс Дж.* Массовые методы восстановления поврежденных фондов // Сохранность культурного наследия: наука и практика. – СПб., 1996. – № 1. – С. 128–130.
4. *Никитин М.К., Мельникова Е.П.* Химия в реставрации. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
5. *Емельянов Д.Н., Волкова Н.В., Шеронова О.И.* Сохранение и консервация музейных, архивных и библиотечных памятников истории на бумажной основе // Учен. зап. ВВО МСА НОИиК. – Н. Новгород, 2000. – Вып. 6. – С. 88–95.
6. *Шеронова О.И., Емельянов Д.Н., Соловова И.К.* Полимерные материалы для реставрации графики на бумажной основе // Учен. зап. ВВО МСА НОИиК. – Н. Новгород, 2001. – Вып. 10. – С. 87–90.
7. *Емельянов Д.Н.* Пути создания научных основ реставрации памятников на бумажной основе полимерами // Учен. зап. ВВО МСА НОИиК. – Н. Новгород, 2001. – Вып. 9. – С. 73–76.
8. *Емельянов Д.Н., Волкова Н.В.* Критерии и методы применения синтетических полимеров для реставрации и консервации произведений искусства. – Черкассы, 1981. – 20 с. – Деп. в ОНИИТЭИ 30.06.81. № 665хп-Д81.
9. *Емельянов Д.Н., Волкова Н.В., Воскобойник Г.А., Алакина Ю.С., Шеронова О.И.* Фото- и термостарение композиций бумага – полиакрилат // В новый век – с новыми технологиями: Тез. докл. 3-й Междунар. конф., посвящ. проблеме обеспечения сохранности памятников культуры (17–20 окт. 2000 г.). – СПб., 2000. – С. 33–35.
10. *Емельянов Д.Н., Волкова Н.В., Шеронова О.И., Чернорукова З.Г.* Физико-химические закономерности консервации целлюлозной бумаги полимерами // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79, Вып. 8. – С. 1367–1372.

Поступила в редакцию
18.02.12

Томилина Александра Вадимовна – аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии ННГУ им. Лобачевского, младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Реставрация памятников полимерами» НИЧ ННГУ.

E-mail: Alex.Tomilina@gmail.com

Емельянов Даниил Николаевич – доктор химических наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии ННГУ им. Лобачевского, руководитель научно-исследовательской лаборатории «Реставрация памятников полимерами» НИЧ ННГУ.

E-mail: Yemelyanov@inbox.ru

Волкова Наталья Викторовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Реставрация памятников полимерами» НИЧ ННГУ.

Шеронова Ольга Ивановна – научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Реставрация памятников полимерами» НИЧ ННГУ.