

# Лекция 1.

## ВВЕДЕНИЕ В КУРС " МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕСТАВРАЦИИ ЖИВОПИСИ И ПРЕДМЕТОВ ПРИКЛАДНОГО ИСКУССТВА "

- Классификация реставрационных материалов
- Требования, предъявляемые к реставрационным материалам
- Термины и определения

Конечной целью любого реставрационного процесса является сохранение реставрируемого объекта в течение максимально длительного времени. При реставрации живописи и предметов прикладного искусства это достигается путем осуществления таких операций, как соединение отдельных частей реставрируемого объекта, консолидация разрушенного 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 безвозвратно утрачены, либо находятся в аварийном состоянии. В качестве примеров можно привести неудачный опыт применения для реставрации настенных росписей казеина во многих памятниках древнерусского зодчества, в том числе в соборах Московского Кремля. Неудачными были первые попытки применения синтетических полимерных материалов в реставрационных целях, например растворов полибутилметакрилата для укрепления настенной темперной живописи в Софийском соборе г. Вологды. В Государственной библиотеке им. Ленина в 60-х годах 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 бытовая клей ПВА (поливинилацетатная водная дисперсия), абсолютно непригодный для реставрационных целей. Этот печальный список можно продолжить, однако более подробно мы будем говорить об ограничениях применения тех или иных материалов в последующих лекциях.

Задача правильного выбора материала очень сложна даже для опытного реставратора по 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, 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.

## **Классификация реставрационных материалов**

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

- по реставрационным операциям,
- в зависимости от вида повреждений.

По реставрационным операциям материалы делятся на *основные* и *вспомогательные*. *Основными* мы будем называть те из них, с помощью которых осуществляется реставрационный процесс и которые по завершении его 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* мы будем относить материалы с помощью которых осуществляются реставрационные операции и которые находятся в контакте с авторским материалом лишь временно. Это *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, а во втором - пергаментный клей.

Использующийся для реставрации станковой масляной живописи осетровый клей из-за низкой биостойкости непригоден для укрепления настенной живописи в неоттапливаемых 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.

Выбор материала зависит от того, какие авторские материалы использовались при изготовлении экспоната, от *вида повреждений* и *степени сохранности* объекта.

В качестве примера можно привести укрепление красочных слоев - шелушащегося и распыленного, лишенного связующего. В первом случае адгезив должен формировать сплошной адгезионный шов между склеиваемыми поверхностями, во втором - пропитывать укрепляемый участок на максимально возможную глубину и консолидировать разрушенный авторский материал.

### **Требования, предъявляемые к реставрационным материалам**

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

- 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.
- Материалы не должны искажать первоначального замысла художника, то-есть не должны изменять фактуры и тональности авторского материала.
- Материал должен быть обратимым, точнее — он не должен препятствовать повторной реставрации.
- Прочность реставрационного материала не должна превышать прочность авторского.

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.

Кроме вышперечисленных требований для каждого вида объектов реставрации существуют свои специфические требования, связанные чаще всего с условиями их бытования, например, к материалам для реставрации живописи в неотапливаемых 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.

## **Термины и определения**

*Адгезивы* — клеи, предназначенные для обеспечения прочной и долговечной связи между элементами реставрируемого объекта.

*Консолиданты* — материалы, обеспечивающие прочную и долговечную связь между частями 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* — лаки матовые или глянцевые, олифы, матирующие составы, защитные покрытия.

По происхождению и химическому составу материалы принято делить на синтетические и природные. Природные материалы, наиболее часто применяющиеся в практике реставрации в качестве клеев, делятся на клеи *животного* и *растительного* происхождения. *Животные* клеи, в свою очередь, в соответствии с типом белка, составляющего основу клея, делятся на *глутиновые*, *казеиновые* и белки *куриного яйца*.

Основу *глутиновых* клеев составляет белок коллаген. К глутиновым клеям относятся - *костный (столярный)*, *кожный (мездровый, телячий, кроличий, пергаментный)*, *рыбий* - из кожи и плавательных пузырей рыб, в частности осетровых (*осетровый клей*); к глутиновым клеям относится также *желатин (желатина)* пищевой и фотожелатин.

*Казеиновые* клеи. Казеин является главным белковым компонентом молока; химическую основу казеина, получаемого из молочной сыворотки, составляют фосфопротеиды.

*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*. *Камедь* - это затвердевший сок деревьев и кустарников, вытекающий из пораженных участков коры. В литературе упоминаются камеди черешни, вишни, сливы, абрикоса, миндаля, персика, а также камеди тропических растений, объединенных под общим названием гумми-арабик, представляющие собой сок различных видов акаций, произрастающих в тропических лесах Азии, Африки, Австралии (например, *Penaca Sarcocola* африканская или персидская, *Elemi*, акация *Senegali Kordofan, Varek*). По химическому составу - это калиевые, кальциевые и магниевые соли арабиновой кислоты. В реставрации камеди находят ограниченное применение, их используют в качестве связующего при изготовлении акварельных красок.

К *отварам злаков* относятся известный всем мучной клей и крахмальный клейстер.

По химическому составу адгезивы растительного происхождения в большинстве случаев относятся к классу углеводов.

Широко используются в реставрационной практике в качестве адгезивов *воско-смоляные* композиции, состоящие из пчелиного воска и различных природных смол - канифоли, даммаровой смолы, шеллака, мастикса 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; в ассортименте синтетических материалов присутствуют не только клеи, широко используются синтетические грунты, покровные материалы, холсты и всевозможные поделочные композиции. В ассортименте реставрационных материалов отечественного и зарубежного производства есть такие, которые специально разработаны для реставрационных целей, но есть и другие, выпускающиеся промышленностью для других нужд, но отвечающие жестким требованиям, предъявляемым к ним реставрацией.

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 такие, как *молекулярная масса, вязкость растворов, паропроницаемость*; физико-механические свойства включают *прочность пленок при растяжении, относительное и остаточное удлинение, твердость*; важными для реставрационных материалов являются такие свойства как *водостойкость и влагостойкость, атмосферостойкость и долговечность* 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.

\* \* \*

- Выбор материала является важнейшим этапом реставрационного процесса.
- Реставрационные материалы классифицируются в соответствии с реставрационными операциями, природой и состоянием авторского материала, видом повреждений.
- По химическому составу и способу получения материалы подразделяются на природные и синтетические.
- Реставрационные материалы должны быть долговечными, обратимыми и не искажать тональности и фактуры авторского материала.

## Лекция 2

# ПРИРОДНЫЕ РЕСТАВРАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

- Глютиновые клеи. Строение молекулы коллагена
- Свойства глютиновых клеев
- Области применения глютиновых клеев

Поскольку реставрационные проблемы возникли задолго до возникновения химической науки и промышленности, реставраторам пришлось довольствоваться теми материалами, которые им предоставляла природа и которые использовались при создании произведений искусства.

На протяжении десятилетий такие материалы, как казеин, осетровый, мездровый, столярный клеи, воско-смоляные мастики, эмульсии желтка и белка куриного яйца, отвары злаков, камеди и др. находились в арсенале реставраторов и позволяли им решать широкий круг реставрационных задач. Эти традиции сохранились и в настоящее время, приверженцы традиционной школы реставрации успешно работают природными материалами.

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 счет 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: при длительном и очень тщательном смешении компонентов темперной краски функциональные группы молекул белка связующего в результате механохимических реакций взаимодействуют с поверхностью частиц пигмента, образуя композитный материал, физико-механические и деформационные свойства которого принципиально отличаются от свойств того же природного связующего, сформированного в виде пленки, поэтому путем введения связующего в виде раствора или эмульсии невозможно восстановить первоначальную структуру живописного материала. В этом смысле следует признать, что любое реставрационное вмешательство следует рассматривать как процесс введения в произведение искусства **инородного материала**.

По прошествии времени появились трагические доказательства ошибочности постулата о родстве реставрационного материала и авторского связующего, поскольку укрепленные природными адгезивами произведения искусства, находившиеся в неблагоприятных условиях, начали интенсивно разрушаться в результате различных причин. Реставраторы были вынуждены обратиться к химикам с просьбой подыскать альтернативные материалы, способные противостоять более жестким 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 неприемлимым — это реставрация стенописей в неоттапливаемых памятниках. Для реставрации предметов прикладного искусства из стекла, керамики, фарфора синтетические материалы оказались предпочтительнее природных, поскольку обеспечивают более надежное и долговременное укрепление реставрируемых объектов.

### **Глютиновые клеи. Строение молекулы коллагена**

Традиционными и наиболее популярными природными адгезивами в практике реставрации станковой темперной и масляной живописи, деревянной полихромной скульптуры, резного золоченого декора и др. являются **глютиновые клеи**. В отечественной практике для этих целей чаще всего используется осетровый клей, получаемый из плавательных пузырей осетровых рыб. Для реставрации рукописей на пергаменте применяется пергаментный клей, который изготавливается из старого или нового пергамента. В реставрации станковой живописи наряду с осетровым клеем находит применение фотожелатин. В зарубежной реставрационной практике часто используют кроличий клей, изготавливающийся из кожи кроликов.

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

В Таблице 1, показано, что, хотя набор аминокислот для коллагенов разного происхождения один и тот же, их соотношение различно, отличается также и их расположение в полимерной цепи.



Таблица 1. Состав коллагенов различного происхождения

	Аминокислоты	Число остатков на 1000 аминокислот			Кости быка
		Кожа быка	Кожа рыбы	Плавательный пузырь	
1	Лизин	25,7	24,2	21,8	26,2
2	Оксилизин	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	Аспагиновая кислота	49,4	48,6	47,5	49,8
6	Глутминовая 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	Серии	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 приведен аминокислотный состав коллагена, полученного из кожи быка; видно, что каждая аминокислота содержит свою специфическую **полярную** группу OH, NH, NH<sub>2</sub>, PO<sub>3</sub>, 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 свернутом в спираль положении (Рис.1).

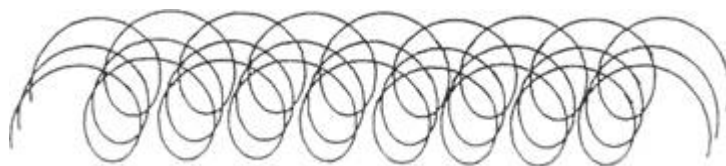


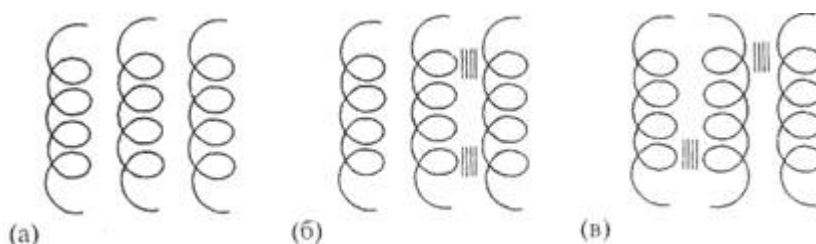
Рис.1. Тройная спираль молекулы коллагена.

## 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 пленка осетрового клея интенсивно набухает, и ее объем увеличивается более чем на 1000% процентов (гидрофильность).

Твердый *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 трех 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 **с**-цепь и одну **β** — цепь (м.м. 160000-250000) [б], третьим возможным вариантом является образование одной  $\gamma$  — цепи (м.м. 240000-375000) [в] (рис.2).



**Рис.2.**Механизм распада молекулы коллагена при нагревании

Процесс 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 рН раствора; в присутствии кислоты гель не образуется в течение очень длительного времени. Значение рН, при котором желатина переходит в растворимое состояние, называется изоэлектрической точкой.

Принимая во внимание разнообразие химического состава, м.м. 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  $\alpha$ -,  $\beta$  и  $\gamma$ -желатины и соответственно ее молекулярной массы, а следовательно и таких свойств, как вязкость, механические и деформационные свойства.

Таблица 2. Аминокислотный состав белка коллагена, полученного из кожи быка.

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

**Таким образом, клеящий эффект глютиновых клеев, а следовательно и качество реставрации, зависит от происхождения коллагена и технологии варки клея.**

Для выполнения различных реставрационных операций используют глютиновые клеи различных концентраций: для склейки применяют клей 8-10% концентрации. Такие концентрированные растворы быстро формируют клеевой шов, не проникая глубоко в объем авторского материала. Такими растворами подклеивают шелушащийся красочный слой икон, позолоты, картин на холсте, дублируют авторский холст на новую основу, в некоторых случаях используют для склейки предметов прикладного искусства.

В концентрации менее 4% клей используют в качестве пропитывающего материала для укрепления деструктированного или, как говорят реставраторы, "порошащего" авторского материала (грунтов, красочных слоев и др.). В обоих случаях клей подогрывается 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 пленки (сушка клея) производится в условиях медленного испарения влаги и под давлением груза, в противном случае возможны большие усадки с последующим растрескиванием укрепленного участка. Пленка, образующаяся после испарения воды, имеет очень высокую жесткость.

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

Систематическое изучение свойств пленок осетрового клея было проведено в ГосНИИРе О.Н.Назаровой. 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 меда в соотношении 1:1 не влияет на процесс старения, то есть, модифицированные медом и антисептиком глютиновые клеи также характеризуются повышенной *стабильностью*. Присутствие меда 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 меда несколько ухудшает адгезионные свойства осетрового клея, однако, первоначальная адгезионная способность осетрового клея настолько велика, что снижение ее даже на 47% не является драматическим.

В Таблице 3 приведены данные О.Н. Назаровой по прочности склейки холстов осетровым клеем в присутствии меда и катамина АБ.

Таблица 3. Влияние меда и катамина АБ на прочность склейки холста 6% осетровым клеем.

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

В процессе испарения воды из раствора осетрового клея происходит значительная *усадка* пленок, сопровождающаяся нарастанием; *внутренних напряжений*; как следует из данных Таблицы 4, введение меда и Катамина позволяет снизить усадку более чем на 50%.

Таблица 4. Величина усадки пленок осетрового клея 10% концентрации.

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

Другие авторы приводят более высокие значения усадки пленок в результате испарения воды, так, в работе Е.Б.Тростянской, Г.Н.Томашевич и Е.В.Сорокиной сообщается о том, что в процессе сушки пленки, образованной из 8% раствора рыбьего клея, ее вес уменьшается на 60-96%, при этом объемная и линейная усадки клеевой пленки составляют для непластифицированного клея — 96%, пластифицированного медом (1:1) — 91%, а при соотношении меда и клея 1:2,5 — 89%. Согласно результатам, полученным этими авторами, **пластифицирующий эффект** меда со временем исчезает: так, относительное удлинение, которое для исходных пленок составляло соответственно 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: это свойство коллагена нагляднее всего проявляется при пересушивании кожи, которая в результате необратимой потери влаги полностью утрачивает эластичность. Это явление подробно рассмотрено в диссертационной работе Ю.Н.Петушковой, которая показала, что молекулы воды распределяются в коллагеновой матрице двояким образом: в виде *свободных молекул*, размещенных в свободном объеме молекул коллагена, и в связанном виде, когда гидроксильные группы присоединены к полярным группам белка Ван-дер-Ваальсовыми координационными связями. 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 объема и полной потере эластичности.

В обзоре О.В. Лелековой приводятся результаты наблюдения за поведением икон, реставрированных осетровым клеем, в которых повторные разрушения наступили после изменения условий их содержания. Так, при хранении икон в условиях пониженной температуры (6-9°C) 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°C до +16°C, относительная влажность 57-40%; февраль — температура от +17° до +14°C, влажность 30-47%. В начале марта на отдельных иконах было отмечено коробление досок и расхождение клеевых швов, в середине марта появились вздутие грунта и шелушение красочного слоя. Приведенный 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 определенном расстоянии, при этом система находится в состоянии термодинамического равновесия. Пустоты называются свободным объемом. При взаимодействии с влагой воздуха молекулы воды заполняют свободный объем и как бы раздвигают витки спирали, в результате чего происходит увеличение объема, клей набухает. Если привес составляет порядка 1500%, то и объем увеличится на столько же, в результате чего конфигурация молекулы изменится.

При испарении влаги объем уменьшается, однако полярные группы в процессе набухания изменили положение в пространстве по отношению друг к другу; система перешла в неравновесное состояние, а жесткость элементов молекулы не дает ей возможности вернуться к прежней конфигурации, 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 пленках глютиновых клеев при испарении воды. Оказалось, что величина усадки пленок 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, причем 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 величина напряжений достигает — 30 МПа уже через 60-90 мин. После достижения максимальных значений напряжений в материале начинают развиваться релаксационные процессы, сопровождающиеся снижением внутренних напряжений: за 4 суток эта величина падает с 30 до 20 МПа, т.е. уменьшается на треть, а в пергаментном и кожном клее — всего на 10%.

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

В Табл.5 приведены физико-механические характеристики глютиновых клеев, из которой следует, что прочность пленок всех исследованных клеев одинакова, а величины относительного удлинения различаются незначительно. Следует обратить внимание на разброс величин относительного удлинения, приводимых разными авторами: в работе Тростянской, Томашевич, Сорокиной эта величина составляет 25%, Е.А. Любавская дает величину 6,5%, А.Р. Марготьева приводит величины от 2,5 до 5%. В статье И.В. Назаровой и Е.Л. Малачевской" приводятся значения относительного удлинения для непластифицированной пленки — 15%, для пластифицированной медом в соотношении 1:1 — 100%. Этот разброс объясняется тем, что разные авторы проводили испытания в разное время года при различной влажности воздуха и на различном оборудовании; ошибка определения величин прочности и относительного удлинения на разрывной машине составляет не менее 20%, поэтому почти все приведенные выше величины находятся в пределах ошибки измерения. Строго говоря, для таких жестких пленок вообще неправомерно говорить об относительном удлинении, мерой жесткости 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 клей	77	6,5
Мездровый клей	68	6,0
Пергаментный клей	60	6,8
Кожный клей	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 сжатия для осетрового клея составляет  $1,2 \cdot 10^{-4}$ , кожного —  $5,2 \cdot 10^{-4}$ ,

пергаментного —  $4,2 \cdot 10^{-5}$ , это значит, что при воздействии температуры (например, проглаживании теплым утюжком) наибольшие термические усадки будут наблюдаться у пленок осетрового клея, наименьшие — у пергаментного.

В книге В.В.Филатова приведена методика наложения профилактических заклеек и укрепления левкаса с использованием осетрового клея, согласно которой концентрации растворов осетрового клея в первом случае составляют 2 - 3%, а в случае укрепления левкаса - 2,5 - 3% для его пропитки и 7 - 8% для подклейки отставшего левкаса к доске. При использовании более высоких концентраций укрепленный меловой грунт становится слишком жестким и разрушается повторно, в результате чего икона становится "хронически больной" и требует постоянного переукрепления.

Проведенный О.В.Лелековой анализ реставрационной документации показывает очевидную тенденцию к снижению рабочих концентраций осетрового клея до 15% в 60-х годах и до 8% - 10% — в 70-х.

Как отмечалось выше, уменьшение жесткости клея достигается за счет введения в качестве пластификатора меда, однако пластифицирующий эффект со временем уменьшается, поэтому были предприняты попытки пластифицировать осетровый клей синтетическими полимерами. Хорошие результаты получены при добавлении к меду 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 жесткость в 4 раза.

### **Области применения глютиновых клеев**

- Темпера́ная станковая живопись (наложение профилактических заклеек, укрепление красочного слоя, подклейка грунта и паволоки к деревянной основе, укрепление разрушенного грунта, в качестве связующего реставрационных грунтов и композиций для заделки трещин и отверстий от удаленных гвоздей).
- Для реставрации произведений искусства на пергаментной и бумажной основе (укрепление красочного слоя, заделка прорывов, наложение заплат — пергаментный клей, проклейка корешков книг, подклейка кожаных переплетов к доске или картону — столярный или мездровый клей).
- Для реставрации станковой масляной живописи (наложение профилактических заклеек, укрепление красочного слоя, подклейка кромок к новому холсту, дублирование картин на новую основу, в качестве связующего для реставрационных грунтов).
- Для реставрации резного золоченого декора и полихромной скульптуры (подклейка позолоты к левкасу, левкаса к деревянной основе, укрепление разрушенного левкаса, укрепление красочного слоя).



## ***Приложение***

### *Приготовление осетрового клея*

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 течении 12-14 часов.
5. Кусочки набухшего клея собрать в комки и разминать руками до образования тестообразной массы белого цвета.
6. Перенести комочки в емкость, 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 клея 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 (пентахлорофенолят натрия или Катамин АБ).
10. Готовый раствор клея перелить в стеклянную или эмалированную посуду и оставить до застывания. Через 10-12 часов клей нарезают ножом на квадратики 2x2 см. Разложить на ПЭ пленке 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%. Для приготовления клея заданной концентрации необходимо добавить следующее количество воды:

3% концен- трации	3 г. сухого клея на	82 мл. во- ды
4%-	4г	81
5%-	5г	80
8%-	8г	77
15%	15г	70

## 11 .Приготовление клеевого раствора

Высушенные кубики взвесить, залить необходимым количеством воды (в соответствии с вышеприведенным расчетом), дать набухнуть в течении 12 час, после чего приготовить рабочий раствор при нагревании на водяной бане при температуре 70°C. Раствор залить в мерную емкость и добавить необходимое количество воды взамен испарившейся.

- В отечественной практике реставрации станковой живописи наиболее распространенными адгезивами являются глютиновые клеи (осетровый, мездровый, столярный, кроличий и пергаментный клеи, фото- и пищевая желатина).
- Основу глютиновых клеев составляет белок коллаген, полимерная молекула которого состоит из 20-ти 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.
- Глютиновые клеи обладают высокой адгезией к любым подложкам, пленки глютиновых клеев характеризуются высокой гидрофильностью и повышенной стабильностью. К существенным недостаткам этой группы клеев следует отнести повышенную жесткость клеевого шва и низкую биостойкость. В условиях переменной влажности в пленках осетрового клея возникают внутренние напряжения, способные вызвать повторное разрушение укрепленного авторского материала.

## Лекция 3

# ВОСКИ, СМОЛЫ И ВОСКО-СМОЛЯНЫЕ КОМПОЗИЦИИ. ПОКРОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

- Воски
- Смолы
- Воско-смоляные композиции

### Воски

По химическому составу воски представляют собой смесь сложных эфиров жирных кислот и одно- или двух-атомных высших спиртов. Воски бывают *животного и растительного* происхождения. *Животные* — *пчелиный, спермацет, ланолин*; *растительный* — *карнаубский воск*, кроме того существует ряд восков *минерального* происхождения — ископаемых или продуктов перегонки нефти (*озокерит*). Почти все воски имеют аморфную структуру, плавятся при температуре 35-100°C, растворяются в большинстве органических растворителей. Помимо терпеновых углеводов (*пинен и скипидар*) они растворяются в хлорированных углеводородах (*дихлорэтане, трихлорэтилене, хлористом метиле, четыреххлористом углеводе*), *бензине и ароматических углеводородах (ксилоле, толуоле, бензоле)*.

**Пчелиный воск**— содержит около 72% эфиров высших жирных кислот и высших спиртов (33% миристилпальмитата), до 13,5% свободных кислот, 12-12,5% углеводов. Температура плавления 62-70°C; растворяется в хлороформе, бензине, четыреххлористом углеводе, плохо растворяется в спирте. Получается из пчелиных сот.

**Парафин** — смесь предельных углеводородов  $C_{18} — C_{35}$ ; температура плавления 40-65°C; не растворим в воде и спиртах, растворим в ароматических углеводородах. Получается из нефти; применяется в смеси с церезином для изготовления свечей.

**Озокерит**— горный воск, природный продукт, добывающийся в разломах и трещинах горных пород. Содержит парафиновые углеводороды, температура плавления 65-100°C; растворяется в бензине, керосине, бензоле, хлороформе.

**Церезин**— смесь предельных углеводородов  $C_{35} -C_{55}$  (алифатического изостроения); температура плавления 65-88°C; растворим в бензоле. Получается из озокерита, петролатума, парафиновых пробок (отложения на стенках трубопроводов при добыче и перекачке нефти). Применяется при изготовлении свечей, при производстве кремов, в качестве оболочек для сыров.

**Спермацет**— кристаллический воск с температурой плавления 43-54°C; растворяется в эфире, ацетоне, трихлорэтилене, горячем этаноле. Получается из спермацетового жира при переработке китов. Применяется в косметической промышленности и в качестве смягчающего материала при реставрации переплетов.

**Ланолин**— содержит смесь диэфиров  $\alpha, \beta$  - алкандиолов и жирных кислот  $C_{18} — C_{24}$ , около 10% стеринов. Желтая мазеобразная масса,  $T_{пл} 35-37^\circ C$ . Растворим в бензоле, хло-

роформе, эфирах. Получается экстракцией из шерсти овец, применяется в косметической промышленности.

**Карнаубский воск**— содержит более 80% эфиров жирных кислот и высших спиртов,  $T_{\text{разм}}$  84-86° С, растворяется в эфире, горячем спирте, растворах щелочей. Получают из листьев бразильской восковой пальмы. Применяется как компонент полировочных паст, при выделке кожи, в производстве копировальной бумаги.

В воско-смоляных композициях, используемых для реставрации, применяется исключительно пчелиный воск. Пчелиный воск содержит большое количество примесей — остатков меда, механические примеси пыльцы растений, поэтому перед приготовлением воско-смоляных композиций воск очищают путем промывки водой расплавленного воска с последующим фильтрованием механических примесей. Отбеливание воска производится путем выдержки промытого и отфильтрованного воска на солнце с периодическим смачиванием его водой.

Очищенный пчелиный воск размягчается при температуре 30-40°С, плавится при 61-63°С. 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, проваренные с морской водой или раствором соды. Кроме того, в качестве связующих использовались смеси воска с небольшим количеством оливкового масла (восковая темпера) или со смолой — хиосским бальзамом или 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 при промывке в воду квасцы, в результате чего увеличивается их твердость и повышается температура плавления.

## **Смолы**

Смолы представляют собой твердые аморфные вещества, не растворимые в воде и растворимые в полярных и ароматических органических растворителях. Они размягчаются при температурах от 55 до 100°С и плавятся при 80-190°С.

**Канифоль**— температура размягчения 45-75°С, плавления — 100-140°С; не растворяется в воде, растворима в скипидаре, пинене, ацетоне, этиловом эфире, абсолютном спирте, бензоле, хуже — в бензине, керосине. Кроме того канифоль растворяется в водных растворах щелочей и концентрированной уксусной кислоте. Содержится в древесине сосны, ели, кедра, лиственницы. Канифоль содержит 90% свободных смоляных кислот (абиетиновой, пимаровой, неоабиетиновой), что обуславливает высокое кислотное число канифоли (150-175 единиц). В результате окисления этих кислот образуются хиноидные структуры, окрашенные в коричневый цвет. Канифоль имеет низкую влагостойкость и повышенную хрупкость, поэтому ее и используют в смеси с воском, лишенным этих недостатков.

**Даммара**— содержится в растениях вида даммара, рода *Schorea*, семейства араукариевых, произрастающих на островах Малазийского архипелага. Имеет более низкие, чем у канифоли значения температур размягчения и плавления (75-80 и 85-100°С соответственно),

растворяется в тех же растворителях, что и канифоль. Имеет самое низкое кислотное число (20-30 единиц), так как содержит мало свободных кислот. В ее состав входит 23% даммаровой кислоты, 40% альфа-даммары (растворимой в этиловом спирте) и 22% бета-даммары (нерастворимой в этиловом спирте). Благодаря низкому содержанию кислот она менее склонна к пожелтению, однако, как и большинство смол, характеризуется низкой влагостойкостью, при соприкосновении с влагой и при старении мутнеет.

**Мастикс**— температура плавления 90-95°C, растворяется в скипидаре, пинене, этиловом спирте, ацетоне и частично в петролейном эфире. Содержится в мастиковом дереве семейства сумаховых *Pistacia lentiscus*, произрастающем в Греции, Индии, Южной Америке. В состав мастикса входит эфирное масло 2-3%, смоляные кислоты, около 42%, горькое вещество мастицин 5% и около 50% смолистых углеводов. В результате старения смола желтеет и коричневеет, становится хрупкой, от влаги мутнеет и разрушается. Кислотное число в 2 раза выше, чем у даммары и составляет 50-75; при добавлении воска или высыхающего масла повышается прочность и влагостойкость, однако воско-смоляные композиции с использованием мастикса по всем характеристикам уступают воско-даммарным и воско-канифольным.

**Мягкий копал**— в отличие от копаловых смол, представляющих собой твердую нерастворимую смолу, является смолистым соком-бальзамом. Температура плавления манильского копала 103-120°C. Австралийский, Новозеландский копалы называются "каури", их температура плавления составляет от 111 — 115°C до 140°C. Они размягчаются в воде при нагревании до 75-80°C. Растворяются в маслах при нагревании, и лишь некоторые из них — в органических растворителях.

**Шеллак**— смола, выделяемая молодыми побегами некоторых растений при участии лаковых червецов. По мнению некоторых ученых шеллак выделяют сами червецы. Шеллак представляет собой тонкие хрупкие чешуйки от светло-желтого 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, полимерные компоненты.

Лаки на основе шеллака дают хрупкую пленку; по влагостойкости превосходят лаки из даммары, мастикса и мягких манильских копалов. В процессе старения на свету быстро желтеют.

**Сандарак**— бесцветная или светло-желтая душистая смола; стеклообразное вещество с температурой размягчения 100-130°C, плотность 1,05-1,09 г/см<sup>3</sup>, кислотное число -- 117-155. Не растворяется в воде, растворяется в низших спиртах. Получается из коры сандаракowego дерева или каллитриса *Tetraclinis articulata* (*Callitris quadrivalis*) из семейства кипарисовых, произрастающих в Северной Африке. Сандарак имеет вид желтоватых с белым или буроватым налетом хрупких зерен, комочков, палочек.

В состав сандарака входят три смоляные кислоты, резен, эфирное масло. Лаки на основе сандарака прочные (только в сочетании с пластификатором), окрашенные в оранжевый или коричневый цвет.

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 <sub>18</sub> -C <sub>35</sub>	65-100	бензин, керосин, бензол, хлороформ
Пчелиный воск	сложные эфиры, свободные кислоты, углеводороды	62-70	хлороформ, бензин, четырех-хлористый углерод, пинен, скипидар
Спермацет	Кристаллический воск	43-54	эфир, ацетон, трихлорэтилен, горячий этанол
Церезин	Смесь предельных углеводородов C <sub>35</sub> -C <sub>55</sub>	65-88	бензол

Таблица 2. Состав и свойства смол.

Название	Кислотное число	Температура размягчения, °С	Температура плавления, °С	Растворители
Даммара	20-30	75-80	85-100	а- даммара-этиловый спирт, (3 - даммара -скипидар, пинен, ацетон
Канифоль	150-175	45-75	100-140	скипидар, пинен, ацетон, этиловый эфир, абсолютный спирт, бензол
Мастике	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		в низших спиртах
Шеллак	55-75	77-85		частично в спирте

## Воско-смоляные композиции

Технология приготовления всех воско-смоляных 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 гомогенной массы. В монографии под ред. И.П.Горина рекомендуется иной способ: 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 соединяются и тщательно перемешиваются в процессе нагревания на водяной бане.

До появления синтетических адгезивов воско-смоляные мастики были единственными материалами, способными укрепить живопись, написанную на гладких поверхностях. Основные случаи применения воско-смоляных составов перечислены в статье сотрудника ВХНРЦ В.Н.Карасевой:

- при расслоении многослойной живописи;
- при отслаивании масляного красочного слоя от масляного или эмульсионного грунта с большим содержанием масла или от фабричного грунта, с которого не удален тальк;
- в случае необходимости размягчения жесткого 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, дереве, на картинах, ранее укрепленных воском и на картинах, пораженных плесенью.

Для реставрации станковой масляной живописи В.Н.Карасева рекомендует **воско-даммарные** композиции следующего состава: отбеленный воск: даммара: пинен — 2:1:1.

Для приготовления этой композиции она рекомендует 100 м.ч воска расплавить в эмалированной или фарфоровой посуде на закрытом огне; 50 м.ч высушенной мелко истолченной даммары помещают в фарфоровый стакан, заливают 50 м.ч пинена, фильтруют через ткань и нагревают на водяной бане до полного растворения.

Для приготовления **воско-канифольной** мастики автор рекомендует на 100 м.ч воска — 30 м.ч канифоли и 50 м.ч пинена. Вместо пинена можно использовать венецианский терпентин, у которого температура кипения ниже, чем у пинена, поэтому воско-смоляные композиции быстрее сохнут, кроме того он повышает липкость мастики. Приведенные соотношения компонентов могут варьироваться в зависимости от конкретной реставрационной ситуации.

Отмечается нецелесообразность применения в качестве смоляного компонента копала, так как он долго остается липким, размягчает красочный слой и со временем темнеет.

Технология применения воско-смоляных мастик для реставрации станковой масляной живописи предусматривает нанесение с помощью флейца горячей мастики на бумажную кальку, которую переносят на укрепляемый участок и тщательно приглаживают руками; через два часа кальку проглаживают утюжком, нагретым до 60-70°C; проглаживание производят в несколько приемов, поскольку при длительном прогревании воск может потемнеть. Кальку удаляют через 5-7 часов после окончания проглаживания. Оставшуюся на поверхности мастику удаляют смоченным бензином ватным тампоном.

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

Наблюдения за картинами, реставрированными с помощью воско-смоляных 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 слоев 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 воско-смоляных композиций сопровождается окрашиванием белого грунта в местах утрат красочного слоя, прорывов и царапин, цветовая гамма картины при этом непредсказуемо изменяется. Г. Бергер приводит свидетельства того, что пропитка красочного слоя воском или содержащими пчелиный воск композициями вызывает образование вздутий красочного слоя, которые затем образуют кракелюр определенной конфигурации, часто наблюдающийся на старых картинах, сдублированных с помощью воско-смоляных 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 материал картины является пропитка воском нитей холста. Г. Бергер и Х. Зелигер представили убедительные доказательства взаимодействия воска и смолы с целлюлозой, ускоряющего процесс деструкции целлюлозных молекул.

Большие трудности встречает также операция удаления воска перед использованием других типов адгезивов при повторном дублировании.

Наконец, отмечают случаи разрушения большемерных картин, дублированных с применением воско-смоляных композиций, вследствие того, что утяжеленный холст обнаружи-



вает склонность к вязко-эластичному течению под нагрузкой (весом дублировочного холста), что приводит к повреждению всех элементов живописи.

На основании наблюдений за поведением картин и опираясь на результаты 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 создает 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, такие как холст, картон, бумагу;
- некоторые из восков ускоряют деструктивные процессы, происходящие при старении целлюлозных материалов; низкая структурная прочность восков делает неэффективным любое последующее реставрационное вмешательство;
- воскодержащие 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;
- воско-смоляные композиции непригодны для реставрации живописи на клее-меловых грунтах и склейки фарфора, так как грунт темнеет, а клеевые швы становятся отличимыми;
- воско-смоляными мастиками нежелательно пользоваться в тех случаях, когда укрепленный объект находится в регионах с жарким климатом или подвергается действию прямых солнечных лучей;
- нежелательно также использование этого материала в неотапливаемых памятниках, расположенных в условиях воздействия низких температур, поскольку из-за кристаллизации воска может произойти нарушение 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 воско-смоляных композиций, на конференции ICOM (Международного Совета Музеев) 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 воско-смоляных 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 воско-смоляных мастик для реставрации стенописей, выполненных маслом.

В Таблице 6 приведены соотношения компонентов воско-смоляных композиций, наиболее часто применяющихся в реставрации настенной масляной живописи.

Таблица 6. Состав воско-смоляных 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 Дамарный лак 30%			100	
5 Копаловый лак				100

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

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

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

Воско-смоляные композиции широко использовались в отечественной практике реставрации станковой и настенной масляной живописи, предметов прикладного искусства из керамики и фарфора, дерева, камня, реставрации резного золоченого декора вплоть до появления синтетических материалов, заменивших их полностью или частично.

- Воски представляют собой аморфные вещества, состоящие из смеси сложных эфиров жирных кислот и одно-двухатомных спиртов; плавятся в интервале температур 45-100°C, растворяются в терпеновых углеводородах (пинен, скипидар), хлорированных соединениях (дихлорэтан, трихлорэтилен, хлористый метил, четыреххлористый углерод), бензине, ароматических углеводородах (ксилол, толуол, бензол).
- Смолы — аморфные вещества, образующиеся в стволах и корнях некоторых растений, основными компонентами которых 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.
- Воско-смоляные композиции, широко применявшиеся для реставрации живописи, приготавливаются путем сплавления воска и смолы и растворении в пинене либо смеси, либо каждого компонента в отдельности.
- 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.

## *Литература*

1. Алексеева М.Н., Черкасова, Рецептура водных растворов осетрового клея для дублирования станковой масляной живописи, Сообщения ВЦНИЛКР, 1974, №20, с19-26.
2. Вейсс Артур, Макромолекулярная химия желатины, 1971, изд. Пищевая промышленность.
3. Гренберг Ю.И. Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи. М., Изобразительное искусство, 1987 г.
4. Изопольская Н.В. Применение глютиновых клеев в реставрации темперной живописи. Культура и искусство в СССР. Серия: Реставрация и консервация музейных ценностей. Экспресс-информация, М., ГБЛ, в.6, 1985, с1-15.
5. Карасева В.Н. Укрепление красочного слоя и грунта воско-смоляными мастиками. "Вопросы реставрации и консервации произведений изобразительного искусства", М.,1960, с27-28.
6. Лелекова О.В. Современное состояние реставрации древнерусской темперной живописи: проблемы и перспективы. Обзорная информация, Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей, вып.2, М., ГБЛ, 1985. с1-40.
7. Лелекова О.В., Укрепление произведений древнерусской живописи, Сообщения ВЦНИЛКР №17-18, 1966, с 97-112.
8. Любавская Е.А. Исследование глютиновых клеев. Культура и искусство в СССР, Серия: Реставрация и консервация музейных художественных ценностей. Экспресс-информация, 1985, в 6, М, ГБЛ, с 6-10.
9. Марготьева А.Р., Быкова Г.З., Способ изготовления пергаментного клея и его применение в реставрации древних рукописей. Художественное наследие. Хранение, исследование, реставрация., ВНИИР, М., 1983, в.8(38), С144-148.
10. Назарова И.В., Малачевская Е.Л., О некоторых свойствах пленок осетрового клея. В кн.: Реставрация, исследования и хранение музейных художественных ценностей. Информкультура, ГБЛ.Реф.сб. -М., 1979, в.1, с 6-12.
11. Назарова И.В., Малачевская Е.Л., Изучение процессов, происходящих при раскрытии темперной живописи с помощью органических растворителей, Культура и искусство в СССР. Серия: Музейное дело и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. М., ГБЛ, 1985, в.2, с 6-12.
12. Назарова О.Н. Изучение физико-механических и физико-химических свойств рыбьего клея с добавками катамина АБ и меда, Экспресс-информация. Культура и искусство в СССР. Серия: Музейное дело и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. М., ГБЛ, 1984, в.9 с27-28.

13. Назарова О.Н., Потапов Е.Э., Исследование методом ИК-спектроскопии; процессов старения рыбного клея, содержащего катамин АБ и мед, Музейное дело и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных! ценностей. М., ГБЛ, 1984, в.7, с 6-8.
14. Петушкова Ю.П., Определение влагосодержания и состояния воды в пергаментях и коже методом ядерного магнитного резонанса. Серия: Реставрация, исследования и хранение художественных ценностей". Экспресс-информация, в.3, 1982, М., ГБЛ. с .
15. Плендерлис Г. Дж. Консервация древностей и произведений искусства. В сб. Сообщения ВЦНИЛКР, в.10-11, М., 1961, с .
16. Реставрация икон. Методические рекомендации. Всероссийский Художественно-Реставрационный Центр им. академика И.Э.Грабаря, М., 1993 226 с.
17. "Реставрация произведений графики", Методические рекомендации. Мин культуры РФ, ВХНРЦ им.акад. И.Э.Грабаря.М., 1995, 183с.
18. Рылов М.А. Приготовление мездрового клея, костяного и желатина. М. 1905,7 с.
19. Сорокина У.В., Сравнительные данные по пластификации животных юге ев, употребляемых в реставрационной практике, Сообщения ГЦХРМ № 1968, с36-42.
20. Тростянская Е.Б., Томашевич , Сорокина Е.В., Клеевые составы для дублирования, Вопросы реставрации и консервации произведений изобразительного искусства, М., Изд. Академии Художеств СССР, 1960, с 173-182.
21. Филатов В.В. Русская станковая темпера. Техника и реставрация. М. 1964. 222с.
22. Филатов В.В., Методы и способы раскрытия первоначального слоя древнерусской станковой живописи. Сообщения ВЦНИЛКР, 1964, приложение 3, вып.1, с 53-75.
23. Филатов В.В., " Техника и реставрация темперной живописи." М., 1990.
24. Федосеева Т.С, Алексеева Л.Д., Пищик И.И. Метод оценки эффекта гота стификации осетрового клея добавками водной сополимерной дисперсии Культура и искусство в СССР. Серия: Реставрация и консервация музей ных ценностей, в.6, М., 1985, с 14-16.
25. Федосеева Т.С. Применение синтетических материалов в практике реставрации станковой масляной живописи. Обзорная информация. Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. М., 1989. в.5, с 15-19.
26. Федосеева Т.С, Малачевская Е.Л., Проблемы использования современных материалов для реставрации памятников культуры и искусства. Доклад на конференции "Современные принципы реставрации. Конечный ре зультат реставрации", Тезисы докладов, М., 1995, с 81.
27. Яброва Р.Р. Использование фракционной растворимости для оценки влияния физических и химических факторов на глютиновые клеи, Сообщения ВЦНИЛКР, в. 1(31), 1975, М., с. 20-26.

28. Яброва Р.Р. Изучение эффективности пластификации глютинового осетрового клея, пластификация медом и подбор новых пластификаторов, Сообщения ВЦНИЛКР, М., в.1(31), 1975, с 3-20.
29. Berger G.A., Zeliger H.J., Вредное и необратимое влияние воска на произведения станковой масляной живописи (ICOM Committee for Conservators, 4th Triennial Meeting. Venice, 1975. 75/11/2, p 146).
30. Berger G.A., Роль напряжений в процессе сохранности живописи на холстах. Исследования некоторых понорам. ICOM Committee for Conservators 5th Triennial Meeting, — Ottawa, 1981. — 81/ 2/ 3.- p 1 — 12.
31. Berger G.A., Russel W.H. Новые исследования в области напряжений в произведениях масляной живописи на холстах и их вклад в проблему сохранности живописи, ICOM Committee for Conservators 7th Triennial Meeting. Copenhagen, 1984. -84.2., p 7-9.
32. Berger G.A., Russel W.H. Некоторые реставрационные операции в свете новейших исследований напряжений. ICOM Committee for Conservators 8th Triennial Meeting.— Sydney, 1986.-v.1 — p 127-136.
33. Karpowicz A., Старение и разрушение белковых сред, Studies in Conservation, 1981, v 26, #4, p 153-160.
- 34, Resin in Conservation. ICOM Committee for Conservators 11 th Triennial Meeting. Edinburg, 1996. 35. Raymond H., Lafontain, Понижение скорости пожелтения даммарового лака путем использования антиоксидантов, Studies in Conservation, 1979, v 24, №1, p 14-22.

# Лекция 4

## ОЛИФЫ

- Механизм высыхания масла
- Влияние пигментов на скорость высыхания олифы
- Механизм старения пленок олифы

Олифы — это жидкие пленкообразующие вещества, получающиеся из растительных масел. Прозрачные жидкости от желтого до вишневого цвета. Они высыхают в тонком слое на воздухе, образуя мягкую эластичную пленку, нерастворимую в воде и в органических растворителях. Высыхание олифы обусловлено процессами полимеризации масла, которые инициируются гидроперекисями, образующимися при взаимодействии с кислородом воздуха. Обычные растительные масла высыхают долго, для приготовления олифы используют высыхающие масла, такие как, например, льняное масло. Для ускорения процесса высыхания в масло добавляют **сиккативы**, которые представляют собой оксиды (или соли) металлов, растворенные 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 и в качестве связующего масляных красок и для их разведения.

Натуральная льняная полимеризованная олифа (ГОСТ 7931-56) — получается путем нагревания льняного масла до температуры  $275^{\circ}\text{C}$  в присутствии сиккатива, содержащего ионы свинца, марганца, кобальта. Олифу варят до тех пор, пока вязкость ее не достигнет 25-30 сек. по ВЗ-4 при  $20^{\circ}\text{C}$ , а удельная масса достигнет  $0,936 \text{ г/см}^3$ . Содержание сиккатива составляет примерно 4% мас. Полное высыхание олифы без отлипа должно составлять не более 24 часа.

Натуральная льняная окисленная олифа получается также, как и полимеризованная, но при этом в процессе варки через нее продувается воздух. Воздух продувают в течение 4-4,5 час. при подогреве масла до  $150-160^{\circ}\text{C}$ , после чего загружают сиккатив. В этом случае содержание сиккатива меньше и составляет около 2,5%, уд. масса —  $0,939-0,945 \text{ г/см}^3$ .

Олифу "Оксоль" получают продуванием воздуха через нагретое до  $160^{\circ}\text{C}$  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-спирит, скипидар). Олифу можно приготовить на основе любого высыхающего масла, например конопляного, конопляная олифа темнее, ее не используют для приготовления белой и светлых красок.

### Механизм высыхания масла

Растительные масла представляют собой эфиры глицерина и жирных кислот. Если входящие в состав масла жирные кислоты содержат двойные связи, эти масла называются *высыхающими*. К ним относятся льняное, ореховое, конопляное, маковое масла. Если в со-

став масла входят предельные кислоты, не содержащие двойных связей, эти масла называют *невысыхающими*, например касторовое масло.

*Полувывсыхающие* масла — подсолнечное, рафинированное хлопковое, соевое, также содержат предельные кислоты, однако в результате некоторых химических превращений в них образуются двойные связи.

Таблица 1. Характеристики жирных кислот некоторых растительных масел

Кислота	Химическая формула	Число двойных связей	Содержание в маслах, %		
			льняное	ореховое	маковое
Пальмитиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	-	6,8-7,4	3,5-7,0	7,4-10,6
Стеариновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	-	4,0-5,7	0,9-1,9	1,2-4,2
Олеиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	1	14,5-23,1	16-35	11,4-20,5
Линолевая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	2	14,9-18,6	57,0-72,0	69,7-72,6
Линоленовая	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	3	48,9-55,9	57,0-72,0	69,7-72,6

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

Превращение жидкой олифы в твердую пленку происходит в несколько стадий:

*индукционный период* — небольшое изменение консистенции, природные ингибиторы замедляют окисление; *высыхание от пыли* — жидкость превращается в гель; *отверждение* — гель становится твердым; *старение* в результате дальнейшего окисления.

В результате окисления происходит поглощение кислорода, при этом масса олифы увеличивается примерно на 12% от первоначальной массы. Одновременно процесс окисления сопровождается выделением летучих продуктов деструкции  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , уксусной и муравьиной кислот, перекиси водорода. При этом линейные молекулы масла в результате раскрытия двойных связей сшиваются, молекулярная масса увеличивается и формируется трехмерная сетка.

Кроме реакций с участием кислорода и полимеризации по двойным связям, протекают реакции изомеризации двойных связей, в результате чего изолированные связи превращаются в сопряженные. Наличие в химическом соединении сопряженных связей придает и желтую окраску.

Олифа, которая применялась в качестве защитного покрытия живописи на иконах, редко представляла собой однородное с химической точки зрения вещество. Называемые олифой покрытия икон 15-17 вв, кроме вареного льняного или конопляного масла как правило содержали различные смолы, чаще всего янтарь.

В "Своде письменных источников по технике древнерусской живописи, книжного дела и художественного ремесла в списка XV-XIX вв", составленном Ю.И.Гренбергом, цитируются наиболее часто встречающиеся рецепты приготовления олиф для покрытия икон. Так например, Федоровский иконописный подлинник рекомендует 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 янтарю, причем количество янтаря может достигать 30 от объема олифы. Такие олифы носят название масляных лаков. Упомянуты также составы, содержащие кроме олифы, сиккатив и янтаря, скипидар и другие добавки.

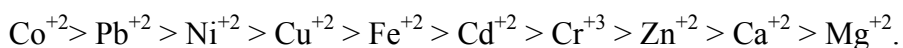
Олифы более поздних икон содержали в качестве смолян» компоненты мастики. В 18 в. стали широко применять сиккативы. Масляные лаки этого времени были очень разнообразными по составу, в качестве смоляной компоненты они содержали терпентин, копал, янтарь, можжевелевую смолу, мастику, сандарак и др. поэтому процесс расчистки икон от таких комбинированных материалов приходится производить, либо комбинированными растворителями, либо такими высокополярными растворителями, как диметилацетамид или диметилсульфоксид.

В том случае, когда олифы используются в качестве связующих 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, кроме тех, цвет которых изменяется при наложении на желтый цвет олифы.

Как упоминалось ранее, пленка олифы после отверждения становится нерастворимой вследствие образования трехмерной пространственной структуры, однако наличие в химической структуре эфирных связей делают пленку высокополярной, поэтому она набухает в полярных растворителях и поглощает и пропускает влагу. При погружении в воду пленка олифы набухает.

### **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. В.В.Филатов приводит данные о том, что свинец вызывает просыхание пленки по всей толщине, а кобальт ускоряет высыхание с поверхности. Цинк тормозит поверхностное высыхание, поэтому процесс протекает с постоянной скоростью по всей толщине пленки. В случае использования олифы в качестве покровного материала, скорость высыхания и качество пленки также зависят от того, на какой пигмент она нанесена. Например, цинковые белила (ZnO) или свинцовый сурик (Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) реагируют со свободными кислотами, содержащимися в олифе, образуя мыла, при этом цинковые мыла повышают твердость покрытий, а свинцовые понижают ее, 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, затертые на том же масле, сохнут 10-12 дней, а краплак и черные сажи еще дольше".



В дальнейшем поведение пленки олифы также зависит от природы пигмента, в контакте с которым она находится, так например, окись цинка поглощает УФ лучи и защищает пленку от фотодеструкции.

Взаимодействие пигмента с олифой необходимо учитывать при проведении операции расчистки — как при удалении состаренной олифы, так и в процессе удаления поздних записей. Устойчивость пигментированных пленок олифы к действию растворителей различна.

В современных масляных, красках в качестве сиккативов \ используют продукты взаимодействия оксидов металлов (Pb, Mg, Co) с канифолью — резинаты, с непредельными кислотами (линолевой, линоленовой, олеиновой и др.) — линолеаты, с нафтеновыми кислотами — нафтенаты. Ускоряет высыхание масла так скипидар.

### **Механизм старения пленок олифы**

После высыхания пленка олифы не становится химически инертной, под действием тепла, кислорода воздуха, света и влаги ней с очень малыми скоростями продолжают протекать химические реакции. Это выражается прежде всего в потемнении олифы которое является следствием образования сопряженных связей. Полное потемнение пленки олифы происходит в течении десятков или даже сотни лет. В ряде случаев результатом старения олифы является появление липкости, свидетельствующей о протекании реакций деструкции полимерной цепи с образованием низкомолекулярных осколков.

Характер старения олифы определяется условиями, в которые этот процесс протекает. Так например, при действии рассеянного света пленка олифы, полученной из льняного масла, медлен! **твердеет**, немного желтеет, но деструкции подвержена в незначительной степени.

Если же эта пленка находится под действием **прямых солнечных лучей**, она очень быстро **деструктируется, становится липкой** в результате протекания процесса фотоокислительной деструкции, инициированной УФ лучами. Пленки, стареющие **в темноте** желтеют быстрее чем на свету; кроме того, в отсутствии света протекают процессы до полимеризации, приводящие к появлению липкости.

**В нормальных условиях** пленка олифы продолжает твердеть результате медленно протекающего процесса полимеризации участием кислорода воздуха и остаточных двойных связей, т. эластичность пленки олифы с годами уменьшается и она становится более хрупкой, менее стойкой к ударам, при этом образовании сопряженных связей сопровождается ее потемнением. Последнее обстоятельство может существенно изменить колорит картины ил иконы; **пожелтение усиливается в отсутствии света, при повышенной температуре и высокой влажности**. Учитывая многообразных факторов, влияющих на скорость и направление реакций, протекающих в процессе старения олифы, трудно прогнозировать конечный результат, во многом зависящий от условий бытования произведений искусства.

Изменение свойств пленки олифы было подтверждено в работ И.В. Назаровой и Е.Л. Малачевской. Экспериментально показано, что в условиях ускоренного искусственного старения пленка олифы теряет эластичность и становится более хрупкой.

Таблица 2. Изменение свойств пленки олифы в результате старения.

Условия старения олифы	Прочность при испытании на прямой удар, МПа	Гибкость, мм
Пленка исходной олифы	5	1
Состаренная пленка при переменной влажности от 40 до 100%, T=60°C, облучение УФ и дуговой угольной лампой.	4	5
Состаренная в гидростате при влажности 100%, T=60°C в отсутствии света.	1	15

В литературе отмечается, что после того как олифа потемнела, икону поновляли, прописывая те места, которые стали не видны, и чем более почитаемой была икона, тем больше на ней записей, поэтому процесс расчистки не всегда может носить повсеместный характер.

Удаление олифы осуществляется с помощью компрессов или пульпы, при этом время выдержки компресса не должно превышать 5-15 минут. Пульпы приготавливают путем пропитки растворителем какого-либо загустителя — коллоксилина, карбоксиметилцеллюлозы и др.

В результате воздействия растворителей на пленку олифы, лежащую на поверхности темперной живописи, пленка набухает, после чего ее удаляют с помощью скальпеля или тампона. Однако, часть олифы, деструктировавшейся при старении, растворяется и вместе с растворителем проникает в нижележащие слои красочного слоя или в грунт, вследствие чего тональность грунта и живописи может измениться, например, может произойти переход синего тона в зеленый.

При удалении олифы с красочного слоя, реставраторы часто сталкиваются с тем, что с разных пигментов пленка олифы удаляется по-разному, что объясняется химическим взаимодействием с некоторыми пигментами живописи. Результаты химического анализа показывают, что в олифе, удаленной с зеленых пигментов, присутствует медь.

Выбор растворителя для удаления олифы производится эмпирическим путем, наиболее часто для этой цели используют формальгликоль, целлозольвы, диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид. Разнообразие вариантов составов олиф, наличие в масляных пленках разных смол и сиккативов не позволяет подобрать какой-либо универсальный растворитель, эффективный во всех случаях.

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

#### *Литература.*

1. Гренберг Ю.И. Свод письменных источников по технике древнерусской живописи, книжного дела и художественного ремесла в списках XV-ХК вв. Пушкинский фонд, Санкт-Петербург, 1995, т. 1-2.
2. Киселев В.С., Абашкина А.<Б. Производство лаков, олиф и красок. Госхимиздат, М., 1961, 208 с.
3. Киселев В.С. Олифа и лаки, Госхимиздат, 1940.
4. Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи, под редакцией Ю.И. Гренберга. М, Изобразительное искусство, 1987.
5. Назарова И.В., Малачевская Е.Л. Изучение процессов, происходящих при раскрытии темперной живописи с помощью органических растворителей \\\ Культура и искусство в СССР. Реставрация и консервация музейных ценностей. Экспресс-информация. М., в. 2, с. 6-10.
6. Филатов В.В. Реставрация станковой масляной живописи, М., 1995.
7. Филатов В.В. Реставрация темперной станковой живописи, М., 1991.
8. Энциклопедия полимеров. М., 1974, т.3, с. 474-77.

# Лекция 5

## РАСТВОРИТЕЛИ

- Растворители
- Удаление олифы
- Удаление лака
- Удаление записей
- Взаимодействие растворителей с укрепляющими материалами и элементами живописи

Как известно в практике реставрации растворители используются на (разных этапах реставрационного процесса и играют двоякую роль:

- они выступают в роли жидких компонентов при изготовлении художественных лаков, рабочих растворов синтетических реставрационных материалов и воско-смоляных 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.

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;
- простые эфиры - диоксан, диоксолан (формальгликоль);
- сложные эфиры - этилацетат, бутилацетат, амилацетат;
- ароматические - толуол, ксилол, реже бензол, сольвент;
- азот- и серусодержащие растворители - диметилацетамид (ДМАА), диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО);
- альдегиды и кетоны - ацетон, метилэтилкетон (МЭК);
- продукты перегонки нефти - бензин, уайт-спирит;
- продукты перегонки дерева - пинен, скипидар.

Спирты, простые и сложные эфиры, азот и серусодержащие растворители, альдегиды и кетоны относятся к *полярным* растворителям, так как содержат полярные группы  $\text{CO}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{SH}$ .

Ароматические углеводороды, продукты перегонки дерева и нефти относятся к *неполярным* растворителям. В соответствии с полярностью 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 мед-

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

Растворители характеризуются *предельно допустимой концентрацией* вещества в воздухе (ПДК): чем меньше величина ПДК, тем опаснее для человеческого организма растворитель.

Все без исключения растворители вредны для здоровья. Отсутствие ПДК еще не означает, что растворитель безвреден: он может обладать низкой летучестью и в этом случае поражать не органы дыхания, а кожу (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.

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 XVb. Тогда же были сформулированы основные требования, предъявляемые к растворителям, предназначенным для использования в реставрации:

- они 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.

В Таблице 5 приведены формулы и свойства растворителей, наиболее часто употребляющихся в реставрации живописи, их температуры кипения, характеризующие скорость испарения, и значения ПДК, дающие информацию о вреде тех или иных растворителей для здоровья человека.

Для того, чтобы приблизительно сопоставить растворители по скорости испарения, предлагается таблица 1, в которой растворители расположены в порядке уменьшения скорости испарения, причем за единицу принята скорость испарения наиболее низкокипящего растворителя - эфира.

Таблица 1. Сравнительная скорость испарения растворителей

Эфир	1	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
Голуол	23	Уайт-спирит	200
Бензин	25		
Бутилацетат	30	Керосин	3000

Поскольку растворители всегда взаимодействуют со связующим красочного слоя, и все без исключения растворители в той или иной степени оказывают вредное воздействие на здоровье человека, выбор растворителя является компромиссной задачей и сводится к возможности провести реставрационную операцию с наименьшим ущербом для реставрируемого объекта и здоровья самого реставратора.

При выборе растворителя 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. Экспериментальным путем установлено, что спирты растворяют масла, канифоль, частично даммару, шеллак, сандарак. Даммара хорошо растворяется в ароматических углеводородах, уайт-спирите, диоксане. Для растворения восков в Методических рекомендациях по реставрации икон (изд. ВХНРЦ им. Грабаря) рекомендуются такие растворители, как уайт-спирит, скипидар, пинен, однако, в некоторых случаях эффективными оказываются хлорсодержащие растворители, такие как перхлорэтилен или четыреххлористый углерод.

Подбор растворителей производится с соблюдением основного правила - от мягкого растворителя к более сильному.

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 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.

### **Удаление олифы.**

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

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

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 для всех случаев.

В методическом пособии по реставрации икон ВХНРЦ им. Грабаря для удаления олифы и записей рекомендуется использовать смесевые растворители. Для расчистки темперной живописи Г.Н. Томашевич разработала 5 смесевых составов растворителей, известных под марками РТ-1, 2, 3, 4, 5, 5а. В Таблице 2 приведены составы для расчистки темперной живописи.

*Таблица 2 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	45
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), 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).

### **Удаление лака**

Для удаления лака с поверхности картин используют комбинации пинена (или скипидара) с этиловым спиртом, часто к этой смеси добавляют этилцеллозольв, формальгликоль, ацетон, воду (если лак содержит остатки водорастворимого клея). Если спирто-пиненовая смесь не удаляет лаковую пленку, это свидетельствует о том, что в состав лака входит масло и требуется добавка растворителя, в котором растворяется масло, например, бензина или уайт-спирита. Также как и во всех остальных случаях, выбор растворителя производится индивидуально для каждого произведения с соблюдением основного правила - от мягкого растворителя к более сильному.

## Удаление записей

Чаще всего задачу удаления записей с произведений станковой масляной живописи не удается решить путем 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 ДМФА. Эти смывки загущены коллоксилином и парафином, поэтому ими удобно работать на криволинейных поверхностях.

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

Таблица 3 Состав промышленных комбинационных растворителей и смывок

Состав	Растворитель № 646 ГОСТ 181888-72	Растворитель № 647 ГОСТ 181888-72	Смывка АФТ-1 ТУ6-10-1202-76	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 нем разное время. Как следует из Таблицы 4, для полного удаления растворителей из картины после ее расчистки требуется от 30 до 70 суток.



Таблица 4 Содержание растворителя и время удержания в красочном слое

Растворители в порядке возрастания проникающей способности	Температура кипения, °С	Содержание растворителя в красочном слое, %от....до	Время удержания в красочном слое, сутки, от....до
Изопропиловый спирт	82	41-10	40-10
Этиловый спирт	78	10-3	35-5
Метиловый спирт	64	12-3	70-15
Ацетон	56	12-3	45-10

### **Взаимодействие растворителей с укрепляющими материалами и элементами живописи.**

В процессе реставрации станковой темперной живописи процессу удаления лакового покрытия, олифы или поздних записей предшествует операция укрепления красочного слоя глютиновыми клеями. Для расчистки используют такие органические растворители, как диметилформамид, этилцеллозольв, комбинацию этилового спирта и этилацетата (1:1), формальгликоль. Естественно возникает вопрос, как эти растворители влияют на свойства укрепляющего материала, в частности на пленку осетрового клея.

В работе И.В. Назаровой и Е.Л. Малачевской изучали влияние вышеперечисленных растворителей на свойства пленок осетрового клея, пластифицированного медом и ПВС; при этом оказалось, что в результате обработки растворителями пленок, сформированных из 5 и 10% растворов чистого, непластифицированного осетрового клея, не наблюдалось сколько-нибудь существенного изменения их физико-механических свойств (прочности при разрыве и величины относительного удлинения), однако отмечалось небольшое растворение пленки в ДМФА (до 3,5%).

Пленки, пластифицированные медом, сформированные из растворов таких же концентраций и содержащие мед в соотношении 1:1, претерпевают более существенные изменения: в результате их обработки ДМФА почти в 2 раза возрастает жесткость пленок, при этом вес пленок уменьшается на 44%; этилцеллозольв увеличивает жесткость пленок в 1,5 раза и вымывает из нее 26% растворимой фракции; смесь этилацетата со спиртом, наоборот, снижает жесткость пленок почти в 2 раза и вымывает лишь 6%; формальгликоль снижает жесткость и вымывает 1,4%.

Если же содержание меда меньше 20% (соотношение 4:1), изменение свойств пленок и количество вымываемой фракции существенно занижается, что указывает на взаимодействие растворителя лишь с пластификатором, в данном случае с медом. Если в качестве пластификатора применяется поливиниловый спирт (в соотношении 1:1), свойства пленки также изменяются (в случае ДМФА жесткость увеличивается на 60%, а количество вымываемой фракции составляет 3,2%). Комбинация пластификаторов - меда и ПВС (соотношение осетрового клея, меда и ПВС - 2:2:1) обеспечивает устойчивость свойств пленок по отношению к растворителям, в этом случае количество вымываемого вещества составляет около 1%. Наиболее агрессивным растворителем, влияющим на свойства пленок, оказался

ДМФА, остальные растворители в порядке уменьшения влияния на клеевую пленку располагаются в ряд: этилцеллозольв, этилацетат, этиловый спирт, формальгликоль.

**Таким образом, при расчистке темперной живописи, укрепленной глютиновыми клеями, следует иметь ввиду, что при использовании сильных растворителей может происходить вымывание пластификатора (меда).**

Проведенные во ВНИИРе 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 содержащую пигментов желтковую темперу, по нарастанию степени воздействия на нее растворители располагаются в следующий ряд: этилцеллозольв, формальгликоль, диметилсульфоксид, этилацетат, диметилформамид, смесевые составы РТ-5, РТ-1.

Изучение изменения цвета красок 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, а ультрамариновые краски изменили цвет при действии на них смесевых растворителей, формальгликоля и этилацетата. Количественная обработка результатов, полученных при исследовании взаимодействия растворителей с разными красками, позволила составить ряд по степени увеличения воздействия на краски всех исследованных пигментов (степень воздействия оценивалась в баллах - чем выше балл, тем сильнее воздействует растворитель на краску): этилцеллозольв - 51,5 балла, этилацетат - 68,0, формальгликоль - 72,5, диметилсульфоксид - 73,5, диметилформамид - 85,5, РТ-5 - 117,0 и РТ-1 - 120баллов.

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

- Растворители применяются для удаления состаренной олифы, лака и поздних записей. Кроме того на основе растворителей приготавливают растворы покровных материалов и синтетических адгезивов.
- Все растворители вредны для здоровья, поэтому при работе с ними требуется выполнять основные требования техники безопасности.

### *Литература*

1. Реставрация икон. Методические рекомендации. М., 1993.
2. Томашевич Г.Н., Новое в реставрации темперной живописи, Вопросы консервации произведений изобразительного искусства, М., 1960, с49-64.
3. Назарова И.В., Малачевская Е.Л., О некоторых свойствах пленок осетрового клея, Реставрация, исследования и хранение музейных художественных ценностей, Научный реферативный сборник, М., 1979, вып. 1, с 6-12.
4. Малачевская Е.Л. Влияние органических растворителей на темперные краски // Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей, М., 1983, в.6, сб-12.
5. Dauchot-Dehon M. Влияние растворителей на красочные слои. Institut royal du patrimoine artistique, Bulletin, 1973/74, t XIV.

Таблица 5 Характеристики растворителей, применяющихся при реставрации живописи

№ пп	Растворители	Химическая формула	T <sub>кип</sub> , °C	Плотность при 25°C	Области применения	ПДК, мг/м <sup>3</sup>
1	Диметилацетамид	CH <sub>3</sub> CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	165,5	0,9366	Расчистка от поздних записей, удаление олифы, удаление или утоньшение лака	10
2	Диметилформамид	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCHO	153	0,9445		10
3	Диметилсульфоксид	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	189	1,01		Легко диффундирует через кожные покровы
4	Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80,1	0,879		5
5	Ксилол (диметилбензол)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	138-144	0,867-0,869		50
6	Толуол(метилбензол)	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	110,6	0,8669		50
7	Гексан	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	68,95	0,65937		—
8	Ацетон (диметилкетон)	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	56,24	0,7908		200
9	Метилэтилкетон	CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	79,6	0,805		100
10	Бензин	Смесь углеводородов C4-C12	100-140	0,7-0,78		—
11	Уайт-спирит	Фракция бензина	165-200	0,795		—
12	Сольвент	Смесь ароматических углеводородов (ксилолов и триметилбензолов)	110-200	0,85-0,86		
13	Пинен: α-пинен		155-156	0,858-0,860	Растворитель для лаков, красок, восков	
	β-пинен		162-167	0,871-0,874		
14	Скипидар (терпентинное масло)	Смесь терпеновых углеводородов	150-170	0,852-0,864		
15	Формальгликоль (диоксолан)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	74 61,5-105,1	1,0009-1,0342	Растворитель для масел, жиров, восков	
16	Диоксан					
17	Этилцеллозольв	Моноэтиловый эфир этиленгликоля C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	135,6	1,4076		200
18	Метилцеллозольв	Монометилловый эфир этиленгликоля CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	124,5	0,9660		80
19	Этилацетат	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77,15	0,9010	Растворитель для шеллака, эфиров целлюлозы, жиров, восков	

20.	Бутилацетат	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	126,3	0,8813	Растворитель лакокрасочных материалов (нитроцеллюлозы, полиакрилатов)	
21.	Амилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	149,2	0,8753		
22.	Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,39	0,79356	Растворитель для масел, лаков, антисептик	—
23.	Денатурированный спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (содержит сивушные масла, метанол и другие примеси)				Токсичен
24.	Изопропиловый спирт	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3$	82,4	0,7851	Растворитель восков, природных и синтетических смол	
25.	Пропиловый спирт (1-пропанол)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	97,2	0,8035		980

# Лекция 6

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ РЕСТАВРАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

- Введение
- Классификация синтетических материалов
- Химическое строение, свойства и области применения
- Полимеры на основе поливинилацетата
- Поливинилацетат (ПВА)
- Сополимер винилацетата с этиленом (СВЭД, СВЭД-50, СЭВ)
- Поливиниловый спирт (ПВС)
- Поливинилбутираль (ПВБ)
- Полиакриламид (ПАЛ)
- Полимеры класса акрилатов
- Полибутилметакрилат (ПБМА)
- Сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой (БМК-5)
- Паралоид В-72
- Акриловые дисперсии
- Кремнийорганические материалы
- Фторсодержащие полимеры
- Эпоксидные смолы
- Полиуретановые клеи

### Введение.

Исторически первые серьезные опыты применения синтетических материалов в отечественной реставрационной практике относятся к концу 60-х началу 70-х годов, когда их начали применять в самых различных областях, начиная от склейки и пропитки фрагментов археологических предметов в Эрмитаже и Русском музее до тотального увлечения синтетическими водными дисперсиями при реставрации настенной живописи. В то время, когда реставраторы обратились к синтетическим материалам, 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 опробовали бытовые клеи БФ-6, ПФЭ-2/10, эпоксидный клей. Отрицательные результаты не замедлили сказаться. Как уже упоминалось в первой лекции, на склеенной эпоксидным клеем скульптуре проявились окрашенные в красный цвет швы, склеенные с помощью БФ-6 экспонаты 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, возможность решения реставрационных проблем на более качественном уровне. В результате сформировался

круг проблем, которые решаются с использованием преимущественно синтетических материалов: реставрация предметов прикладного искусства из стекла, фарфора, керамики, скульптуры из камня, резного золоченого декора, археологических предметов, иллюминированных рукописей. Современные полимерные материалы в этих случаях используются не только для склейки фрагментов, но и в качестве пропиточных укрепляющих материалов, связующих для доделочных масс и в качестве 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. Это диктуется особенностями техники живописи или фактурой и свойствами текстиля.

В зарубежной практике отчетливо просматривается тенденция к переходу от природных к синтетическим реставрационным материалам почти во всех областях реставрации по следующим причинам: во-первых, использование синтетических материалов не требует высокой квалификации реставратора, с ними проще работать; во-вторых, 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.

### **Классификация синтетических материалов.**

Основные классы соединений, широко использующихся 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.

**Полимеры** - соединения, которые характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов и наличием большого количества повторяющихся мономер-

ных 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  $[-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2-)(-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OCOCH}_3)-)]_n$

**Олигомеры** - химические соединения, занимающие по величине молекулярной массы промежуточное состояние между мономерами и полимерами, их м.м. колеблется от сотен до нескольких тысяч единиц.

Полимеры и олигомеры применяются в виде растворов или дисперсий, поэтому нам необходимо ввести определение тех и других.

**Растворы.** Это однородные гомогенные смеси, в которых одним из компонентов является жидкость. Жидкий компонент называется *растворителем*. Реставрационные материалы, применяющиеся в виде растворов, обычно представляют собой разбавленные растворы низкой концентрации природных или синтетических полимеров и олигомеров в воде или органических растворителях. Растворы характеризуются *концентрацией*, т.е. содержанием сухого вещества и *вязкостью*, которая зависит во-первых, от концентрации и во-вторых, от строения и молекулярной массы растворенного вещества и растворителя.

**Дисперсии.** Это гетерогенные системы, состоящие из двух фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Одна из фаз — сплошная и называется *дисперсионной средой*, другая — распределена в первой, она 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 — поэтому параметру дисперсии подразделяют на тонко-дисперсные и грубо-дисперсные.

Например, сладкий чай — это истинный *раствор* сахара в воде. Если мелкие частицы песка или земли размешать в воде, мы получим типичную *дисперсию*, в которой твердые 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.

## **ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**

### **1. Полимеры на основе поливинилацетата**

#### **1.1. Поливинилацетат (ПВА). ТУ-6-05-1932-82. $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{ОСОСН}_3)-]_n$**

Клей **ПВА** широко применяется в промышленности и для бытовых целей, выпускается в виде водной дисперсии, сухой остаток около 50%, м.м. от 500 до 1600 тыс., плотность 1,18-1,19 г/см<sup>3</sup>, 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 жесткость пленки и нарастание жесткости в результате миграции пластификатора из объема пленки на поверхность;
- низкую влагостойкость;
- низкую биостойкость;
- склонность к усадкам;
- наличие в дисперсии остаточной уксусной кислоты, которая обуславливает низкие значения **РН**,

Для уменьшения жесткости в полимер вводят пластификатор — дибутилфталат, дибутилмалеинат или дибутилсебагинат.

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 53-2,5 ВМ, 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 производят **ПВА** клеи в очень большом ассортименте. В литературе, касающейся проблем реставрации, чаще всего упоминаются следующие: Poliviol (фирма Wacker, Германия), Mowilith DMC2 и DM5 (фирма Hoechst, Германия), Elvanol (фирма Du Pont, Франция), Rhodoviol (фирма Rhone Poulenc, Франция), Movilith4O и Vinavil (фирма Phillips Petroleum, США), Gelvatol (фирма Shawmingan, Англия), Gohsenol и Caparol (фирма Nippon, Япония).

Во Франции для реставрационных целей предлагается клей **ПВА** под названием Colle Blanche, имеющий маркировку musee, этот клей содержит внутренний пластификатор, поэтому формирует более эластичные, чем отечественный **ПВА** пленки.



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 неотопливаемых памятниках неоднократно приводило к образованию плесени, а кромки в результате усадки клея деформируют холст и придают ему избыточную жесткость.

## **1.2. Сополимеры винилацетата с этиленом (СВЭД, СВЭД-50, СЭВ). $[-CH_2-CH-(COCH_3)-]_n [-CH_2-CH_2-]_m$**

**СВЭД** был первым синтетическим материалом, разработанным специально для реставрационных целей в химико-технологической лаборатории Института Реставрации (ВНИИР) по техническому заданию, составленному коллективом лаборатории под руководством А.В.Ивановой. Он представляет собой водную дисперсию на основе сополимеров винилацетата с этиленом с соотношением мономеров 85:15. Этот материал производился на Охтинском комбинате в г. Ленинграде.

В отличие от клеевых дисперсий, производившихся в промышленности для бытовых целей 50% концентрации, содержание сухого вещества в дисперсии **СВЭД** составляло 33%, она характеризовалась очень малым размером частиц — 0,05 мкм, низкой вязкостью, хорошей клеящей способностью. Пленка, 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, проведенные позднее в химико-технологической лаборатории ВНИИР показали, что при соприкосновении с грунтом или штукатурным основанием живописи, дисперсия коагулирует с образованием пленки и эта тонкая перфорированная пленка консолидирует частицы разрушенного красочного слоя, но не обеспечивает глубинной пропитки.

Рабочие концентрации для укрепления настенной живописи и миниатюр на пергаменте не превышают 3,5%. Разбавление производится дистиллированной водой. Материал подводится с кисти или с помощью шприца, затеки удаляются ватным тампоном, смоченным водой.

*Области применения:* СВЭД-33 применяется в качестве адгезива при реставрации темперной и клеевой настенной живописи для подклейки мелкого шелушения и распыления красочного слоя, при реставрации иллюминированных рукописей на пергаменте.

С помощью этого материала проведена реставрация настенной живописи в десятках ценнейших памятников древне-русской архитектуры в Москве, Троице-Сергиевой Лавре, Суздале, Владимире, Ярославле, Новгороде и других городах России и республик бывшего Советского Союза. 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, чем у СВЭД-33, поэтому при вы-

сыхании он образует более толстые пленки. Относительное удлинение в два раза ниже, прочность существенно выше. СВЭД-50 можно использовать для подклейки жесткого шелушения, например, при реставрации золоченой резьбы.

СЭВ. Этот материал был также изготовлен по Техническому Заданию ВНИИР и был предназначен для укрепления деструктированного (распыленного) красочного слоя. Он представляет собой сополимер винилацетата с этиленом, в котором часть ацетатных групп заменена на гидроксильные; это белый 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 и для укрепления 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 этого материала также прекращено.

## **2. Поливиниловый спирт (ПВС). ГОСТ 10779-78 [- CH<sub>2</sub> - CH(OH) -]<sub>n</sub>**

Термопласт микрокристаллической структуры, м.м. 10-50тыс, температура стеклования от 69 до 85°C, плотность 1,29 г / см<sup>3</sup>, температура плавления 130 — 360 °С. ПВС представляет собой белый порошок, растворимый в воде, причем в зависимости от марки полимера растворяется в холодной или горячей воде, хуже растворяется в гликолях, диметилформамиде (ДМФА).

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

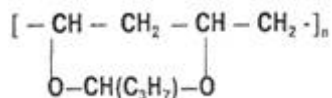
В отечественной реставрационной практике нашли применение марки Э, 7/1, и 16/1, изготавливающиеся в промышленности для использования в качестве связующего, пропиточного материала и изготовления водорастворимой пленки, применяющейся в медицине.

ПВС характеризуется неплохой адгезией, стоек к воздействию атмосферных факторов, но образует жесткие пленки и имеет низкую био — и водостойкость, в процессе формирования пленки 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 консолидент при реставрации текстиля и произведений искусства на бумажной основе.

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

### 3. Поливинилбутираль (ПВБ). ГОСТ 9439-72, ТУ 6-05-506-74



Поливинилбутираль представляет собой продукт взаимодействия поливинилового спирта и масляного альдегида, содержит 65-78% ацетальных звеньев, 19-32% винилспиртовых и до 3% винилацетатных, м.м. 30-200 тыс., плотность 1,1г / см<sup>3</sup>, температура стеклования 57°C, температура разложения 160°C, в отечественной промышленности выпускается более 10 марок.

Производится в промышленности для изготовления небьющегося стекла (триплекса), на основе **ПВБ** с добавлением пластификаторов изготавливаются клеи марки БФ.

**ПВБ** растворяется в спиртах, кетонах, сложных эфирах, хлорированных углеводородах, в уксусной кислоте, ароматических углеводородах.

Оптически прозрачен, характеризуется высокой адгезией к различным подложкам, особенно к стеклу, высокой прочностью, гибкостью. Прочность пленок достигает 35 МПа, относительное удлинение от 140 до 190%, величина усадки — 6-8%.

В реставрации используются **ПВБ** марки КА, КБ (клеевой), КВ (клеевой высоковязкий) для склейки фрагментов экспонатов из стекла, фарфора и других материалов.

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

Во ВНИИРе **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.

Широкое применение этот материал нашел в реставрации станковой масляной живописи для соединения краев прорывов холста картин "встык" (5% раствор в изопропиловом спирте), а также для выполнения сложных операций отслаивания поздней живописи от нижележащих слоев более ранней живописи на иконах и стенописях. 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)**, **ChlovinaiB (Rhone Poulenc, Франция)**, **Pioloform (Wacker, Германия)**.

### 4. Полиакриламид (ПАА). ТУ 6-05-1096-77 [ - CH<sub>2</sub> - CH(CONH<sub>2</sub>) - ]<sub>n</sub>

Твердый полимер в виде порошка, м.м. 4000 тыс. — 5000 тыс., температура разложения 165°C, растворяется в воде, диметилформамиде, диэтилсульфиде, не растворяется в спиртах, кетонах, и неполярных растворителях. В промышленности выпускается под маркой ПА-12/6 166, 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 г.Костромы и области.

## 5. Полимеры класса акрилатов

Полиакрилаты — это полимеры на основе эфиров акриловых и метакриловых кислот общей формулы  $[-CH_2 -CH(COOR)-]_n$ , устойчивые к действию кислорода и света, которые нашли широкое применение в отечественной и зарубежной практике реставрации, как в виде растворов, так и в виде дисперсий.

### 5.1. Полибутилметакрилат (ПБМА). ТУ 6-01-1227-80

Полибутилметакрилат - это бутиловый эфир метакриловой кислоты общей формулы  $[-CH_2 -C(CH_3)(COOC_4H_9)-]_n$ ; представляет собой твердый кристаллический полимер, м.м. 100 тыс., плотность 1,05 г/см<sup>3</sup>, температура размягчения 20°C, показатель преломления 1,483, растворяется в сложных эфирах, ароматических углеводородах, уайт — спирите, пинене.

В химической промышленности на основе этого полимера выпускается широкий ассортимент клеев и лаков для технических целей, некоторые из них применяют и в реставрационных целях, например, клей *циакрин* (цианакрилат). В реставрации наиболее часто применяются марки: **ПБМА — НВ и АСТ-ТТ**.

Материал характеризуется высокой адгезией к различным подложкам; повышенной био-, свето-, погодостойкостью; сохраняет полную растворимость после старения, т.е. является обратимым материалом.

Впервые этот материал был применен в Эрмитаже для обработки археологических объектов в процессе полевой консервации и находится в арсенале реставраторов более тридцати лет.

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" 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, последний осаждает ПБМА в объеме укрепляемого материала.

Для повышения эластичности В.П.Бурый предложил использовать для укрепления настенной масляной живописи в комбинацию растворов ПБМА и СВЭД-33.

*Области применения:*

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

Фирма Lascaux Restauro выпускает материал **AcrylicresinP550TB**, представляющий собой раствор полибутилметакрилата в растворителе.

### **5.2. Сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой (БМК-5) ОСТ 12-60-259 и ОСТ 6-01 -26-75, ТУ 6-02-115-91. $[-CH_2-CH(OCOC_4H_9)-]_m[-CH_2-CH(COOH)-]_n$ ,**

Некоторых недостатков **ПБМА** удалось избежать путем его замены сополимером с метакриловой кислотой в соотношении 93:7 марки **БМК-5**, который характеризуется более высокой поверхностной твердостью и более высокой теплостойкостью, кроме того он имеет более низкую температуру стеклования, и поэтому его пленки имеют меньшую липкость и меньшее грязеудержание.

*Этот материал рекомендован:*

- для укрепления росписей на лессовой основе (5% раствор БМК-5 в смеси ксилола, ацетона и этилацетата в соотношении **1:1:1** обеспечивал 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.

### **5.3. Paraloid B-72**

В зарубежной реставрационной практике наиболее известным и широко применяемым материалом на основе акрилатов является **ParaloidB72**, который представляет собой сополимер метилакрилата с этилметакрилатом с соотношением мономеров 30:70, в США этот материал выпускается под названием **AcryloidB72**.

**Paraloid B-72** выпускается в виде прозрачных гранул, растворимых в ксилоле и ИПС, 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 и в качестве защитных покрытий на изделиях из металла.

#### 5.4. Акриловые дисперсии

Акриловые дисперсии, составляющие наряду с **ПВА** дисперсиями основу зарубежного ассортимента реставрационных адгезивов, представляют собой полимерные синтетические клеи, 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 практике клеи этого класса соединений находят пока ограниченное применение.

Исторически первые опыты использования акриловых дисперсий были проделаны в начале 60-х годов, когда во ВНИИР была разработана методика дублирования кромок картин на новый холст с помощью дисперсионного клея **ВА-2ЭГА** (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.

В связи с прекращением выпуска **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, мебельной промышленности; акриловые дисперсии используются в качестве клеев-герметиков, для отделки текстиля, при производстве самоклеющейся пленки, ламинированной бумаги, моющихся обоев. Ниже перечислены марки и области применения в промышленности некоторых отечественных клеев, которые были выбраны и рекомендованы для реставрационных целей:

- **АК-202** — клей-герметики, водоземulsionные краски, влагостойкие обои;
- **АК-211** — клей-герметики, производство мебели, антикоррозионные грунты, водоземulsionные 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 ГосНИИР в начале 80-х годов была проведена работа по выбору дисперсий для реставрационных целей. Выбор производили путем отбора материалов, аналогичных применяющимся за рубежом по химическому строению и коллоидно-физическим свойствам. 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 4.

Таблица 1 Коллоидно-физические свойства дисперсионных клеев

отечественного производства

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

За рубежом выпускают в основном две группы акриловых дисперсий — сополимеры бутилакрилата с метилметакрилатом (марки **Plextol, Rohamerei** др.) и сополимеры этилметакрилата с метилакрилатом (**Primal, Rhoplex**). Отечественные дисперсии **АК-211** и **АК-202** по химическому строению и коллоидно-физическим свойствам являются аналогами зарубежных клеев **PlextolD498** и **D360**, **Lascaux 360HV** и **498HV**. Зарубежные дисперсии выпускаются в простом и загущенном варианте (индекс HV), загущение производится либо толуолом (**LascauxAcrylicAdhesive 498-2OX**), либо метакриловой кислотой.

В отличие от винилацетатных 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 1000%.

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 путем 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 нем имеются открытые вздутия или шелушения;
- дублирование кромок на новый холст.

Остановимся подробнее на склейке холстов с помощью дисперсии АК-243. Как следует из Табл.2, все три дисперсии обеспечивают хорошую адгезию, как в случае аппретированно-

го холста, так и в случае стиранного, лишеного 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 2 Сопротивление расслаиванию модельных образцов холста, склеенных дисперсионными клеями

Марка дисперсии	Сопротивление расслаиванию, Н/см		
	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%

Пленки, 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 таблице 3 приведены физико-механические свойства пленок дисперсий, рекомендованных в качестве реставрационных материалов.

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 3. 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						Напряжение при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %
	M <sub>100</sub>	M <sub>200</sub>	M <sub>300</sub>	M <sub>400</sub>	M <sub>500</sub>			
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	1000/1400	

Таблица 4 Марки дисперсий зарубежных фирм

Марка дисперсии	Фирма-производитель	Химический состав	Области применения
Lascaux Acrylic Adhesive 360HV	Lascaux Restauro (Швейцария)	Сополимер бутилакрилата с метилметакрилатом, загущенный полиметакриловой ки-	Дублирование холстов; склейка бумаги, картона, текстиля



		слотой (размер частиц 0,06-0,08 мкм)	
Plextol D360	Rohm & Haas (Германия)	То же	То же
Rohamere D360	(США)	То же	То же
Lascaux Acrylic Adhesive 498HV	Lascaux Restauro (Швейцария)	Сополимер бутилакрилата с метилметакрилатом, загущенный полиметакриловой кислотой (размер частиц 0,1-0,2 мкм)	Склейка холста с картоном, деревом, штукатуркой и цементом
Rohamere D498	Rohm & Haas (Германия)	Сополимер бутилакрилата с метилметакрилатом, незагущенный	Укладка жесткого кракелюра красочного слоя и вздутий
Plextol B500	Rohm & Haas (Германия)	Сополимер бутилакрилата с метакриловой кислотой (размер частиц 0,1 мкм)	То же
Rohamere D500	(США)	То же	То же
Primal AC-643	(США)	Сополимер этилакрилата с метилакрилатом	Укрепление красочного слоя настенной живописи и живописи на холсте, укрепление разрушенных грунтов
RhoplexAC-643	Rohm & Haas (Германия)	То же	То же
Lascaux Hydro-Primer 750	Lascaux Restauro (Швейцария)	30%-ная дисперсия с размером частиц 0,06 мкм, без растворителей и пластификаторов рН 8-9	То же

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 жесткого шелушения к грунту, отставаний от грунта красочного слоя с грунтом, 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, охлаждение производится под давлением.
- затеки необходимо сразу же удалить тампоном, смоченным водой. В тех случаях, когда проникновение воды вглубь склеиваемых подложек недопустимо, например, вглубь холста, подложку перед нанесением дисперсии следует покрыть раствором какого-либо полимера (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*

**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 др. виды разрушений (**AK-211, АБВ-16, Prymal AC-643, Hydro-Prymer 750, Plextol D498 и D360**); контактное удаление поверхностных загрязнений с оборота холста с помощью пленки, сформированной из дисперсии с постоянной липкостью марки **AK-215**.

**Предметы прикладного искусства** — склейка фрагментов музейных предметов из фарфора и керамики (**AK-231**), археологической керамики (**AK-256, AK-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.

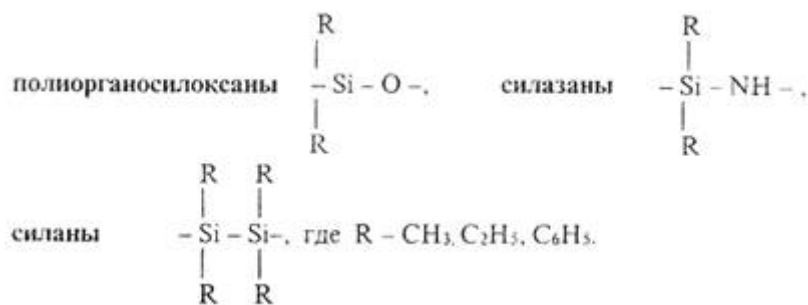
**Резной золоченый декор и полихромная скульптура** — подклейка левкаса к деревянной основе, позолоты к левкасу, красочного слоя и позолоты к грунту (**AK-211, АБВ-16, Lascaux Acrylic Adhesive 498, Plextol P550**).

**Настенная масляная живопись** — подклейка красочного слоя к грунту и штукатурной основе (**АБВ-16, AK-211, AK-251**).

## **6. Кремнийорганические материалы**

Это очень широкий круг материалов, включающий разные по химическому составу и молекулярной массе полимеры, олигомеры и низкомолекулярные соединения (кремнийорганические жидкости).

Общими для этих соединений свойствами является их свето-, влаго- и атмосферостойкость, пропитывающая способность, паропроницаемость. В зависимости от химического строения основной цепи эти соединения делятся на три группы:



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

В реставрационной практике кремнийорганические олигомеры применяются более 30 лет для гидрофобизации авторского материала с целью придания ему водоотталкивающих свойств, а также в качестве укрепляющих материалов для реставрации объектов из пористых материалов, таких как скульптура или архитектурные детали из камня, мрамора, кирпича, известняка и песчаника, штукатурного основания живописи, наружных росписей, музейных экспонатов из дерева, камня, керамики.

### Свойства кремнийорганических материалов

- гидрофобизирующие свойства;
- высокая атмосферостойкость — стойкость к действию влаги и перепаду температур, однако эти соединения подвергаются кислотному и щелочному гидролизу, поэтому объекты, укрепленные кремнийорганическими материалами и находящиеся в атмосфере

промышленных городов, богатой оксидами азота и серы, необходимо повторно реставрировать через каждые 15-20 лет;

- более низкое, чем у акрилатов, грязеудержание;
- низкая вязкость и поверхностное натяжение, обуславливающие высокую проникающую способность, что позволяет проводить структурное укрепление руинированных пористых объектов на глубину до 50 мм растворами высокой концентрации или 100% жидкостями;
- сохранение паропроницаемости укрепляемых объектов, это свойство делает этот класс материалов незаменимыми при реставрации стенописей, дерева и скульптуры из камня;
- высокая биостойкость — поскольку кремнийорганические продукты сообщают объектам гидрофобные свойства, они абсолютно стерильны, на них не обнаруживается роста грибов и водорослей. Основным недостатком этого класса материалов является их полная необратимость, поскольку укрепляющий эффект достигается в результате реакции поликонденсации олигомеров с образованием трехмерных структур, нерастворимых ни в одном растворителе. Более того, в большинстве случаев имеет место химическое взаимодействие с авторским материалом, что, с точки зрения теории реставрации, является абсолютно недопустимым.

Тем не менее 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 — метилтриэтоксисиланы (МТЭОС), этилсиликаты (КУС, ЭТС-40), полиметил- и полиметилфенилсилоксановые жидкости (ГКЖ-8, 8М), кремнийорганические лаки КО-979 и др., силазановые олигомеры МСН-7, силазановые смолы марок 174-74 (К-15/3) и 141-50К.

За рубежом применяются аналогичные материалы, выпускающиеся фирмами Wacker (Германия), Rhon Paulence (Франция), Bayer (Германия), General Electric (США), Dow Corningf США)

#### *Области применения*

- структурное укрепление основы настенной живописи — штукатурки, кирпичной кладки, кладочного раствора (смола 174-74 в виде раствора в уайт-спирите или бензине 5% концентрации);
- структурное укрепление резного белокаменного декора, архитектурных деталей из кирпича, известняка, песчаника (КУС, МСН-7 или растворы смолы **174-74**);
- структурное укрепление скульптуры из камня (МСН-7, силазановые 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**);
- гидрофобизация и структурное укрепление деструктированного красочного слоя наружных росписей (смола **К-42** и смола **174-74**);
- гидрофобизация предметов прикладного искусства из дерева и оборота холстов станковой масляной живописи (смола **К-42** и продукт **141-50К**).

#### **7. Фторсодержащие полимеры**

В реставрационной практике используются сополимеры на основе тетрафторэтилена (тефлона), известные под названием *фторлоны*.

Материалы этого класса используются для получения термостойких лаковых покрытий; они характеризуются высокой термо- и химической стойкостью, атмосферостойкостью, гидрофобностью, не изменяют тональности и фактуры живописи. В реставрационной практике используются две марки фторлонов Ф-26 и Ф-42. Ф-26 — сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом,  $T_{пл}=270-290^{\circ}\text{C}$ , плотность 2,14-2,15 г/см<sup>3</sup>. Прочность пленки при растяжении 22-27 МПа, относительное удлинение 280-400%. **Ф-42** — сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом,  $T_{пл}=150-160^{\circ}\text{C}$ , плотность 1,9-1,93 г/см<sup>3</sup>. Прочность пленки при растяжении 34-49 МПа, относительное удлинение 400-500%.

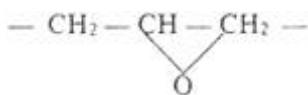
Эти материалы применяются в виде растворов 1-2% концентрации в смеси растворителей амилацетат, ацетон, этилацетат (1:2:2).

*Области применения:*

- 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); после обработки фторлонами возможно проведение любых операций, в частности очистки от загрязнений водой или водными растворами детергентов;
- закрепление цветных инициалов и железо-галловых чернил рукописей перед удалением загрязнений.

## 8. Эпоксидные смолы

К эпоксидным смолам относятся олигомеры или полимеры, содержащие эпокси-группы в цепи или концевые.



Эпоксиды — это жидкие или твердые вещества с м.м. 500-1000. 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, фенолформальдегидные 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 др. предметов из светлоокрашенных материалов. В случае склейки эпоксидным клеем руинированных предметов, высокая прочность клеевого шва является причиной разрушения по авторскому материалу.

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, ОК -72 фт / 5**.

Клеи следует применять сразу же после смешения, время отверждения и жизнеспособность клея после введения отвердителя определяется типом последнего, например, в случае ПЭПА жизнеспособность смеси составляет 1 — 2 часа, а время полного отверждения при комнатной температуре составляет 4 — 12 часов.

## **9. Полиуретановые клеи**

Полиуретановые клеи представляют собой двухкомпонентные системы, содержащие в основной цепи уретановые группы  $-NH-(CO)-O-$ . Полиуретановые смолы представляют собой вязкие жидкости, отверждающиеся гидроксилсодержащими соединениями в присутствии таких инициаторов, как вода, спирты, водные растворы солей щелочных металлов и др.

Также как и в случае эпоксидных смол, компоненты смешиваются непосредственно перед использованием, жизнеспособность клея 1-3 часа, при условии хранения его в плотно закрытой емкости без доступа влаги воздуха. Полное отверждение происходит через 24 часа после склеивания.

### *Свойства адгезивов класса уретанов*

- высокая адгезия к различным подложкам;
- устойчивость к действию воды;
- высокая биостойкость.

Также как и эпоксидные, клеи уретановые находят ограниченное применение при реставрации стекла, витражей, изразцов. В отличие от эпоксидных, уретановые клеи образуют более эластичные пленки.

\* \* \*

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

- 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;
- первыми синтетическими материалами, нашедшими применение в отечественной реставрационной практике, были растворы полибутилметакрилата, водные сополимерные дисперсии СВЭД и ВА-2ЭГА, водные растворы ПВС и ПАА;
- ассортимент синтетических реставрационных материалов в настоящее время практически сформирован и включает главным образом полимеры классов акрилатов и кремний-органические полимеры, олигомеры и низкомолекулярные соединения, кроме того находят ограниченное применение фторсодержащие полимеры, полиуретаны и полизпоксиды.

### *Литература.*

#### **Общие вопросы**

1. 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, Экспресс-информация, в.5, М.,1994, с19.
2. Назарова И.В. Применение синтетических полимерных материалов в реставрации произведений искусства, Консервация и реставрация музейных художественных ценностей, Обзорная информация, М, ГБЛ, в.5, 1990.
3. Некрасов А.П., Балыгина Л.П., Материалы и методы реставрации монументальной живописи, Изд. Пасад, Владимир, 1997.
4. Федосеева Т.С. Материалы для реставрации настенной живописи, Консервация и реставрация памятников истории и культуры, Экспресс-информация, в.5, М.,1994, с9-19.
5. Федосеева Т.С. Применение синтетических материалов в практике реставрации станковой масляной живописи, Консервация и реставрация музейных художественных ценностей, Обзорная информация, М., 1989 г., в. 5.
6. Филатов В.В., Назначение синтетических материалов в консервации настенной живописи. Консервация и реставрация памятников истории и культуры, Экспресс-информация, в.5, М.,1994, с 1-9.
7. Falvey D. Преимущества Mowiol: сравнительное исследование органических и синтетических связующих для грунтов картин на холстах", Доклад на 6th Triennial Meeting, Ottawa, 1981.
8. Rehbin S., Клеящие составы и их роль в историческом развитии реставрации, Реставрация, исследования и хранение музейных художественных ценностей, М., 1983, вып.2, с 4.

#### **Поливинилацетат и сополимеры на его основе — СЭВ, СВЭД, ВА-2ЭГА.**

1. Балыгина Л.П., Некрасов А.П., Укрепление и расчистка настенной живописи-

си, находящейся под слоем набелов и записей. Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей: научно-реферативный сборник М., 1982, в 2, с 18-21.

2. Брегман Н.Г., Реставрация позднеготических алтарей из Таллина, Реставрация музейных ценностей с СССР. Сб.ст., М., 1982, в 7.

3. Донской Г.Г., Донская Л.Н., Технология реставрации стенописи, Художественное наследие. Хранение, исследование, реставрация., М., 1985. в.10,с 112-122.

4. Некрасов А.П., Балыгина Л.П., Укрепление и расчистка настенной живописи, находящейся под слоем поверхностных загрязнений, Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей: научно-реферативный сборник М., 1982, в 2, с 14-18.

### **Акриловые полимеры, ПБМА и БМК-5, сополимерные дисперсии.**

1. Абдуразаков А.А., Камбаров М.К. Реставрация настенных росписей Аф-расиаба, Ташкент, 1975.

2. Альбаум Л.И. Из опыта консервации стенных росписей на лессовой основе. Художественное наследие, №2, 1977, с1 17.

3. Бурый В.П., Ярош В.Н., Полевая консервация и первичное исследование росписей из гробницы 111 тыс. до н.э. в урочище Клады (Северный Кавказ), Культура и искусство в СССР. Серия: Музейное дело и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. Экспресс-информация, М., 1984, вып.7, с 12-15.

4. Бурый В.П. Реставрационные работы в Национальном музее Афганистана \\Реставрация, исследования и хранение музейных художественных ценностей, М., 1982, вып.3.с 11-16.

5. Винокурова М.Б., Герасимова Н.Г., Мельникова Е.П., Шейнина Е.Г.. Новые возможности ПБМА как закрепляющего материала, Сообщения Эрмитажа, Л., 1974, вып.40, с 90-92.

6. Гаген Л.П. Опыт реставрации росписных статуэток из Танагры Шв.до н.э. из собрания Гос. Эрмитажа. Доклад на 6th Triennial Meeting Ottawa, 1981.

7. Гаген Л.П. Реставрация античной фрески из Нимфея 111 в. до н.э. Реферативный сборник Bulletin of Conservation, №1, АО "Славия" С-ПБ., 1997, с 23.

8. Иванова А.В. Укрепление фрагментов живописи на лессовой основе сополимером БМК-5. Сообщения ВЦНИЛКР, М., 1972, вып.28, с1 15-116.

9. Костров Т.И. Реставрация древней монументальной живописи на лессовой штукатурке и расписной лессовой скульптуры. В сб. Сообщения ВЦНИЛКР, М., 1964, вып.1, приложение 3, с67.

10. Ковалева Н.А. Консервация фрагментов настенной живописи из Топак-кала. Реставрация, исследования и хранение музейных ценностей. Научно-реферативный сборник, М., 19682, вып. 4, с 8-11.



11. Начинкина Ю.М., Шейнина Е.Г., Консервация произведений древнего Египта из полихромного дерева в Гос. Эрмитаже. Доклад на 6th Triennial Meeting, Ottawa, 1981.
12. Лелекова О. В. Экспериментальная работа по отслоению записей темперной живописи.
13. Лелекова О. В., Иванова А.В. Разработка методики по отслоению записей станковой и монументальной темперной живописи\\Художественное наследие. М.1981, вып. 7(37), с. 150-165.
14. Малачевская Е.Л., Федосеева Т.С., Назарова И.В., Применение акриловых дисперсий в качестве реставрационных материалов. Консервация и реставрация художественных музейных ценностей, в. 4, М., 1990, с. 1-11
15. Мельникова Е.П., Лебель М.Н., Использование полимеров в реставрации скульптуры из камня в Гос. Эрмитаже, Реставрация и консервация музейных ценностей. Экспресс-информация, М., 1983, вып.2, с 24.
16. Сентавитиене Я., Пинкевичюте В., Лушениене Я., Применение акриловых полимеров для дублирования музейного текстиля, Доклад на 6th Triennial Meeting, Ottawa, 1981.
17. Филатов СВ. Отслоение записей со станковой темперной живописи с применением синтетических клеев\\Художественное наследие. М. 1981, вып. 7(37), с.
18. Шейнина Е.Г., Метод реставрации росписей на различных основах, Реферативный сборник Bulletin of Conservation, №1, АО "Славия" С-ПБ., 1997, с 37
19. Bosshard E., Varty Ch, Крупные панарамы и их сохранность, Maltechnik Restauro., 1985 Ig. 91, №3, s 9-33.
20. Heidingsfeld V., Vorigek J., Укрепление штукатурки дисперсиями и растворами полимеров, Sbornik Vysokeskoly chemicko-technologicke v Praze. 1983, s10, S209-214.
21. Kemkam, Применением акриловых смол и метода горячего дублирования при реставрации картин, выполненных на холсте. Maltechnic-Restauro, 1977,Ig83,№2, S99-105.
22. Kaftanova A., Simunkova E., Обследование, укрепление и реставрация деревянной скульптуры Скорбящей Богородицы из Волыни, Sbornik Vysokee skoly chemicko-technologicke v Praze. 1983, s 10, s 73-81.
23. Kosova K., Скульптура "Мадонна с младенцем" из Шаришского музея в Бардейове отреставрирована, Pamiatky-priroda., 1984. №2, s.17-20.
24. Rady F., О реставрации настенной живописи римско-католической приходской церкви в Кентели — Венгрия, Maltechnik — Restauro. 1885, Ig.91; №2, s 13-21.
25. Wojtowicz R., Усиление механической прочности холста Рацлавской панарамы — дублирование, Ochrona zabytkow, 1984, №4, s 269-275.
26. Schleiermacher M., Изучение и методы консервации фрагментов римских стенных росписей, извлеченных из земли. Серия: Музейное дело и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. Экспресс-информация, М., 1983, вып.2, с 11.

## **Кремнийорганические материалы.**

1. Ацагорцян З.А., Исследование эффективности пропиток каменной облицовки памятников. Доклад на 1-м Совещании Проблемной комиссии по теме "Научные исследования в области реставрации памятников истории, культуры и музейных ценностей", 11-17 окт 1982г. Экспресс-информация. Культура и искусство в СССР, Музейное дело и охрана памятников, М., 1984, вып.2, с 1-13.
2. Агеева Э.Н., Антонова Е.И. О некоторых исследованиях в области консервации монументальной мраморной скульптуры, Художественное наследие. Хранение, исследования, реставрация, 1984. Вып. 9, с 152-157.
3. Дашевская С.С., Муджири Б.Г., Брагинский Р.П, Принципы прогнозирования долговечности каменных материалов, обработанных полимерными составами. Доклад на 1-м Совещании Проблемной комиссии по теме "Научные исследования в области реставрации памятников истории, культуры и музейных, ценностей", 11-17 окт 1982г. Экспресс-информация. Культура и искусство в СССР, Музейное дело и охрана памятников, М., 1984, вып.2, с 1-13.
4. Клименко В.С., Кулик Л.А., Стриленко Ю.Н., Состав для консервации камня на основе эфиров ортокремниевой кислоты, Доклад на 1-м Совещании Проблемной комиссии по теме "Научные исследования в области реставрации памятников истории, культуры и музейных ценностей", 11-17 окт 1982г. Экспресс-информация. Культура и искусство в СССР, Музейное дело и охрана памятников, М., 1984, вып.2, с 1-13.
5. Маслов К.И. О реставрации настенной живописи Грановитой палаты Московского Кремля. Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей, М.,1983, вып.8, с5-7.
6. Никитин М.К., Шадрин С.А., Полиорганосилоксаны в реставрации и консервации гипса и известняка. Доклад на 1-м Совещании Проблемной комиссии по теме "Научные исследования в области реставрации памятников истории, культуры и музейных ценностей", 11-17 окт 1982г. Экспресс-информация. Культура и искусство в СССР, Музейное дело и охрана памятников, М., 1984, вып.2, с 1-13.
6. Никитин М.К. Химия в реставрации, 1988.
7. Тимофеева, Музовская О.А., Аверкина М.М., Сизов Б.Т., Муджири Б.Г., Кремнийорганические составы для структурного укрепления камня// Доклад на 1-м Совещании Проблемной комиссии по теме "Научные исследования в области реставрации памятников истории, культуры и музейных ценностей", 11-17 окт 1982г. Экспресс-информация. Культура и искусство в СССР, Музейное дело и охрана памятников, М., 1984, вып.2, с 1-13.
8. Фомичев А.С, Аверкина М.М., Снятковская Э.Ф., Метод структурного укрепления и защиты каменных материалов кремнийорганическими укрепляющими составами//Культура и искусство в СССР, Серия: Реставрация и консервация музейных ценностей. Экспресс-информация, 1985, Вып. 7, с 12-15.

9. Цетлина М.М., Ветер Э.И., Исследование и реставрация сграффито Бри-гитского котла в Гродно// Художественное наследие, Хранение, исследование, реставрация. 1984, Вып. 9, с 63-67.

#### **Фторсодержащие полимеры.**

1. Соколовский В.М. //Монументальная живопись средневекового Шахристана. Реставрация, реконструкция, технико-технологическое исследование, художественные особенности росписей и их место в изобразительном искусстве Средней Азии// Автореферат дисс. на соискание ученой степени канд. ист. наук. — М. 1983, 24с.
2. Фторуглеродные пластики, Каталог-справочник 1974, г.Черкассы, с. 46.
3. Паншин Ю.А. Фторопласты, л., 1978, с172.

#### **Эпоксидные смолы.**

1. Ciabach J. Пожелтение эпоксидных смол// Ochrona zabytkow, 1989, №1, s 36-38.
2. Kotliik P., Zelinger J., Пропитка песчаника эпоксидными смолами//, Sbornik Vysoke skoly chemicko-technologicke v Praze. 1981, s6, s 73-85.
3. Kotlik P., Peprna E., Rathousky S., Zelinger J., Некоторые свойства искусственного песчаника, обработанного эпоксидной смолой// Sbornik Vysoke skoly chemicko-technologicke v Praze. 1983, s10, s 165-178.
4. Kotlik P., Zelinger J., Возможности использования эпоксидных смол для консервации и реставрации камня// Sbornik Vysoke skoly chemicko-technologicke v Praze. 1983, s10.s 145-163.

# Лекция 7

## МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕСТАВРАЦИИ РУКОПИСЕЙ НА ПЕРГАМЕНТЕ

- Строение пергамента
- Виды повреждений пергамента
- Технология варки пергаментного клея
- Материалы для реставрации живописи миниатюр на пергаменте
- Материалы для реставрации кожаных переплетов
- Закономерности формирования клеевого шва при использовании синтетических адгезивов
- Удаление загрязнений с пергамента

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

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

В XIV — XV вв. появилась светская литература, поэтому изготовление пергамента перешло из рук монастырей в руки городских ремесленников; появились различные сорта пергамента, в том числе тонкий бархатистый велен. Из дошедших до нашего времени источников известно, что пергамент выделывался из шкур баранов, овец, телят; 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. В некоторых областях выделывали только одну сторону кожи — со стороны бахтармы, в Северной Европе в целях экономии выделывали обе стороны; часто в поверхность пергамента втирали мед, который впитывал остатки жира, не удаленного в предшествующих операциях.

Материал, который мы называем словом "пергамент", представляет собой весьма неоднородный материал неопределенного химического и физического строения, что и обуславливает разнообразие материалов и методических подходов к реставрации и консервации рукописей на пергаменте.

## Строение пергамента

Как показали микроскопические исследования, основным компонентом пергамента, 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 пергамента, как волосистой, так и мездровой стороны, образован коллагеновыми волокнами и фибриллами, ориентированными в различных направлениях.

## 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, но чаще всего повреждения вызваны жизнедеятельностью микроорганизмов, приводящей к полной утрате аморфной части и разрыву коллагеновых волокон.

Характерными свойствами пергамента является 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 кислые 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 (см. лекцию №2).

Хранение рукописей в условиях повышенной влажности (свыше 70%) также приводит к повреждению пергаментных рукописей: 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 повреждения 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.

### **Технология варки пергаментного клея**

Основным адгезивом для реставрации пергамента является пергаментный клей. Упоминания о пергаментном клее относятся к X в.; предполагается, что в качестве связующего грунта для миниатюр он применялся даже ранее — в VI в. Систематические исследования свойств пергаментного клея, в зависимости от технологии его изготовления, были проведены в ГосНИИРеставрации А.Р. Марготьевой. 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 перплетов ценных и редких книг".

*Операция замачивания.* Исследования показали, что в процессе набухания в воде увеличивается только толщина образца пергамента, линейные размеры остаются неизменными. Скорость поглощения воды изменяется во времени: в течении 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 Ченнино Ченнини оптимальной продолжительностью варки пергаментного клея считается время, по истечении которого остается треть первоначального объема воды. По данным Д.Вехтера клей нужно варить в течении 24 часов при 70°C.

Исследования А.Р.Марготьевой показали, что наилучшие адгезионные свойства получаются при варке в течении 6 часов при температуре 70°C. Процесс варки осуществляется в стеклянной или керамической посуде на водяной бане.

Выход клея зависит от температуры и продолжительности варки: так, в результате варки клея при температуре 40°C в течении 5 часов получается клей, концентрация которого составляет 0,3%; при 50°C — 0,5%; при 60°C — 0,95%. Следует отметить, что температура перехода коллагена в растворимое состояния 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 100мл воды.

Д.Вехтер разработал состав пергаментного клея с добавлением виноградного уксуса и этилового спирта, приготовление которого рекомендуется осуществлять по следующей методике: кусочки пергамента размером 10x2 мм помещают в сосуде водой и прогревают на водяной бане в течении 24 часов (в 3 приема, по 8 часов в день). На 500 мл воды — 30 г пергамента, после чего к двум частям горячего раствора добавляют 1г 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, небистоек, поэтому для сохранения клея в течение длительного времени в него добавляют 3-5% Катамина АБ. Также как и в случае применения осетрового клея, антисептированного Катамином, 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 ее слоем марли или фильтровальной бумагой. Хорошо высушенные пленки могут храниться в условиях пониженной влажности в течении 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 пергамента должна быть не менее 7г на 100 мл воды;
- для достижения оптимальных эксплуатационных свойств клеевого шва тонкий пергамент следует варить на водяной бане при температуре 75-80°С в течении 5-ти часов; пергамент средней толщины, а так-

же более толстый и жесткий следует варить при температуре 75-80°С в течении 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.

### **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) Д.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 1963г предложил модифицированную методику укрепления красочного слоя миниатюр на пергаменте воско-смоляными композициями, заменив даммарный лак на фисташковый. 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 воско-смоляных композиций в качестве адгезивов и консолидантов красочного слоя применяли желтковые и белковые эмульсии, растворы камедей и другие природные материалы. Однако к началу 70-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, при том, что технология применения вышеописанных способов слож-

на и неудобна. По мнению таких высокопрофессиональных реставраторов, как Г.З.Быкова, работать с растворами глютиновых клеев даже низкой концентрации неудобно из-за их высокой вязкости, склонности к гелеобразованию и необходимости постоянного подогрева. 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 природу с субстратом, в условиях неблагоприятного температурно-влажностного режима вероятность повторного разрушения укрепленной живописи очень велика.

В начале 70-х годов в институте реставрации были начаты работы по изысканию синтетических материалов, способных решить задачу надежной и долговременной реставрации живописи на пергаменте без ущерба для ее эстетического восприятия, однако лишенных вышеперечисленных недостатков. Одними из первых материалов, оказавшихся пригодными для использования в реставрационных целях, были фторсодержащие полимеры, называемые фторлонами — сополимеры фтористого винилидена с гесафторпропиленом (Ф-26), или трифторхлорэтиленом (Ф-32) или тетрафторэтиленом (Ф-42); в Эрмитаже для этих целей использовали фторлон марки Ф-42л, который является фтор-эпоксидным лаком (ТУ-6-05-1884-80).

Во ВНИИРе для укрепления распыленного красочного слоя миниатюр, для закрепления водорастворимых чернил и раскрашенных инициалов, а также для реставрации пергамента, 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 разрушенного микроорганизмами пергамента) растворов в смеси растворителей — ацетона, этилацетата и бутил-или амилацетата 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 в ВНИИРе была разработана методика укрепления пергамента, 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. Этот метод дает хорошие результаты, однако неприменим в том случае, когда пергамент темнеет от воды или от нее остаются ореолы.

Для укрепления деструктированного пергамента по методике ВНИИР пергаментную стружку смешивают с 5% раствором фторлона марки Ф-26л, наносят эту смесь на пораженный участок, накладывают тефлоновую пленку и кладут груз. Разрывы пергамента по сгибам листов можно склеить фторлоном без наполнителя. Применение безводного клея позволяет избежать деформаций, матовая пленка фторлона практически незаметна.

Однако с помощью фторлонов материалов не удастся решить проблему укрепления красочного слоя с повреждениями типа жесткого шелушения, так как растворы в органиче-



ских растворителях не способны размягчить жесткий кракелюр красочного слоя темперной живописи или позолоты и не могут обеспечить надежной подклейки вследствие плохих адгезионных свойств этого класса соединений.

Для решения этой проблемы был рекомендован материал СЭВ (см. лекцию № 6), специально разработанный в НПО "Пластполимер" (Ленинград) по техническому заданию ВНИИР. Поскольку этот полимер растворяется в смеси воды и спирта (30:70), с помощью 3% растворов удастся устранить жесткое шелушение красочного слоя, сохранив при этом неизменным цвет и фактуру живописи. В работе А.В.Ивановой и М.В.Юсуповой было показано, что СЭВ, как и фторлоны, не влияет на гигроскопичность и влагоотдачу пергамента и не препятствует проведению повторной реставрации.

## Лекция 8

# НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ В ПРАКТИКЕ РЕСТАВРАЦИИ МУЗЕЙНЫХ ЭКСПОНАТОВ ЗА РУБЕЖОМ

- Адгезивы
- Консолиданты
- Защитные покрытия
- Новые технологии

Как уже упоминалось в предыдущих лекциях, за рубежом существует несколько крупных фирм, обеспечивающих отрасль синтетическими материалами, разработанными специально для реставрационных целей. Крупнейшими поставщиками материалов и оборудования являются фирмы Lascaux Restauro (Швейцария), Maimairi (Италия), Windsore (Великобритания), Hercules. (Германия).

Фирма Lascaux Restauro предлагает пять марок адгезивов для дублирования, десять 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. Кроме того, все эти фирмы предлагают реставраторам широкий ассортимент вспомогательных материалов — хлопчатобумажные, льняные и синтетические (из полиэфирных волокон и стекловолокна) холсты разной толщины, нетканые полиамидные материалы типа микалентной бумаги, а также различные виды пленок, липкие ленты, бумагу с гидрофобным покрытием и др.

### Адгезивы

В зарубежной практике для дублирования картин на новую основу и укрепления красочного слоя используют два типа адгезивов — синтетические аналоги воско-смоляных мастик и загущенные акриловые дисперсии. Американская фирма Adam Chemical Co. разработала материал *Beva371*, 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 путем разбавления чистым бензином или толуолом или же их смесью.

Технология дублирования с помощью *Beva371* 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 *Beva371* 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 преды-

дущего, а перед склеиванием ткань с нанесенными слоями нужно выдержать в течении 24 часов.

В случае редких холстов дублировочную ткань перед нанесением *Beva371* нужно проклеить 20% раствором *ParaloidB-72* в ксилоле. Температура, при которой достигаются максимальные значения адгезии, составляет 52°C; для этого адгезива требуется очень 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.

Другой аналог воско-смоляной мастики также поставляется фирмой *LascauxRestauron* носит название *AdhesiveWax443-95*, он представляет собой сплав микрокристаллического воска и политерпеновой смолы.

В Художественном институте г.Дрезден бывшей ГДР в начале 80-х годов был разработан аналог *Beva371* под названием "*Salie83*" на основе тех же компонентов, но выпускавшихся промышленностью ГДР: клей приготавливали смешением двух марок сополимера этилена с винилацетатом "*MiravitenD37*" и "*MiravitenD47 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 XI00*" (в соотношении 1:1); парафин был выбран с температурой плавления 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 *Beva371*: трехкратное нанесение тонких слоев адгезива с интервалом в 20 минут с последующим нагреванием при температуре 55-60°C. Для всех типов адгезивов охлаждение следует проводить под давлением груза (мешочек с песком или вакуумный стол).

В Государственной Третьяковской галерее в Москве А.П. Ковалев выполнил дублирование театральных декораций, написанных Шагалом на тонком полотне, применив разбавленные растворы *Beva371*, которые наносились с помощью пульверизатора. В зарубежной практике широко применяют этот материал для быстрого и надежного укрепления ветхих кромок картин.

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: *LascauxAcrylicAdhesive360 HV*, *PlectolP550*, *PlectolB500*, *PlectolD360*, *PrimalAC33u AC643*.

*Lascaux Acrylic Adhesive 360 HV* — фирма-изготовитель и поставщик *Lascaux Restauro* (Швейцария) представляет собой водную дисперсию на основе сополимера бутилакрилата и метилметакрилата, загущенную полиметакриловой кислотой. Разбавляется водой до требуемой концентрации, после высыхания образует влагостойкую пленку, которая характеризуется высокой эластичностью. Кроме 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-202,211 и 253).

*Lascaux Acrylic Adhesive 498 20X* — водная полимерная дисперсия на основе бутилакрилата, размер частиц 0,1-0,2 мкм, загущенная ксилолом (20%). Рекомендуется для полужесткого склеивания бумаги, картона, дерева, наклеивания холста на картон, дерево, штукатурку и цемент. Быстро сохнет и обладает хорошей исходной липкостью.

*Plectol B500* — фирма-изготовитель Rohm & Haas (Германия). Водная дисперсия на основе сополимера бутилакрилата и метилметакрилата с акриловой кислотой, которая 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 жесткого кракелюра и вздутий красочного слоя. В США выпускаемый фирмой Rohm & Haas адгезив продается под маркой *RohamereB500*, этот материал является аналогом дисперсии *Lascaux 360HV*, но выпускается без загустителя.

*Plectol D360 u D498* — водная дисперсия на основе н-бутилакрилата и метилметакрилата, разбавляются водой, рекомендуются для дублирования картин на новую основу.

*Primal AC643* — водная дисперсия сополимера этилакрилата с метилакрилатом, выпускается фирмой Rohm & Haas (Германия), продается также под названием *RhoplexAC643*.

*Lascaux Hydro — Primer750* — 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 пленки. Рекомендуется 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 слоев масляной живописи на масляных грунтах предлагаются акриловые полимеры в растворах — *ParaloidB-72*, *PlexisolP550*.

Следует отметить, что за рубежом, например, во Франции клеи для реставрационных целей имеют маркировку "Musee". Такую маркировку имеет ПВА клей *Flexiple*, имеющий нейтральные значения pH и образующий, в отличие от отечественных клеев, эластичную пленку.

## **Консолиданты**

Для укрепления пористых и сильно деструктированных объектов (камня, кирпича, штукатурки, дерева) за рубежом широко применяются кремнийорганические продукты классов силанов, силоксанов и силазанов, выпускающиеся фирмой Wacker (Германия).

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, вступающих в химическое взаимодействие с авторским материалом, эти полимеры частично обратимы. Для укрепления пористых и порошащих объектов применяют диизоцианаты. Японские ученые предложили для укрепления камня комбинацию из акриловых полимеров и силазанов.

## **Защитные покрытия**

В качестве замены природных смол — мастикса и даммары, использующихся для приготовления лаков, рекомендуют использовать низкомолекулярные синтетические смолы класса циклогексанонов (*ResinK*, *ResinN*), полибутилметакриловые полимеры (*Elvacite2044*, *2045*, фирма Du Pont — Франция, *AcryloidB67*, фирма Rohm & Haas — Германия, *LascauxVarnish575* — фирма Lascaux Restauro — Швейцария), а также гидрогенизированные углеводородные смолы (*ArconP90*, фирма Arakawa, *Regalrez1094*, фирма Hercules — Германия).

## Новые технологии

В последнее время за рубежом наблюдается тенденция не столько к расширению ассортимента реставрационных материалов (он в основном уже сформирован, и 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 пленки параксилена, которая образуется в результате полимеризации димера из газовой фазы, что позволяет сформировать тончайшую полимерную пленку, 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 шелка, поврежденные 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 ("Полифан"). В Петербурге эта методика также была опробована при реставрации пострадавшей при пожаре бумаги.

В заключении следует сказать, что расширение ассортимента реставрационных материалов не является самоцелью, а диктуется конкретными реставрационными задачами, которые сегодня невозможно решить с использованием 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.

\* \* \*

- 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.
- Специально для реставрационных целей разработаны синтетические аналоги воско-смоляной мастики на основе сополимера винилацетата и этилена.
- Взамен природных смол предложены синтетические лаки.
- В качестве консолидантов применяются кремнийорганические материалы различных классов.

## Литература.

1. Aglietto M., Passaglia E., Taburoni E., Ciardelli F. Новый класс фторированных акриловых полимеров: материалы для защиты камня. 10th Triennial Meeting; Washington; UAS-1993; vol.1, p553-558.
2. Berger G.A. Дублирование термопластичным клеем Beva 371 живописи с прорывами. Study in Conservation, 1975, 20.3, p 126 — 131.
3. Hawker J- ICOM Committee for Conservation, 8th Triennial Meeting — Sydney, 1986. vl.p161-168.
4. Hering B. Использование термопластичных клеев в реставрации и консервации. Международное совещание группы стран-участниц СЭВ. Тезисы докладов. Москва, 1986., с3.
5. Hering B., Термопластичный клей "Salie 83". Neue Museums Kunge 1986, № 3, S218-224.
6. Ketnath K. Использование акриловых смол и метода теплового склеивания для консервации станковой масляной живописи на холстах. Maltechnik Restauro. 1983, №4, p257-268.
7. Pheux A., Hedley G., Дублирование без применения тепла и влаги. ICOM Committee for Conservation, 7th Triennial Meeting — Copenhagen, 1984, 84.2., p38 — 44.
8. Raft A. und K., Beva 371 — новый клей для реставрации, Maltechnik Restauro, 1973, №1, s 31- 38.
9. Sander I., Bemalte Holzdecken und Tafelungen in Sachen und Probleme ihrer Konservierung. Ulrich Schiessl. Bemalte Holzdecken und Tafelungen. 125s. Verlag Paul Haupt Bern und Stuttgart, 1987.
10. Krystunek J. Применение полифана для укрепления поврежденных архивных и археологических материалов. Musejní a vlastivednapra.ee. 1992. 2, s95-96.
11. Вивденко СВ., Синтетические материалы в реставрации и консервации лессовых памятников. Критерии оценки качества реставрации музейных художественных ценностей. Тезисы докладов М., 1990, с63.
12. Федосеева Т.С. Применение синтетических материалов в практике реставрации станковой масляной живописи. Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. Обзорная информация М., Информкультура, 1988, вып.5,с 1-39.

# Лекция 9

## ПИГМЕНТЫ

1. Белые пигменты
2. Синие пигменты
3. Зеленые пигменты
4. Красные пигменты
5. Желтые пигменты
6. Фиолетовые пигменты
7. Коричневые пигменты
8. Черные пигменты
9. Металлические пигменты
10. Смеси пигментов

Данная лекция посвящена пигментам, которые использовались в живописи с древнейших времен до начала XX века. Пигменты разделены по основным цветовым группам. Дается современное название пигментов; приводятся наиболее распространенные синонимы, а также названия на английском, немецком, французском языках и в ряде случаев на латыни.

Представление о красочной палитре старых мастеров базируется на данных, полученных при исследованиях конкретных произведений живописи современными аналитическими методами. Сведения из исторических письменных источников, если они отражают реальную картину и научно подтверждены, также используются при изложении этого материала.

Краска — двухкомпонентная система. Состоит из двух основных ингредиентов — *пигмента* — порошкообразного вещества, определяющего цвет, и органического вещества — *связующего*, 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, черные) и *хроматические* (все цветные).

*Неорганические пигменты* представляют собой оксиды, гидроксиды и соли металлов. Получают их из природных минералов, либо синтезируют.

*Органические пигменты* — это нерастворимые органические соединения, извлекаемые из растительного, или животного сырья, либо получаемые путем 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, причем, чем больше разница, тем более укрывистая краска; во-вторых, от размера частиц пигмента, чем он меньше, тем краска укрывистее;
- *окраска* — она обусловлена наличием определенных 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 и способность пигмента диспергироваться в связующем и даже физико-механические свойства красочной пленки; та или иная степень дисперсности достигается условиями перетирания — временем и прикладываемым усилием;
- *маслоемкость* — это количество масла, необходимое для заполнения пустот между твердыми частицами пигмента и получения пластичной массы краски; это свойство зависит от удельной поверхности частиц и распределения их по размерам, а также смачиваемости пигмента.

## 1. Белые пигменты

### Свинцовые белила — основной карбонат свинца $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$

*Синонимы:* кремницкие белила, серебристые белила, венецианская белая

(англ.: Chremnitz white, Flake white, Lead white; нем.: BleiweiB; франц.: Blanc d' argent, Blanc de plombe; лат.: cerosa, cerussa).

Данное соединение существует в природе в виде минерала гидроцеруссита, но в живописи использовался искусственный продукт. Самый ранний рецепт приготовления свинцовых белил содержится в трактате Теофраста "О камнях" IV-III вв. до н.э. Свинцовые пластинки или стружки обливали виноградным уксусом и помещали их в плотно закупоренном сосуде в теплое место. Спустя некоторое время на поверхности металла образовывался белый порошкообразный налет. Его счищали и использовали в качестве белого пигмента.

Свинцовые белила — это единственный белый пигмент станковой живописи с древнейших времен вплоть до начала XIX в. Он обнаружен при исследовании различных произведений станковой живописи, живописи книжных миниатюр, иконописи. Этот пигмент не рекомендовалось использовать для настенной живописи. Благодаря современным исследованиям установлено, что в условиях открытой атмосферы основной карбонат свинца претерпевает химическое изменение, превращаясь в темно-коричневый оксид  $\text{PbO}_2$ . До конца механизм данной реакции не изучен. Визуально такие участки воспринимаются черными. Это явление было обнаружено, например, в монастыре Давид Гареджа, в Грузии, где в настенных росписях XIV в. использовались свинцовые белила, в настоящее время практически полностью превратившиеся в темно-коричневое соединение. Все лица и обнаженные участки тела изображенных персонажей выглядят в настоящее время черными, 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 века были поновлены в XIX в. с использованием свинцовых белил. Эти участки также "почернели" вследствие превращения основного карбоната свинца в диоксид свинца.

В XIX в. был объявлен конкурс на разработку технологии белого пигмента, позволяющего заменить свинцовые белила, производство которых всегда было очень вредным. Несмотря на появление новых белых пигментов, свинцовые белила не были вытеснены, так как обладали определенными преимуществами: во-первых, сильными светоотражающими свойствами, а во-вторых, свинец, являясь сиккативом, способствует активному высыханию масляного связующего, а следовательно, быстрому образованию прочной красочной пленки.

Аналитическое определение свинцовых белил:

Микрохимические тесты:

растворяются в минеральных кислотах с бурным выделением углекислого газа; микрохимическая реакция на ион  $Pb^{2+}$ \* *Микрохимические реакции подробно описаны в учебном пособии: "Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи". М., 1987. С.161-168.*

Термический тест (прокаливание до 1000°C):

гидроцеруссит  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 \rightarrow$  массикот  $PbO$

белый  $\rightarrow$  желтый

### **Церуссит — карбонат свинца $PbCO_3$ .**

Образуется как побочный продукт при получении свинцовых белил. Это соединение часто присутствует в небольших количествах в образцах свинцовых белил старой живописи.

Природный минерал — церуссит — иногда использовался как белый пигмент. В частности, он обнаружен при исследовании нескольких картин немецкого художника XVIII в. Дитриха.

*Аналитическое определение:* аналогично свинцовым белилам, но отличить от них можно только с помощью структурных методов анализа, например, с помощью рентгеновской дифракции.

### **Мел — карбонат кальция $CaCO_3$ .**

*Синонимы:* горный мел, кельнский мел, шведский мел, венская белая, мраморная мука, минеральная белая (*англ.*: Chalk, Powdered marble, *нем.*: Kreide, *франц.*: Craie, Marble pulverise).

Мел — природный материал. Меловая порода состоит из остатков скелетов одноклеточных водорослей, фрагменты которых называются кокколитами и которые хорошо видны в световом поляризационном микроскопе при увеличении 400<sup>x</sup>. 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 надежно отличить его от других идентичных по составу минералов.

Несмотря на то, что это древнейший живописный материал, он применялся, как правило, для приготовления грунтов в станковой живописи. Меловые грунты были распространены в северных живописных школах — в Англии, в Германии, в Голландии, Германии. Во Франции, в Византии и на Руси меловые грунты использовались наряду с гипсовыми.

Иногда мел обнаруживают в красочных слоях как добавку к красочной смеси, но не как основа белой краски.

На мел осаждали, либо смешивали с ним красные и желтые органические пигменты. При исследовании картин Я.Викторса, ученика Рембрандта, было установлено, что желтый органический пигмент смешан с мелом. В XIX в. мел — один из компонентов фабричных грунтов, иногда в смеси с цинковыми или баритовыми белилами.

Природный кристаллический карбонат кальция — кальцит, как правило, не использовался в чистом виде для наполнителя грунта в отличие от мела. Самые ранние художественные объекты — это древнеегипетские саркофаги, в которых и грунт и белила — это кальцит. При исследовании так называемых цветных или болусных (красных и коричневых) грунтов помимо основного компонента охры в них часто обнаруживают и кальцит.

### **Известковые белила — $\text{CaCO}_3$ .**

Как уже говорилось, в настенной живописи не использовались свинцовые белила. Белый пигмент настенной живописи — известковые белила — карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  — продукт, полученный в процессе производства известкового раствора. Для приготовления известки исходное сырье — мел, известняк, мраморная крошка — обжигается до оксида кальция, затем заливается (гасится) водой. Образующийся при этом гидроксид кальция вступает во взаимодействие с углекислым газом воздуха, опять возвращаясь к первоначальному химическому составу — карбонату кальция  $\text{CaCO}_3$ . 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. Микрхимические тесты: растворение в минеральных кислотах с бурным выделением углекислого газа; качественная реакция на ион  $\text{Ca}^{2+}$ .
2. Термический тест:  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$

белый -> 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.

### **Гипс — сульфат кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .**

*Синонимы:* алебастровая белая, ангидрит, болонский мел, перьевой шпат, легкий шпат (*англ.:* Bologna chalk, Gypsum; *нем.:* Gips; *франц.:* Gypse). Известны три кристаллические модификации: гипс —  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; полуводный гипс —  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ; ангидрит —  $\text{CaSO}_4$ . 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 в Испании; в Византии, во Франции и на Руси — наряду с мелом. Самые ранние примеры использования гипсового грунта — фаюмские портреты (II -III вв. н.э.) и энкаустические иконы (VI-VIII вв. н.э.).

Как пигмент гипс использовался в исключительно редких случаях. Например, в одной из композиций настенных росписей XIII в. церкви Рождества Богородицы в Ахтале (Армения).

С XIX в. гипс используют при промышленном производстве красок как инертный наполнитель. *Аналитическое определение:*

1. Микрохимические тесты: в минеральных кислотах при комнатной температуре не растворяется; микрохимические реакции на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .
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. Каолин (белая глина) — алюмосиликат  $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_8$

Природный материал, основной компонент которого минерал каолинит. Используется для производства фарфора.

Редкий, нетипичный живописный материал, не имел широкого применения. При исследованиях обнаружен в качестве наполнителя грунта в нескольких картинах Рембрандта и других голландских художников, а также идентифицирован в грунтах закарпатских икон XVIII в. *Аналитическое определение:*

1. Микрохимические тесты: не растворяется в минеральных кислотах; микрохимические реакции на ионы  $\text{Al}^{3+}$  и Si (IV).
2. Термический тест: не меняется

Надежная идентификация только методами структурного анализа, например, методом рентгеновской дифракции.

### **Цинковые белила — оксид цинка $\text{ZnO}$ .**

*Синонимы:* китайская белая, белоснежная белая (*англ.:* Flowers of zinc, Zinc white; *нем.:* Zinkweiß; *франц.* Blanc de zinc; *лат.:* lana pholosophica).

Искусственный пигмент. В 1782 году предложен как заменитель свинцовых белил. С 1834 г. цинковые белила, производились для акварели, промышленное получение масляной краски — с 1840 г. В результате исследования большого количества картин было установлено, что в русской станковой живописи цинковые белила в смеси со свинцовыми использовались с 1865 года, а в чистом виде — с 1880 г.

Цинковые белила использовались не только как белила, но и для наполнителей грунтов.

*Аналитическое определение:*

1. Микрхимические тесты: плохо растворяется в минеральных кислотах; микрхимическая реакция на ион  $Zn^{2+}$
2. Термический тест: не меняется

#### **Баритовые белила — сульфат бария $BaSO_4$ .**

*Синонимы,* баритовая белая, бланфикс, кроющая белая, живописная белая,

тяжелый шпат (*англ.:* Baryte, Heavy spar, Permanent white; *нем.:* Permanent weiß; *франц.:* Blanc baryte).

Природный минерал — барит (или тяжелый шпат); искусственный аналог получен в 1830 г. Используется в живописи с XIX в., как наполнитель грунта или как инертный наполнитель в красках. Как самостоятельный белый пигмент, т.е. в виде белой краски, не используется. *Аналитическое определение:*

1. Микрхимические тесты: в минеральных кислотах не растворяется; микрхимические реакции на ионы  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{4-}$ .
2. Термический тест: не меняется

#### **Литопон — сульфид цинка $ZnS$ + сульфат бария $BaSO_4$**

*Синонимы:* карлтонская белая, китайская перманентная белая, кроющая

белая, эмалевая белая, сульфидная белая (*англ.:* Griffiths white, Lithopone, Ors-white; *нем.:* Lithopone; *франц.:* Lithopone).

Получен в 1853 г. Широко применялся как пигмент для пастели, масляных красок и как наполнитель синтетических органических красок.

*Аналитическое определение:*

1. Микрхимические тесты: растворение в минеральных кислотах — выделение сероводорода  $H_2S$ ; микрхимические реакции на ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$
2. Термический тест: не меняется

#### **Титановые белила — оксид титана $TiO_2$ .**

*Синонимы:* титановая белая Дега, рутиловая белая, титановая белая Кроноса (*англ.:* Titania, Titanium white; *нем.:* Titanweiß; *франц.:* Blanc de titane véritable).

В природе существует в виде двух кристаллических форм — рутила и анатаза. Производство синтетического продукта осуществлено в 1909 г. в Норвегии и в США под названием титановая белая Кроноса, с 1924 г. — в Германии под названием титановая белая Дега. До 1938 г. оксид титана получали в форме анатаза, а затем — в форме рутила. Используется для приготовления белой краски.

*Аналитическое определение:*

1. Микрхимические тесты: в минеральных кислотах не растворяется; микрхимическая реакция на ион  $Ti^{4+}$
2. Термический тест: не меняется

## 2. Синие пигменты

**Александрийская фрита — силикат кальция и меди  $CaCuSi_4O_{10}$**

*Синонимы:* египетская синяя, александрийская лазурь.

Древнейший синий пигмент получали искусственным путем — сплавлением медной соли, песка и соды. В природе существует редкий минерал аналогичного состава — купрореванит, но в живописи не использовался.

Александрийская фритта — синий пигмент, обнаружен в различных произведениях Древнего Египта — в росписях саркофагов, масок, в фаюмских портретах, настенных росписях гробниц, скифских саркофагов и в настенных росписях древнего царства Урарту (VII в. до н. э.). С VIII в. александрийская фритта не встречается в живописи.

*Аналитическое определение:*

1. Микрхимические тесты: в минеральных кислотах не растворяется; микрхимическая реакция на ион  $Cu^{2+}$
2. Термический тест: не изменяется

Надежная идентификация — с помощью методов структурного анализа, например, методом рентгеновской дифракции.

**Ультрамарин — алюмосиликат натрия и серы  $Na_{8-10}Al_6Si_6O_{24}S_2$**

*Синонимы: натуральный ультрамарин:* лазурный камень, ляпис-лазурь, восточная синяя.<sup>3\*</sup> (*англ.:* Natural ultramarine, Sky blue; *нем.:* Ultramarin; *франц.:* Blue d'azur; *лат.:* lapis lazuli, lazurium).

*Искусственный ультрамарин:* лазурная синяя, новая синяя, ультра синяя, ультрамариновая синь, универсальная синяя (*англ.:* Ultramarine blue; *нем.:* kunstliches Ultramarin; *франц.:* Outremer).

Натуральный ультрамарин получают из природного минерала лазурита (или ляпис-лазури). Самые ранние письменные свидетельства об использовании этого минерала для живописных целей содержатся в трактате Теофраста (IV-III вв. до н.э.) и в "Натуральной

истории" Плиния (I в. н.э.). В Европу минерал привозили из Бадахшана, расположенного на территории современного Афганистана. Отсюда происхождение слова "ультрамарин" — в переводе с арабского — "из-за моря". Дальний путь, сложный процесс переработки исходного сырья для освобождения от пустой породы и получения максимально обогащенного 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 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 этого пигмента — в энкаустических иконах VII-VIII вв., в иконе XI в. "Петр и Павел (Новгородский художественный музей), в византийских иконах XII-XIV вв. (Музеи Московского Кремля, ГМИИ им. А.С.Пушкина, Ярославский художественный музей), в настенных росписях новгородских соборов: например, Софийского собора XII в., церкви Покрова на Нередице XII в.; в церкви Рождества Богородицы XIII в. (Ахтала, Армения).

В 1822 получен искусственный ультрамарин, не отличающийся по составу от природного, но уступающий по цвету и значительно более дешевый. С 1829 — промышленное производство искусственного пигмента и с этого момента — широкое употребление в живописи. *Аналитическое определение:*

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах, обесцвечиваясь, с выделением сероводорода  $H_2S$ ; микрохимическая реакция на  $S^{2-}$ .
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. Азурит — основной карбонат меди  $2CuCO_3 \cdot Si(OH)_2$

*Синонимы:* азуро, горная синяя, медная синяя (*англ.*: Azurite, Lapis Armenius, Mineral blue, Mountain blue; *нем.*: Azurit; *франц.*: Bleu Paul Veronese, Cendre bleu), *искусственный азурит:* голубой вердитер (*англ.*: blue verditer).

Один из самых распространенных синих пигментов. Получали из природного минерала азурита. Известен с античных времен. Имел широкое употребление в Древнем Египте. К ранним произведениям, в которых был обнаружен азурит, относятся, например, — энкаустическая икона "Богородица с младенцем" (VI в.), икона "Спас Златые Власы" (XIII в.); настенные росписи церкви Федора Стратилата (XIV в., Новгород), церковь Рождества Богородицы (XIII в., Ахтала, Армения).

Натуральный пигмент использовался во всех видах живописных техник без ограничения.

Искусственный аналог природного азурита появляется в произведениях живописи, начиная с XVII в. Получали его осаждением содой из растворов медных солей, например, хлорида меди. Этот пигмент обнаруживают при исследованиях как произведений станковой, так и настенной живописи. В отличие от природного азурита, искусственный пигмент в

настенной живописи не стабилен. 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 зеленый хлорид меди — атакамит. Синие участки росписей, написанных искусственным азуритом, покрываются со временем зелеными пятнами, которые являются результатом постепенного замещения азурита атакамитом.

Искусственный азурит химически стабилен в иконописи и в произведениях, выполненных в технике масляной живописи.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что подобные изменения происходят только с искусственным азуритом и только в настенной живописи. Пигмент из натурального азурита в настенных росписях химически стабилен.

В XIX в. натуральный азурит не используется художниками, а искусственный азурит промышленно не производится. *Аналитическое определение:*

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах с бурным выделением  $\text{CO}_2$ ; микрохимическая реакция на ион  $\text{Cu}^{2+}$ .
2. Термический тест: азурит  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow$  тенорит  $\text{CuO}$

синий  $\rightarrow$  черный

Для отличия природного азурита от искусственного, необходимо кристаллооптическое исследование в поляризационном микроскопе: частицы искусственного пигмента имеют округлую сферическую форму<sup>1</sup>. **Смальта — стекло  $\text{CoO} \cdot n\text{K}_2\text{SiO}_3$**

*Синонимы:* азуритовая синяя, богемская синяя, пепельная, кобальтовое стекло, королевская синяя, саксонская синяя, шмельть (*англ.*: Smalt; *нем.*: Smalte; *франц.*: Bleu d'email).

Смальта — по составу стекло, окрашенное кобальтом в синий цвет. Ее получали сплавлением песка, поташа с оксидом кобальта. Пигмент, не имеющей интенсивной окраски, всегда относился к дешевым материалам. Использовался в разных техниках и в разных видах живописи. Наиболее ранние случаи идентификации — XI-XIII вв. в настенной живописи в Монголии, в иконах XV в. из иконостаса Успенского собора Кирилло-Белозерского монастыря, в европейской станковой живописи XV в. Наиболее широкое распространение — в живописи XVI-XVIII вв. Как правило, смальту использовали для написания неба, в подготовительных красочных слоях под последующие слои из азурита или ультрамарина. На сегодня нет подтвержденных данных об ее использовании в XIX в.

1. *Аналитическое определение:* Микрохимические тесты: в минеральных кислотах не растворяется; микрохимическая реакция на ион  $\text{Co}^{2+}$ .
2. Термический тест: не меняется

**Индиго —  $(\text{C}_8\text{H}_5\text{O})_2$ .**

*Синонимы:* индиговая синяя, индиговый кармин, стальная синяя, вайда, крутик (*англ.*: Indigo; *нем.*: Indigo; *франц.*: Indigo; *лат.*: indicum).

Натуральный пигмент растительного происхождения, получаемый при ферментации растительного сырья (трава вайды красильной *Isatis tinctoria* (Европа), листья *Indigofera tinctoria* и др. виды *Indigofera* (Южная и Западная Азия); горец красильный *Polygonum tinctoria* и олеандр *Nerum tinctorium* (Екавказ, Южная Европа, Ближний Восток) и др.).

Индиго известно со времен античности. Важнейший краситель текстильных волокон, а также — пигмент для живописи.

Индиго очень широко использовалось в живописи книжных миниатюр, в станковой живописи, но не применялось для настенных росписей.

В 1880 г. немецкий химик Байер (Baeyer) синтезировал искусственное индиго. С 1900 г. искусственный пигмент, как более дешевый и не уступающий по качеству природному, вытеснил натуральный.

*Аналитическое определение:*

1. Микрхимические тесты: не растворяется в минеральных кислотах;
2. Термический тест: сгорает

Надежная идентификация — с помощью тонкослойной хроматографии.

**Берлинская лазурь — ферроцианид железа  $Fe_4[(Fe(CN)_6)_3]$**

*Синонимы:* антверпенская синяя, берлинская синяя, китайская синяя, глубокая синяя, синяя Дисбаха, парижская синяя, прусская синяя (*англ.*: Prussian blue; *нем.*: PreuCischblau; *франц.*: Bleu Prusse, Bleu de Prusse). Пигмент получен в 1704 г. Дисбахом в Берлине, с 1725 г. получил широкое применение. Использовался в станковой живописи, иконописи и в настенной масляной живописи.

1. *Аналитическое определение:* Микрхимические тесты: не растворяется в минеральных кислотах; обесцвечивается в щелочах.
2. Термический тест: ферроцианид железа  $Fe_4[(Fe(CN)_6)_3] \rightarrow$  оксид  $Fe_2O_3$

синий  $\rightarrow$  красный

**Синий кобальт — алюминат кобальта  $CoO \cdot Al_2O_3$**

*Синонимы:* азуритовая синяя, кобальтовый ультрамарин, королевская синяя, синяя Тенера (*англ.*: Cobalt blue; *нем.*: Kobaltblau; *франц.*: Bleu de cobalt).

Искусственный пигмент, промышленное производство известно с 1795 года. С XIX века широко используется в станковых произведениях. Обнаружен в настенных росписях Грановитой палаты Московского Кремля.

*Аналитическое определение:* Микрхимические тесты: плохо растворяется в минеральных кислотах; микрхимическая реакция на ион  $Co^{2+}$ .

Термический тест: не меняется



Надежная идентификация — методами структурного анализа, например, методом рентгеновской дифракции.

### **Церулеум — станнат кобальта $\text{CoO} \cdot n\text{SnC}_2$**

*Синонимы:* небесная голубая (*англ.:* Cerulean blue; *нем.:* Coelinblau; *франц.:* Bleu celeste).

Впервые получен в 1805 году, промышленное производство — с 1860 года. Относительно редко используется как синий пигмент, несмотря на светостойкость, совместимость с другими пигментами и связующими.

*Аналитическое определение:*

Микрохимические тесты: плохо растворяется в минеральных кислотах; микрохимические реакции на ионы  $\text{Co}^{2+}$  и Sn(IV).

Термический тест: не меняется

### **3. Зеленые пигменты**

#### **Глауконит — силикат $\text{K}_{<1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mg})_{2-3}[\text{Si}_3(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$**

*Синонимы:* зеленая земля, празелень, зеленая Веронезе, английская зеленая, богемская зеленая и т.д.- по месту происхождения ((*англ.:* Green earth; *нем.:* Grime Erden; *франц.:* Terre verte).

Минеральный пигмент; цвет колеблется от светло-, желто- до темно-зеленого в зависимости от месторождения. Использовался без ограничения в различных живописных техниках и видах живописи. Основной зеленый пигмент настенной живописи. Основной компонент зеленого подготавливающего слоя verdaccio при написании инкарната в ранней итальянской живописи. Глауконит также зачастую присутствует в санкирных слоях древнерусских икон. Как правило, глауконитом написаны деревья, архитектура, изображение земли.

*Аналитическое определение:*

1. Микрохимические тесты: плохо растворяется в минеральных кислотах; микрохимическая реакция на ион  $\text{Fe}^{3+}$
2. Термический тест: глауконит  $\rightarrow$  гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

зеленый  $\rightarrow$  красный

#### **Ярь-медянка — ацетат меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

*Синонимы:* зеленая медная, испанская зеленая, венецианская зеленая, вердигрис, ярь венецкая, ярь (*англ.:* Verdigris; *нем.:* Grunspan; *франц.:* Vert de gris; *лат.:* aerugo, verdigris, viride hispanicum).

Древнейший живописный пигмент. Использовался со времен античности вплоть до XIX века. Искусственное соединение, в природе не существует. Наиболее ранний рецепт получения содержится в трактате Теофраста (IV-III в. до н.э.): на медные пластины воздействуют парами винного уксуса. Образовавшиеся голубые кристаллы основного ацетата меди (основной ярь-медянки) подвергают перекристаллизации в уксусе. В результате получается зеленый 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 желтым пигментом — свинцово-оловянистой желтой. Ярь-медянка никогда не использовалась в настенной живописи.

Растворяя ярь-медянку в смолах, получали зеленый лак, который называется медный резинат. Его использовали в лессировках по зеленым красочным слоям. Широкое применение медный резинат нашел 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 зеленых "ярей" из меди и молока. Это породило легенду об использовании в древнерусской живописи молочнокислой меди (лактата меди). Воспроизведение древнерусских рецептов, осуществленное 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, так как при исследовании картин художников этого времени их не обнаруживают.

*Аналитическое определение:*

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимическая реакция на ион  $\text{Cu}^{2+}$ .
2. Термический тест: разлагается до черного оксида меди — тенорита  $\text{CuO}$ . Для отличия ярь-медянки от медного резината необходимо кристаллооптическое исследование в поляризационном микроскопе. Для надежной идентификации ярь-медянки и медного резината рекомендуется метод ИК-спектроскопии.

**Малахит — основной карбонат меди  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$**

*Синонимы:* горная зеленая, медная зеленая, малахитовая зелень (*англ.*: Malachite, Mountain green; *нем.*: Malachit; *франц.*: Malachite, Vert de montagne; *лат.*: crysocolla<sup>4</sup>).

**Искусственный малахит — основной карбонат меди  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$**

Пигмент из природного минерала известен в живописи с древнейших времен. Наиболее ранние произведения искусства, в которых обнаружен малахит — это памятники Древнего Египта. Малахит использовался в станковых произведениях, иконописи и в живописи книжных миниатюр. Этот пигмент не обнаружен в древнерусских настенных росписях.

Не сохранилось письменных свидетельств о том, когда началось производство искусственного пигмента, но одно из ранних произведений живописи, в котором был идентифицирован искусственный малахит — итальянская рукопись XIV века.

Современные исследования материалов конкретных произведений живописи выявили большое разнообразие медных соединений, которые использовались в качестве зеленых 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  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ , 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 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. Зеленые медные соединения, как правило, не использовались в древнерусских настенных росписях.

Уникальным памятником с точки зрения использованных в нем 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 природный минерал — 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  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .
2. Термический тест: все медные соединения при прокаливании разлагаются до черного оксида меди тенорита  $\text{CuO}$ .

Для надежной 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 "скрещенные николи" частицы пигмента пересечены черным крестом.

### **Швейнфуртская зеленая — арсенатоацетат меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$**

*Синонимы:* брауншвейгская, мюнхенская, парижская, венская зеленая, кроющая, изумрудная, оригинальная зеленая (*англ.*: Emerald green, Schwem furt green; *нем.*: Schweinfurter Grbn; *франц.*: Vert emeraude, Vert de Mitis, Vert Pau).

Открыта в 1778 г. Рустом; в 1805 г. осуществлено промышленное производство. Из-за высокой ядовитости с 1920 г. не употребляется.

Использовалась в различных техниках — в акварели, в темперных и масляных красках.

*А политическое определение:*

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимическая реакция на ион  $\text{Cu}^{2+}$ .
2. Термический тест: разлагается до черного оксида меди тенорита  $\text{CuO}$ . Частицы пигмента имеют сферолитовую форму, что в совокупности с микрохимическими тестами по-

звояет диагностировать пигмент при кристаллооптическом исследовании в поляризационном микроскопе.

### **Хромовая зелень — оксид хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .**

*Синонимы:* изумрудная зеленая (*англ.:* Oxide of chrome opaque, Oxide of chromium; *нем.:* Chromoxydgrun; *франц.:* Oxide vert de chrome opaque). В 1809 г. пигмент получен Вокеле-ном; с XIX в. широко используется в различных живописных техниках.

*А политическое определение:*

1. Микрoхимические тесты: не растворяется в минеральных кислотах; микрoхимическая реакция на ион Cr(III).
2. Термический тест: не изменяется

### **Изумрудная зеленая — гидроксид хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

Промышленное производство пигмента — с 1859 года. На основе изумрудной зеленой получается прозрачная лессировочная краска.

В природе существует минерал волконскоит идентичного состава. Существующая точка зрения об использовании этого минерала в древнерусской живописи не подтверждена современными исследованиями.

*Аналитическое определение:* аналогично хромовой зеленой. Для отличия одного соединения от другого необходимо использовать методы структурного анализа, например, метод рентгеновской дифракции. **Зеленый кобальт — оксид кобальта и цинка  $\text{ZnO} \cdot \text{CoO}$ .**

*Синонимы:* зеленая киноварь, зеленая Ринмана, саксонская зеленая, цинковая зеленая (*англ.:* Cobalt green; *нем.:* Kobaltgrun; *франц.:* Vert de cobalt). В 1780 году получен шведом Ринманом, а с 1830 году пигмент поступает в продажу. Из-за своей высокой стоимости не получил столь же широкого распространения, как хромовые пигменты.

Используется для производства масляных темперных, казеиновых красок, а также для пастели. *Аналитическое определение:*

1. Микрoхимические тесты: в минеральных кислотах растворяется плохо; микрoхимические реакции на ионы  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$
2. Термический тест: не меняется

## **4. Красные пигменты**

### **Красная охра — оксид железа $\text{Fe}_2\text{O}_3$**

*Синонимы:* красный болус, рубрика, terra поццуоли, terra росса, английская, чешская красная, красная земля (*англ.:* ochre, *нем.:* rote Erdfpigmente). Широко распространенный природный материал. Используется в живописи со времен пещерных росписей. Помимо природных месторождений, красный оксид железа получали с помощью термической обработки желтой охры или зеленого глауконита. Современные марсы — это искусственно приготовленные охры.

Красная охра — самый широко используемый красный пигмент. Он использовался в различных живописных техниках и произведениях живописи. Это основной красный пигмент настенной живописи. В настенных росписях он присутствует не только в красочных слоях, но с его помощью намечалась композиция и первоначальный рисунок. *Аналитическое определение:*

1. Микрхимические тесты: практически не растворяется в минеральных кислотах; микрхимическая реакция на ион  $\text{Fe}^{3+}$
2. Термический тест: не меняется

### **Киноварь — сульфид ртути $\text{HgS}$ .**

*Синонимы:* горная киноварь, ртутная красная, миний, вермильон (*англ.:*

*Cinnabar, Vermilion deep, Vermilion light; нем.: Zinnober; франц.: Vermilion clair, Vermilion fonce; лат.: cinnabaris, minium<sup>5</sup>*).

В качестве пигмента использовался как природный минерал — цинабарит, так и искусственно получаемый сульфид ртути аналогичного состава. Киноварь как пигмент известна с древнейших времен. Искусственную киноварь впервые получили в Древнем Китае, нагревая ртуть и серу, а промышленно начали производить в Европе с 1778 г.

Киноварь широко использовалась в живописи без каких-либо ограничений. Существует бытующее в среде реставраторов мнение, что киноварь в настенной живописи "перерождается" — чернеет и объясняют это тем, что красный сульфид ртути переходит черный. В исторических письменных источниках, в частности, у Ченнино Ченнини (1400 г.), 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, ее необходимо смешивать либо с охрой, либо с белилами.

Как показали современные исследования, киноварь в древнерусской настенной живописи не претерпела каких-либо изменений не только, когда она, как предписывалось старинными руководствами, смешана с охрой или с известковыми белилами, но и когда она использовалась в чистом виде.

*Аналитическое определение:*

1. Микрхимические тесты: не растворяется в минеральных кислотах; микрхимическая реакция на ион  $\text{Hg}^{2+}$ .
2. Термический тест: возгоняется (исчезает)

### **Сурик — двойной оксид свинца $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .**

*Синонимы:* свинцовая красная, золотая киноварь, оранжевая минеральная, парижская красная (*англ.:* Red lead, Saturn red; *нем.:* Mennige; *франц.:* Minium; *лат.:* minium, minium secundarium<sup>6</sup>)

Пигмент, известный с античных времен. Получается нагреванием свинцовых белил при  $480^\circ\text{C}$ .

Чаще всего использовался в живописи книжных миниатюр. Судя по аналитическим данным, не очень часто применялся в станковой европейской живописи и в иконописи. Наиболее ранние примеры обнаружения сурика — в фаюмских портретах и энкаустических иконах. Не рекомендовалось его использовать в настенной живописи по той же причине, что и свинцовые белила: сурик так же превращается в коричневый диоксид свинца. При исследовании настенных росписей XVII века в церкви Рождества Богородицы в Арбанаси (Болгария) было установлено, что черные пятна на оранжевых участках — результат химического изменения сурика. Однако в тех случаях, когда сурик перекрыт другим красочным слоем (в росписях центрального барабана Софийского собора Новгорода, XII в.), либо смешан с известковыми белилами (изображение румянца в лицах Константина и Елены, в том же соборе, XII в.), никаких изменений в составе пигмента не наблюдается.

Сурик также стабилен в масляном связующем.

*Аналитическое определение:*

1. Микрхимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; при растворении в соляной кислоте HCl образуется белый осадок  $PbCl_2$ ; микрхимическая реакция на ион  $Pb^{2+}$ .
2. Термический тест: сурик  $Pb_3O_4$  → массикот PbO

оранжевый —> желтый

### **Реальгар — сульфид мышьяка $As_2S_2$**

Природный минерал, чрезвычайно редко использовавшийся в живописи. Часто его идентифицируют при исследованиях настенных росписей Средней Азии.

*Аналитическое определение:*

1. Микрхимические тесты: плохо растворяется в минеральных кислотах с выделением  $H_2S$ ; микрхимические 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.

### **Красные органические пигменты.**

Существует целая группа красящих веществ, с давних времен применявшаяся для крашения текстильных волокон. Многие из этих красителей нашли применение и как пигменты в живописи. Ниже приводятся наиболее распространенные в живописи красные органические

пигменты.

**Античный пурпур** — красно-фиолетовый пигмент, источник: железы морских моллюсков из родов *Murex* и *Purpura*.

Крапплак — красно-вишневый пигмент, источник: корни марены красильной *Rubia tinctoria*.

*Синонимы:* лак Рембрандта, турецкая красная, драконова кровь, бакан, бакан венецейский и пр (*англ.:* Madder lake, Rose Madder; *нем.:* Krapplack; *франц.:* Laque de clair, Laque de fonce, Laque de garance, Laque de rose; *лат.:* rubia).

**Кошениль** — красно-вишневый пигмент, источник: кошениль ("канцелярское семя") — самки насекомых, живущих на кактусах (Центральная Америка).

*Синонимы:* карминовый лак, флорентийский лак, парижский лак, кармазин, бакан (*англ.:* Carmine, Crimson lake; *нем.:* Karmin; *франц.:* Carmin, Laque carmine).

**Кермес** — красно-вишневый пигмент, источники: кермес(червец) — самки насекомых, живущие на корнях некоторых растений: на дубах (Южная Европа, Северная Африка); на различных травах в Армении и Персии; российский червец — на клубнике и ежевике(Центральная Россия) и др.

**Красное дерево или бразильское дерево** — источники: деревья вида *Caesalpinia* (Ямайка, Бразилия, Азия, Филиппины).

(*англ.:* Brazil wood; *нем.:* Rotholz, Brasilholz; *франц.:* Bois du Bre sil). Красящее вещество получали экстракцией из растений или из высушенных телец 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 — пигменты станковой живописи и книжных миниатюр, в настенной живописи не использовались.

В 1868 году Грэбе и Либерманн синтезировали ализарин — один из красящих компонентов крапplaка. С этого момента натуральный крапplaк вытесняется дешевым ализариновым пигментом, как более светостойким и дешевым.

*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.

**Красный кадмий — CdS• CdSe.**

Открыт в 1907 году, применяется в живописи с 1912 года. Имеет разные оттенки — ярко-красный, оранжевый, темно-красный. До настоящего времени широко применяется для живописных красок. *Аналитическое определение:*

1. Микрoхимические тесты: плохо растворяется в кислотах с выделением  $H_2S$ ; микрoхимические реакции на ионы  $Cd^{2+}$ ;  $S^{2-}$ , Se(II).
2. Термический тест: коричневет

Надежное определение кадмия красного — методами элементного анализа (например, спектрального, либо микрозонда) или методами структурного анализа, например, методом рентгеновской дифракции.

## 5. Желтые пигменты

### Желтая охра — природная смесь минералов:

гидроксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (20-70%) + глинистые минералы

*Синонимы:* по происхождению: итальянская охра, синайская охра, греческая охра и т.д.; по цвету: желтая земля, золотая охра, оранжевая охра, прекрасная желтая (*англ.*: Gold ochre, Yellow ochre; *нем.*: gelbe Ocker; *франц.*: Ocre dor, Ocrejaune).

Желтая охра как живописный материал известна со времен пещерных росписей. Использовалась во всех техниках без ограничения. Основной желтый пигмент настенной живописи.

*Аналитическое определение:*

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимическая реакция на ион  $\text{Fe}^{3+}$

2. Термический тест:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

желтый —> красный

### Аурипигмент — сульфид мышьяка $\text{As}_2\text{S}_3$ .

*Синонимы:* китайская желтая, королевская желтая, раушгельб (*англ.*: Auripigmentum, Kings yellow; *нем.*: Auripigment; *лат.*: auripigmentum j. Природный минерал. Как живописный пигмент известен с древнейших времен.

Как пример наиболее раннего применения в живописи — египетские маски (VII в. до н.э.). Особенно широко применялся в живописи книжных миниатюр; значительно реже — в станковой живописи; не часто его обнаруживают при исследованиях русских икон. Этот пигмент не использовался в настенной живописи.

С XIX века перестает употребляться в живописи и для промышленного производства красок не используется.

*Аналитическое определение:* Микрохимическое и термическое поведение аналогично реальгару. Для точной идентификации необходимо применять методы структурного анализа, например, метод рентгеновской дифракции. Свинцово-оловянистая желтая — станнат свинца : тип I  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$

и тип II  $\text{PbSn}_2\text{SiO}_7$

*Синонимы:* ошибочные названия — массикот, неаполитанская желтая

(*англ.*: Lead-Tin-Yellow; *нем.*: Blei-Zinn-Gelb; *франц.*: Masticot; *итал.*: Giallolino, Giallorino).

Искусственно приготовляемые пигменты. Впервые состав этих пигментов был установлен в 1940 году Якоби (Институт Дорнера, Мюнхен). До этого считалось, что желтые свинцовые соединения в произведениях мастеров Северной Европы — это массикот, а в итальянской живописи — неаполитанская желтая.



Эти пигменты широко использовались в станковой живописи и в живописи книжных миниатюр, в частности, в византийской книжной миниатюре. Исследование большого количества произведений живописи позволило определить временной интервал их использования: 1300-1750 гг.

В древнерусской живописи эти пигменты не использовались. Исключение составляет рукопись XI века "Изборник Святослава", где обнаружена свинцово-оловянистая желтая II типа.

С XIX века эти пигменты не производятся.

*Аналитическое определение:*

1. Микрохимические тесты: плохо растворяется; микрохимические реакции на ионы  $Pb^{2+}$  и  $Sn(IV)$ .
2. Термический тест:  $Pb_2SnO_4 \rightarrow SnO_2 + PbO$

желтый  $\rightarrow$  желтый

Надежная идентификация, а также отличие I типа пигмента от II, невозможно без структурных методов анализа, например, метода рентгеновской дифракции.

**Неаполитанская желтая—антимонит свинца  $Pb_ySb_{2-x}O_7$  ( $2 < y < 3; 0 < x < 1$ )**  
(англ.: Antimony yellow, Naples yellow; нем.: Neapelgelb; франц.: Jaune de Naples).

Несмотря на то, что в природе существует минерал идентичного состава — биндгеймит — считается, что в живописи использовалось искусственное соединение, получаемое нагреванием оксидов свинца и сурьмы.

Наиболее ранние произведения станковой живописи, в которых обнаружена неаполитанская желтая, относятся к XVII веку. Наибольшего употребления этот пигмент достигает в XVIII веке. В это время свинцово-оловянистая желтая используется все реже, а неаполитанская желтая, напротив, становится основным ярко-желтым пигментом станковой западноевропейской живописи.

В XIX веке пигмент не используется в живописи и не производится промышленно.

*Аналитическое определение:*

1. Микрохимические тесты: плохо растворяется; микрохимические реакции на ионы  $Pb^{2+}$  и  $Sb(III)$ .
2. Термический тест: не меняется

Надежная идентификация — методами структурного анализа, например, методом рентгеновской дифракцией.

**Шафран — растительный краситель кроцетин**

(англ.: Saffron; нем.: Safran; франц. Safran; лат.: croceum ( по Теофилу), croceus (по Ираклию)).

Желтый органический пигмент получали из пыльцы крокуса (*Crocus sativus*). Краситель известен с античных времен как пряность и как красящее вещество. Как правило, пигмент использовался в виде лака, которым лессировались желтые красочные слои, например, по слою из аурипигмента. При исследовании картин голландского художника Виктора, ученика Рембрандта, было установлено, что желтый красочный слой из свинцово-оловянистой желтой лессирован желтым органическим пигментом.

*А политическое определение:*

Инфракрасная спектроскопии (ИК-спектроскопия).

**Индийская желтая —  $Mg^2+$  и  $Ca^{2+}$  соли эксантиновой (euxanthin) кислоты.**

(англ.: Indian yellow; нем.: Indischgelb; франц.: Jaune Indien puree)

Настоящая индийская желтая привозилась из восточной Индии в виде больших шарообразных кусков. Она получалась из мочи индийских коров, которых кормили листьями манго. В результате борьбы за права животных этот пигмент с 1921 года запрещен в мировой торговле.

Индийская желтая использовалась в индийской живописи на бумаге XIV-XIX вв. Крайне, редко ее обнаруживают в станковой европейской живописи: по опубликованным на сегодня данным в одной картине Вермеера, а также в двух картинах XIX в.

Современная краска под названием "индийская желтая" — это либо желтый кобальт, либо синтетическое органическое вещество.

*Аналитическое определение:* ИК-спектроскопия.

**Желтые хромовые пигменты Желтый хром —  $PbCrO_4$  или  $2PbSO_4 \cdot PbCrO_4$  (в зависимости от способа получения)**

(англ.: Chrome yellow; нем.: Chromgelb; франц.: Jaune de chrome) Пигмент открыт в 1809 г. Вокеленом, промышленное производство начато с 1820 г. в Германии. *Аналитическое определение:*

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимические реакции на ионы  $Pb^{2+}$ , Cr(III), Cr(VI)
2. Термический тест: темнеет

**Цинковая желтая —  $ZnCrO_4$ .** Предложена в 1809 году. Широко применялась для производства желтой краски со второй половины XIX в. *А политическое определение:*

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимические реакции на ионы  $Zn^{2+}$ , Cr(III), Cr(VI)
2. Термический тест.  $ZnCrO_4 \rightarrow ZnO + Cr_2O_3$

желтый  $\rightarrow$  черный.

**Баритовая желтая —  $BaCrO_4$ .** Предложена в 1809 году. *Аналитическое определение:*

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимические реакции на ионы  $Ba^{2+}$ , Cr(III), Cr(VI)

2. Термический тест: не меняется

**Стронциановая желтая** —  $\text{SrCrO}_4$ . Получена в 1808 году, широко применяется с середины XIX века. *Аналитическое определение:*

1. Микрхимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрхимические реакции на ионы  $\text{Sr}^{2+}$ , Cr(III), Cr(VI)

2. Термический тест: не изменяется

Надежное определение желтых хромовых пигментов невозможно без применения методов элементного анализа, например, методов спектрального анализа, а также методов структурного анализа, например, метода рентгеновской дифракции.

**Желтый кадмий** — сульфид кадмия  $\text{CdS}$ .

(англ.: Cadmium yellow; нем.: Kadmium gelb; франц.: Jaune de cadmium). Открыт в 1818 году и с 1825 года производится промышленно. Пигмент имеет разнообразные оттенки желтого — лимонный,

светлый, средний, темный, оранжевый.

*Аналитическое определение:*

1. Микрхимические тесты: плохо растворяется, выделяя сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ ; микрхимические реакции на ионы  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{S}^{2-}$

2. Термический тест:  $\text{CdS} \rightarrow \text{CdO}$

желтый —> коричневый

## 6. Фиолетовые пигменты

До XIX века в живописи не использовали в качестве пигментов фиолетовые соединения. Старые мастера для передачи различных оттенков фиолетового цвета пользовались двумя приемами: либо смесью нескольких пигментов (например, красного, синего и белого или красного, черного 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 слоев, получали необходимый оттенок фиолетового цвета.

**Темный кобальт** — фосфат кобальта  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

**Светлый кобальт** — аммониевый фосфат  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Пигменты впервые получены в 1859 году, и с тех пор широко используются в живописи.

*Аналитическое определение:*

1. Микрхимические тесты: растворяется в кислотах; микрхимические реакции на ионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$

2. Термический тест: темный кобальт — не меняется;

светлый кобальт — темнеет

## 7. Коричневые пигменты

**Умбра натуральная** — смесь минералов:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 20\%\text{Mn}^{4+}$  + глинистые минералы.

(англ.: Burnt umber, Raw umber; нем.: Umbra; франц.: Terre d ombre).

Натуральный земляной пигмент. Используется в живописи со времен пещерных росписей. Использовался без ограничения в различных техниках и видах живописи.

*Аналитическое определение:*

1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрохимические тесты на ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn(II)}$ .
2. Термический тест: темнеет

**Охра жженая —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + глинистые минералы**

**Сиена жженая , умбра жженая** — смесь безводных оксидов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ , глинистые минералы

Природные пигменты, подвергнутые термической обработке. Используются с древнейших времен как коричневые пигменты.

*Аналитическое определение:*

1. Аналитическое определение аналогично определению умбры.
2. Термический тест: не меняется.

**Коричневая Ван Дейка** — 90% органических веществ (гумусовая и гуминовая кислоты), оксиды железа, глинистые минералы, песок. (англ.: Cassel earth, Cologne earth; нем.: Van-Dyck-Braun; франц.: Terre de Cassel).

Природный материал такого состава известен в живописи с XVI века. В XIX веке под этим названием существовал синтетический пигмент (ферроцианид меди  $\text{Cr}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) для акварели и масляных красок.

*Аналитическое определение:*

1. Микрохимические тесты: плохо растворяется; микрохимическая реакция на ион  $\text{Fe}^{3+}$ .
2. Термический тест: сгорают органические вещества, остаток красно-бурого цвета —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Надежная идентификация, например, с помощью ИК-спектроскопии. Асфальт — природная смесь углеводов с неорганическими примесями.

Синонимы: антверпенская коричневая, иудейская смола, битум, мумия (англ.: Asphaltum, Bitumen; нем.: Asphalt; франц.: Asphalte, Goudron).

С древнейших времен использовался как клеящее средство и как консервант. Считается, что в живописи начинает использоваться с XVII века, хотя при исследовании более ранних произведений его обнаруживают как добавку в темные красочные слои, в частности, в теневых участках инкарната. Асфальт — плохо сохнувший материал, поэтому его нельзя использовать в чистом виде. В XVIII — XIX вв. некоторые художники начинают активно использовать асфальт в подмалевках, а также наносить его сплошным слоем. Это послужило причиной серьезных разрушений красочного слоя. Так называемое "сморщивание" поверхностного слоя, как правило, результат неумеренного использования этого пигмента.

*Аналитическое определение:*

1. Микрхимические тесты: не растворяется;
2. Термический тест: сгорает без остатка или остается незначительный минеральный остаток.

Надежное определение с помощью, например, метода ИК-спектроскопии.

## **8. Черные пигменты**

**Древесный уголь — углерод С (95%).**

**Виноградная черная, персиковая черная и т.д. — углерод С (95%).** (*англ.:* Blue black, Vine black; *нем.:* Pflanzenschwarz; *франц.:* Noir de piche, Noir de vigne).

Древнейшие черные пигменты, получающиеся путем сгорания без доступа воздуха различных древесных и растительных остатков.

*Аналитическое определение:*

1. Микрхимические тесты: в кислотах не растворяется;
2. Термический тест:  $C \rightarrow CO_2$  — сгорает без остатка

**Ламповая копоть (сажа) — углерод С (95-98%).** (*англ.:* Lamp black; *нем.:* Lampenruß; *франц.:* Noir de Bougie; *лит.:* atramentum).

Ламповую сажу производили уже в Древнем Китае для туши путем неполного сгорания минеральных и растительных масел. В Европе с XVIII века сажу производят на промышленных установках.

*Аналитическое определение:* аналогично растительным черным пигментам.

**Слоновая черная, жженная кость — углерод С(10-20%)+CaCO<sub>3</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.** (*Англ.:* Ivory black; *нем.:* Elfenbeinschwarz; *франц.:* Noir d-ivoire).

Пигменты, получаемые обугливанием костей, слоновых бивней. Древнейший черный пигмент, использовавшийся, как и все углеродсодержащие черные пигменты, без ограничений.

*Аналитическое определение:*

1. Микрохимические тесты: частично растворяется в минеральных кислотах; микрохимические реакции на ионы  $\text{Ca}^{2+}$   $\text{PO}_4^{3-}$ .
2. Термический тест: остаток белого цвета

## **9. Металлические пигменты**

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 начали применять медь, бронзовый порошок, а в XIX веке было начато производство пигментной цинковой пыли и алюминиевой пудры. Пигменты из золота (порошкообразное — твореное, листовое — сусальное золото) — Au.

С древнейших времен 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. Твореное золото использовалось при написании книг: золотой краской писались либо отдельные буквы, либо часть текста, а также детали орнамента. Твореным золотом наносилась инокопъ — изображение складок одежд — на ранних итальянских, византийских и русских иконах. *Аналитическое определение:*

1. Микрохимические тесты: не растворяется в минеральных кислотах, растворяется в царской водке ( $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  1:3).
2. Термический тест: не изменяется

Пигменты из серебра (порошкообразное — твореное, листовое — сусальное серебро) — Ag.

Серебро в живописи чаще всего имитировало более дорогое золото. Как правило, серебро покрывалось слоем желтого лака, что создавало иллюзию золота. Частично заменяли золото с помощью так называемого двойника: листочка металла, состоящего из 2-х слоев — серебра и золота.

*Аналитическое определение:*

1. Микрохимические тесты: растворяется в азотной кислоте, микрохимическая реакция на ион  $\text{Ag}^+$ .
2. Термический тест: не меняется

Пигменты из меди (Cu), бронзы (сплав Cu и Sn), латуни (сплав Cu и Zn).

В станковых произведениях живописи медные и бронзовые краски обнаруживают крайне редко. Чаще всего эти пигменты использовали для имитации позолоты на рамах и в других прикладных произведениях искусства.

*Аналитическое определение:*

1. Микрoхимические тесты: растворяется в азотной кислоте; микрoхимическая реакция на ион  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ .
2. Термический тест: Си (или сплав) -> тенорит  $\text{SiO}$  черные пигменты из олова (оловянная фольга и твореное олово) — Sn.

Упоминание об использовании олова для имитации золота содержится в Луккском манускрипте (IX в.), у Теофила (XII в.) и Ираклия (XII-XIII в.) и в многочисленных более поздних руководствах по живописи. Довольно редко олово обнаруживают на фоновых участках ранних икон. Например, при исследовании иконы "Богородица Толгская", XIV в. (Ярославский художественный музей) было установлено, что серебристый фон написан оловом.

*Аналитическое определение:*

1. Микрoхимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; микрoхимическая реакция на ион  $\text{Sn(IV)}$ .
2. Термический тест: не меняется

Для надежной идентификации металлических пигментов рекомендуется применять методы элементного анализа, например, метод эмиссионного спектрального анализа, лазерного микроанализа, электронной микроскопии (микросонда).

## **10. Смеси пигментов**

Редки случаи, когда краска состоит из одного пигмента. Как правило, пигменты смешивали для получения нужного не только цвета, но и оттенка.

Самые простые смеси это смеси цветных пигментов с белыми. В произведениях станковой живописи, живописи книжных миниатюр практически всегда различные цветные пигменты смешивали с белым пигментом, как говорят белилами. До начала XIX века — это свинцовые белила; позднее — помимо свинцовых белил — цинковые, титановые и др. В настенной живописи для разбеливания цветных пигментов использовали известковые белила.

Распространенные смеси синих и желтых пигментов широко использовались во все времена и в различных техниках для создания

зеленого цвета. Так, в живописи книжных миниатюр зеленую краску получали, смешивая индиго и аурипигмент; в станковой живописи зеленый цвет создавали смесью, например, свинцово-оловянистой желтой и азурита. Позднее, в XVIII веке, для зеленого цвета смешивали берлинскую лазурь и неаполитанскую желтую.

Как уже говорилось выше, в старой живописи не было фиолетовых пигментов. Этот цвет создавали, смешивая в разных пропорциях красные и синие пигменты, либо добавляли еще черные и белые.

В иконописи существовал технический прием написания инкарната — лиц и обнаженных участков тела (рук, ног), когда в пределах контурного рисунка по грунту наносился тонкий ровный слой, который далее разрабатывался нанесением последующих слоев, создающих объем изображения. Этот подготовительный слой в византийской и древнерус-

ской живописи получил название санкиря. Санкирь, как правило, желтовато-зеленого, либо коричневатого-зеленого цвета, а по составу пигментов представлял собой смесь, состоящую из желтой охры, черной угольной, зеленого глауконита, а также мог содержать добавки киновари и других пигментов. Этот же подготовительный слой использовался и при изображении инкарната в древнерусских настенных росписях.

В настенных росписях использовалась смесь черной угольной и известковых белил, получившая название рефть. Как правило, слой такого состава использовался как подготовка под синие красочные слои. Такая подготовка усиливала глубину синего цвета, а в случае локальных утрат верхнего синего слоя, создавала иллюзию его сохранности. Так, в церкви XVII века в Ростове по слою рефти смальтой написано синее небо.

Для коричневого цвета применяли смесь черной угольной с красной охрой, а для зеленого цвета — с желтой охрой.

В настенной живописи использовался прием имитации синего цвета смесью черной угольной и известковых белил. Так в росписях центрального купола Софийского собора в Новгороде написаны визуально воспринимаемые синие одежды одного из пророков.

Различные оттенки старые мастера создавали не только смешением пигментов, но и последовательным нанесением одних слоев на другие, то есть лессировками. Например, по слою киновари наносили прозрачный слой лака из красного органического пигмента, глауконит лессировали зеленым 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.

### ***Примечания***

<sup>3</sup> В русских рецептах синие пигменты называются лазорь", "лазурь", "голубец". Однозначно идентифицировать эти названия с каким-нибудь конкретным пигментом невозможно. Чаще всего эти названия обозначали цвет.

<sup>4</sup> По Теофрасту и Плинию

<sup>5</sup> По Плинию и Витрувию

<sup>6</sup> По Плинию

### ***Литература.***

1. Гренберг Ю.И. Технология станковой живописи. М.,1982.
2. Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи. Учебное пособие для студентов художественных вузов и учащихся художественных училищ, под ред. Гренберга Ю.И. М.,1987.
3. Лелекова О.В., Наумова М.М. Исследование красочного слоя росписи Рождественского собора Ферапонтова монастыря. Ферапонтовский сборник, вып.2, М, 1988. с. 208-230.



4. Лелекова О.В., Наумова М.М. К изучению материалов и техники средневековой живописи. Древнерусское искусство, С.-Петербург, 1997. с. 454-467.
5. Голиков В.П. Природные органические красители музейных текстильных изделий. М.,1981. вып. 1. Экспресс-информация. Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей.
6. Лелекова О.В. Иконостас 1497 г. Успенского собора Кирилло-Белозерского монастыря \ \ Художественное наследие. М. 11,1988.

# МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С КЛЕЯМИ

Почти все клеи, применяемые в реставрации, отличаются той или иной степенью токсичности. Их вредное действие может проявляться либо при непосредственном контакте клея с кожей, либо при вдыхании выделяемых клеями (или их растворителями) паров или газообразных продуктов. Токсичность некоторых термопластов, например акриловых или ацетатных, определяется вредностью применяемых для их разбавления растворителей, так как сами смолы в большинстве случаев безвредны.

Повышенной токсичностью отличаются растворы клеев в ароматических углеводородах (толуоле, ксилоле, бензоле и т. д.) и гораздо меньшей — спиртовые и ацетоновые растворы. Феноло-формальдегидные клеи (типа БФ) относятся к слаботоксичным, так как содержат малые количества свободного фенола (летучего вещества высокой токсичности). Цианакрилаты также относятся к числу слаботоксичных клеев, хотя в момент затвердения выделяют летучие вещества, способные вызывать временное раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей.

Большой осторожности в работе требуют эпоксидные клеи, в особенности их отвердители ГМДА и ПЭПА по сравнению с менее токсичными низкомолекулярными полиамидами, одинаково опасные при контакте с кожными покровами и при вдыхании их летучих компонентов.

Для исключения или резкого ограничения вредного воздействия указанных токсичных материалов предусмотрены следующие общие меры безопасности:

1. Все работы по приготовлению и применению клеевых составов должны проводиться в хорошо проветриваемых помещениях, оборудованных приточно-вытяжной вентиляцией, а еще лучше — в вытяжном шкафу (там же желательно производить склейку небольших фрагментов).
2. Для защиты рук от клеев повышенной токсичности рекомендованы различные специальные пасты, не содержащие жира и воска (так как последние могут попасть в зону склейки и ухудшить ее качества).

Состав одной из таких защитных паст (в весовых частях):

ПВА-дисперсия.....	80
Глицерин.....	10
2%-ный водный раствор какого-либо шампуня или мыла.....	10

Пасту наносят тонким слоем на руки и дают высохнуть, а после работы смывают теплой водой.

# РЕЦЕПТУРА И МАТЕРИАЛЫ

При описании способов наклейки (дублировки) тканей на тюль указывалось, что нужно употреблять различные виды клейстера: жидкий, средний или густой. Иногда ткань особо закрепляли и на нее наносили защитный слой аппрета.

В результате экспериментальной работы и долголетней практики была выработана рецептура клейстеров, закрепителя и закрепителя-аппрета.

**Жидкий клейстер (№ 1)** (\*1 Процент указывается по отношению взятого количества дистиллированной воды. Клейстеры и закрепители применяются без подогревания, при нормальной комнатной температуре. Перед употреблением взбалтываются.)

Мука пшеничная 30% первого сорта.....1—2%  
Желатин высшего сорта..... 0,25%  
Глицерин химически чистый..... 2%  
Спирт ректификат ..... 10—15%  
Бензойная кислота химически чистая или тимол.....0,1—0,2%

## **Средний клейстер (№ 2)**

Мука пшеничная 30% первого сорта ..... 3—4%  
Желатин высшего сорта..... 0,25%  
Глицерин химически чистый..... 3%  
Спирт ректификат.....10—20%  
Бензойная кислота химически чистая..... 0,1—0,2%

## **Густой клейстер (№ 3)**

Мука пшеничная 30% первого сорта.....18—20%  
Желатин высшего сорта..... 0,25%  
Глицерин химически чистый..... 3—4%  
Спирт ректификат.....10—20%  
Бензойная кислота химически чистая.....0,1—0,2%

#### **Закрепитель (№ 4)**

Желатин высшего сорта..... 0,25—0,5%

Глицерин химически чистый..... 2%

Спирт ректификат.....15—20%

Тимол химически чистый или бензойная кислота .....0,1 %

Тимол растворяется в спирту и добавляется в готовый закрепитель.

#### **Закрепитель-аппрет (№ 5)**

Мука пшеничная 30% 1-го сорта..... 1%

Желатин высшего сорта..... 0,25%

Глицерин химически чистый..... 2%

Спирт ректификат.....15—20%

Тимол химически чистый или бензойная кислота..... 0,1 %

#### **Увлажнитель-умягчитель (№ 6)**

Глицерин химически чистый.....10%

Спирт ректификат.....30%

Вода.....60%

Примерный расход среднего клейстера (№ 2) при двукратной наклейке составляет 800—1 000 куб. см клейстера на 1 кв. м. (\*<sup>1</sup>Густого клейстера — 600—800 куб. см.) Эти величины несколько завышены для гарантии того, что вся ткань будет наклеена клейстером одной варки (однородным).

Качества компонентов клейстера и закрепителя:

1. Пшеничная мука содержит до 68,7% крахмала и 12% клейковины. Они являются стойкими веществами — клейковина придает мучному клейстеру отличные клеющие качества, стойкие ко времени.

При исследовании зерен ячменя из раскопок на горе Муг в Таджикистане в 1932 г. оказалось, что крупные и мелкие зерна крахмала хорошо сохраняли все присущие им свойства более чем 1200 лет. То же самое показали и зерна бобов. Там же были найдены семена хлопка, покрытые волокнами, что говорит о стойкости хлопкового волокна.

2. Желатин также стойкое вещество, ибо его исходным материалом являются кости животных, а, как известно, кости хорошо сохраняются. Так, например, при исследовании человеческих костей из погребения в Монас-Сула (Киргизская ССР) установлено, что кос-

ти, несмотря на то, что пролежали в кургане около двух тысяч лет, не утратили клеевых тканей (оссеин).

Старинные пергамены, тряпичная бумага, проклеенная желатином, старинные поделки из дерева с применением столярного клея дошли до нас в хорошем состоянии, конечно при условии хранения их в нормальных условиях.

Слегка задубленный (спиртом) желатин в условиях нормальной относительной влажности окружающей среды является, как показывает практика, весьма энергичным ингибитором (*\*Ингибитор — вещество, замедляющее протекание химических реакций или даже прекращающее их.*) окислительно-восстановительных реакций; на поверхностях, покрытых таким желатином. Слегка задубленная желатиновая пленка плохо сорбирует (и очень избирательно) газы и тем самым исключает сорбционные явления.

Небольшое количество спирта, задаваемое в раствор желатина совместно с глицерином, полного задубливания не вызывает, но всегда удается при этом создать желательную степень эластичности желатиновой пленки.

Желатин обладает еще двумя качествами, особенно ценными в деле реставрации тканей. Он является поверхностно активным веществом, снижающим поверхностное натяжение воды (73,3 дин/см при 35° С) довольно значительно уже при концентрациях в 0,25—0,5%, которые применяются при закреплении. Время приготовления раствора желатина не оказывает заметного влияния на поверхностное натяжение. Это свойство очень ценно, так как улучшает пропитку ткани. Кроме того, желатин задерживает невидимые глазом ультрафиолетовые и инфракрасные лучи и по своему составу родственен хрусталику человеческого глаза. Хрусталик же глаза поглощает все лучи с длиной волны короче 313 микрон и средние инфракрасные лучи с длиной волны 1000—1400 микрон.

3. Химически чистый глицерин является стойким веществом, обладающим антисептическими свойствами. Определить присутствие глицерина в клейстере не сложно.

Индикатор на глицерин составляется следующим образом: на белой фарфоровой плитке смешивают растворы буры (3—4 капли) и красной лакмусовой тинктуры (1—2 капли), в результате чего получается синяя жидкость. Если в нее капнуть испытуемую жидкость и индикатор покраснеет, значит, в ней присутствует глицерин.

4. Спирт ректификат снижает поверхностное натяжение воды, улучшая этим смачиваемость ткани, что необходимо для равномерной наклейки и проклейки ткани, закрепляющей волокна.

5. Антимикологические вещества не допускают рост плесени и плеснеобразования. Наиболее благоприятной средой для плеснеобразования является жидкое состояние клейстера.

Очень стойким антимикологическим веществом является медный купорос, но он не всегда может быть употребляем, так как окрашивает светлые ткани в голубой цвет. (*\*Археологам хорошо известно, что часто у раскопанных вещей те части ткани и кожи, которые соприкасались с медными бляшками, сохранились лучше.*)

Поэтому можно рекомендовать цинковый купорос, дающий бесцветные растворы. Нами цинковый купорос (серно-кислый цинк) успешно применялся до 1941 г.

Образцы наклейки с цинковым купоросом хорошо выдержали хранение (в условиях блокады Ленинграда) в помещении, где относительная влажность доходила до точки росы.

Другим стойким веществом является бензойная кислота, которой мы пользуемся и в настоящее время.

Испытания клейстера, содержащего бензойную кислоту, показали, что он оставался стерильным до полного высыхания (около шести месяцев).

Применение вышеперечисленных веществ недопустимо в случаях, когда на тканях имеются металлические вышивки на медной основе (главным образом вышивки XIX—XX вв.). Некоторые красители (XIX—XX вв.) так же не выдерживают подобных антимикологических веществ. В этих случаях следует применять весьма эффективный и безопасный для экспоната антисептик — тимол, недостатком которого, однако, является недостаточная стойкость.

Применяя тимол, ткани по прошествии некоторого времени следует вновь пульверизировать спиртовым раствором тимола.

Поскольку основные компоненты являются стойкими веществами, можно утверждать, что и клейстер, и закрепитель при нормальных условиях будут долговечны.

Для удаления излишка глицерина, что обнаружилось уже после наклейки, нужно вновь сварить клейстер, но без добавления глицерина и с левой стороны пропитать наклеенную ткань (как при вторичной клейке). В ткани повышается количественное содержание клеящих веществ, а глицерин остается без изменения. Не исключено на практике и обратное явление: при заниженной гигроскопической влажности от недостаточного количества глицерина ткань после наклейки становится жесткой, грубоватой. В этом случае повышение содержания глицерина достигается пульверизацией увлажняющим составом (№ 6).

Если жесткость еще остается (после просушки), пульверизацию повторяют до получения эффекта умягчения.

Кроме того, нужно учитывать, что в музейных условиях весной и осенью бывает повышенная относительная влажность воздуха, вызывающая повышение гигроскопической влажности у музейных тканей. Поэтому следует мириться с некоторой жесткостью реставрированных тканей зимой и летом, но зато не опасаться за сохранность их в сырое время года.

## **ВАРКА КЛЕЙСТЕРА**

Наилучшим сортом муки для варки клейстера является 30-процентная пшеничная мука первого сорта, содержащая большое количество клейковины. Высчитав и отвесив необходимое количество муки, ее просеивают через мелкое сито (для получения клейстера без комков).

Жидкий клейстер (3—4%) долго сохраняется, поэтому в лабораторных условиях удобно его варить в запас в количестве 6—8 л. Для этого берут 180—240 г муки, 180—240 куб. см глицерина, 6—8 г бензойной кислоты; все смешивают в фарфоровом стакане емкостью 2—3 л и заливают 1,5—2 л дистиллированной воды. Стакан ставят в водяную баню с холодной водой, которую нагревают постепенно до кипения, при постоянном помешивании

стеклянной или деревянной палочкой во избежание образования мучных комков. Для контроля температуры в стакан подвешивают термометр таким образом, чтобы нижний конец его находился в середине варимого клейстера. При перемешивании термометр вынимают.

Пока идет варка, в стакане с дистиллированной водой намокают отмеренные 15 г желатина. Температуру клейстера доводят до 90°C, так как в горячей воде крахмальные зерна набухают и лопаются, превращаясь в полупрозрачный коллоидный раствор, в котором вещества находятся на границе между раствором и выпадением из раствора. Если клейстер продолжительное время не употреблялся, то перед использованием его следует тщательно перемешать.

Момент клейстеризации наступает у каждого вида крахмала при различной температуре: у картофельного крахмала — при 65°C, у пшеничного — при 70°C, у рисового — при 80°C.

Растворимости крахмала способствуют глицерин и бензойная кислота, являющаяся одновременно антимикологическим веществом (бензойная кислота становится растворимой в воде при 90° С).

В сваренный горячий клейстер добавляют размоченную порцию желатина и размешивают деревянной палочкой. Набухший желатин быстро расходуется; потом в стакан доливают воды до полной емкости и процеживают, (не фильтруют) для удаления комков. Большую стеклянную воронку покрывают тюлем в 3—4 слоя и сквозь него процеживают сваренный клейстер в эмалированную кастрюлю емкостью в 10 л. Если клейстер сварен правильно, то на тюле почти ничего не остается. После этого в кастрюлю добавляют 6—8 л дистиллированной воды (до полного количества) и отмеренный спирт, все тщательно размешивают деревянной палочкой; такой клейстер готов для работы.

## **ТЮЛЬ**

Чем выше номер пряжи (чем тоньше пряжа), тем тюль прозрачнее, но зато менее прочен. Размер ячеек не должен быть большим, так как от величины их зависит площадь сцепления с тканью и прочность

наклейки. Крупные ячейки неудобны для наклейки мелких фрагментов и особенно тонкой ткани, так как структура тюля выступает на лицевой стороне.

Большую роль играет цвет. Белый тюль резко выделяется на темных тканях, поэтому лучше пользоваться небеленым тюлем или подкрашивать в нейтральные цвета, например серый, кофейный или под цвет ткани. Можно тюль отварить с дубовой корой, после чего он получит коричневатый неярко тон и будет более прочным. Благодаря своей ячеистой структуре он чрезвычайно легко и быстро окрашивается. Ширина тюля должна быть такой, чтобы можно было производить наклейку на целый кусок. Сшивать его не следует — он будет морщинить после наклейки. Нормальная ширина тюля после снятия с машины около 7 м. Если эта ширина недостаточна, тюль надо склеивать в процессе наклейки, но при этом на ткани места склейки будут несколько выделяться. При наклейке тюля на тюль получается муар, не всегда желательный.

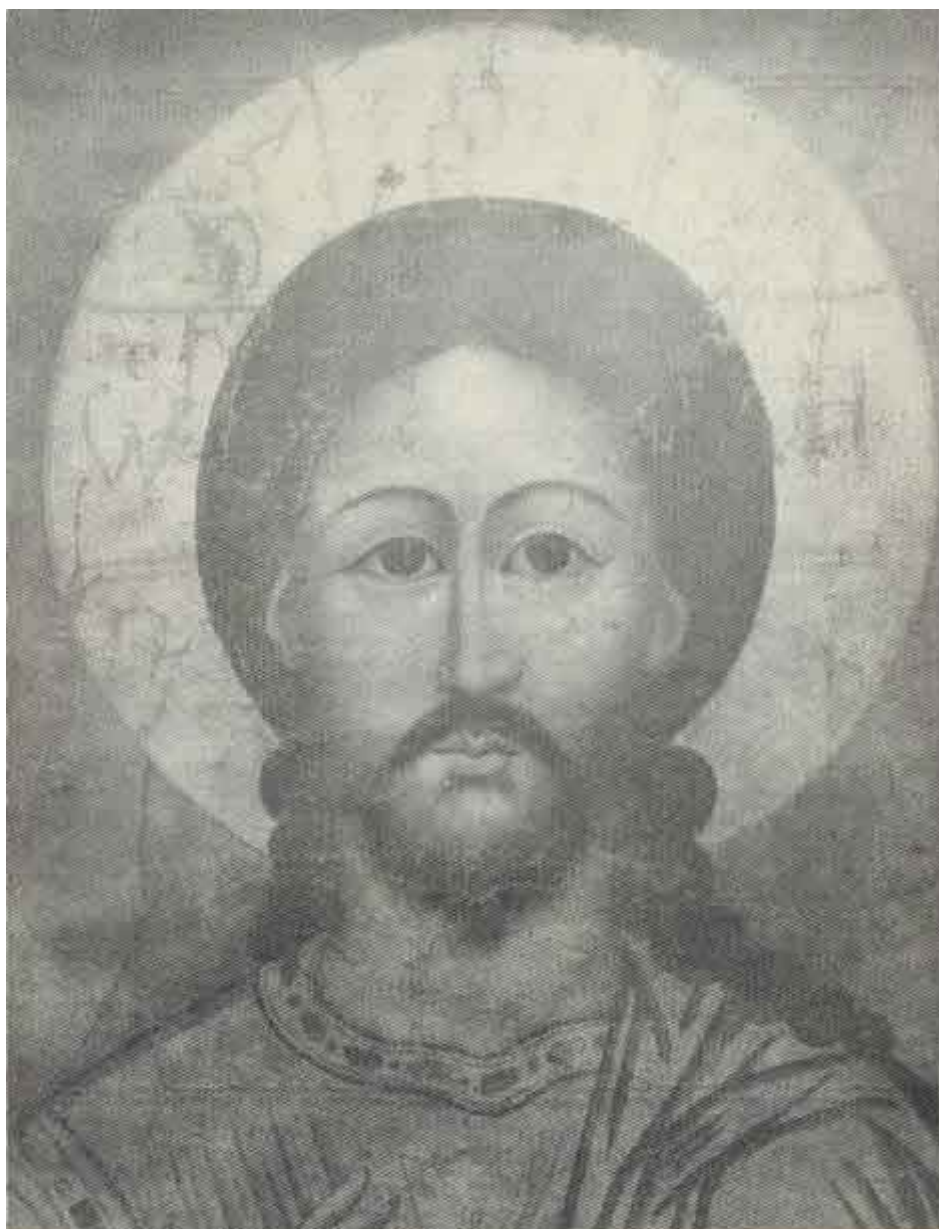
Положительные качества тюля:

1. Благодаря своей структуре он чрезвычайно эластичен и поэтому не оказывает никакого влияния на естественную усадку и эластичность наклеенной ткани.
2. Общий вес и толщина наклеенной ткани и тюля меньше, чем при наклейке ткани на ткань.
3. У ткани, наклеенной на тюль, обе стороны находятся почти в одинаковых условиях в отношении воздействия окружающей среды, чего нельзя сказать про ткань, приштопанную или наклеенную на сплошную ткань.
4. Тюль является как бы каркасом, принимающим на себя вес ткани, освобождает ветхие нити основы от механического воздействия, предохраняет от распада, соединяет отдельные фрагменты.
5. Тюль делает легко распознаваемыми подлинными части ткани, не нарушая общего художественного впечатления.
6. Благодаря прозрачности тюля реставрированная ткань мало маскируется и тюль издали не заметен (рис. 66, 67).



66. Степень маскировки тюлем рисунка заклеенной стороны ткани. Копия знамени кн. Пожарского. Реставрация 1956 г. Собр. Гос. Эрмитажа.





67. Деталь заклеенной стороны полотнища копии знамени кн. Пожарского.

7. В случае необходимости тюль легко удаляется с ткани.

#### ХАРАКТЕРИСТИКА ТЮЛЯ

Артикул	Число оч-ков на 1 дюйм		пряжи	Примечание
5101	11	133/2	100/2	
5101	22	133/2	100/2	
5102	10	133/2	100/2	Мелкие ячейки
5102	11	133/2	100/2	
5105	8	133/2	100/2	

Окраска тюля производится следующим способом.

В эмалированном ведре (с дистиллированной водой) в течение 30—40 минут кипятят дубовую кору из расчета получения 2—5% отвара. После кипячения отвар процеживают и в нем замачивают в течение 2—3 часов кусок тюля; во время замочки он приобретает некоторые противогнилостные свойства. Тюль, получивший слабооранжевый цвет (кремовый), высушивают и опускают в 2—3-процентный водный раствор соли Мора. Он сразу начинает окрашиваться в водостойкий серый цвет. Потом его промывают; процесс окраски еще некоторое время продолжается. Чем крепче дубовый отвар, тем темнее получается серый цвет.

После промывки в воде в течение 2—3 часов (в ванне с проточной водой или со сменяемой водой) тюль просушивают и растягивают во все стороны до получения нормальной ширины и длины. Такой тюль не линяет и годен для дублировки без какой-либо дополнительной подготовки.

Существует старый рецепт «дубления» тканей, состоящий в следующем: 20 г дубовой коры кипятят в 1000 куб. см воды в течение 30 минут. В горячий процеженный отвар опускают ткань на двое суток, переворачивают, затем промывают и высушивают. После такой обработки дубовый отвар не может быть уже удален из ткани даже кипячением, и ткань становится стойкой к плесням.

Во многих случаях для улучшения качества реставрации желательно применение специальных сортов тюля из возможно более тонкой хлопчатобумажной пряжи (№№ 80—100). Такой тюль будет меньше маскировать наклеенную сторону ткани.

# Удаление старых реставрационных материалов

Источник: "Реставрация музейной керамики" ВХНРЦ им. академика И.Э.Грабаря, Москва 1999

Удаление старых реставрационных материалов означает повторное реставрационное вмешательство с целью устранения применявшихся ранее деформированных или изменивших первоначальный вид реставрационных материалов. Так, клеевые швы с течением времени сильно загрязняются, темнеют.

Метод, когда путем размягчения старого клея производят расклейку фрагментов по шву, принято называть расшивкой. Выполняя такую процедуру, реставратор имеет дело с целым рядом клеев, применявшихся много лет назад, а также клеями, не рекомендованными для современной музейной реставрации, но широко распространенными в быту и применяемыми для любительской склейки керамических изделий.

Чтобы правильно выполнить расшивку, реставратор должен обладать знаниями об этих клеях, их природе и основных свойствах.

Клеи органического происхождения: рыбий, казеиновый, столярный. Поддаются воздействию горячей воды.

Шеллак (природная смола) размягчается под воздействием этилового спирта и ацетона. Синтезированные полимерные клеи: эпоксидные и цианакрилатные трудноудаляемы, устойчивы к воздействию растворителей. Размягчаются под воздействием диметилформамида или термообработки.

Идентификация клея по внешнему виду затруднительна, и прежде чем выполнить реставрационное вмешательство, желательно проверить устойчивость шва к воздействию горячей воды, а затем лишь различных растворителей.

Выбор правильного метода расшивки зависит также от вида обрабатываемого изделия и состояния его сохранности.

## Материалы и инструменты

1. Горячая дистиллированная или кипяченая вода — для обработки клеевого шва: погружением — для изделий с плотным черепком, для увлажнения тампонов и компрессов — для пористых изделий.
2. Растворители — для обработки клеевого шва.
3. Кисть — для обработки клеевого шва.
4. Тампон ватный, накрученный на пинцет, — для обработки клеевого шва.
5. Компресс — для обработки клеевого шва.
6. Скальпель — для обработки остатков клея и загрязнений в районе расшиваемого шва.

## Метод работы

Расшивку клеевого шва пористых керамических изделий проводят при помощи компрессов с органическими растворителями или горячей дистиллированной или кипяченой водой, в зависимости от природы старого реставрационного клея.

Для изделий с плотным черепком метод расшивки также зависит от природы клея и может выполняться одним из следующих способов: погружением изделия в горячую воду; нанесением компрессов по шву склейки; обработкой клеевого шва растворителем при помощи кисти или тампона.

Независимо от вида керамических изделий, процедуру расшивки следует планировать так, чтобы не оставлять размягченный под воздействием растворителей клей на швах в течение долгого времени (он может вновь затвердеть), а удалять его сразу. Особое внимание следует уделить чистоте обработки клеевого шва, не оставляя ни малейшего количества клея и загрязнений: от этого зависит успешное проведение операции повторной склейки. При этом остатки клея с пористых, непрочных изделий следует выбирать с большой осторожностью, чтобы не повредить черепок и глазурь на границе стыкующихся поверхностей. При расшивке фрагментов поверхности следует избегать излишних усилий, а при недостаточном размягчении клеевого шва — увеличить экспозицию компресса либо опробовать растворитель, который, возможно, окажется более эффективным.

Таблица растворителей, применяемых при расшивке старой склейки

Название клея	Цвет шва склейки	Растворитель	Способ применения
Шеллак	Темный	Этиловый спирт. Смесь аммиака со спиртом (1:1)	Компрессы по шву склейки
БФ-2, БФ-4	От желтого до темно-коричневого	Этиловый спирт. Смесь этилового спирта с ацетоном (1:1)	Компрессы по шву склейки
Карбинольный клей	Коричневый	Этиловый спирт. Ацетон. Горячая вода (80° С)	Компрессы по шву склейки. Погружение в воду
Поливинилацетатная дисперсия (ПВА-д)	Светло-кремовый	Горячая вода (50-70° С). Водно-спиртовой раствор 50%	Погружение в воду. Компрессы по шву склейки
Поливинилбутираль	Светлый	Этиловый спирт	Компрессы по шву склейки
Эпоксидные клеи	Светло-	Диметилформаид	Неоднократное

	желтый или коричневый		наложение компрессов по шву склейки
Циакрин ЭО, ЭД зарубежные марки	Бесцветный или светло- желтый	Диметилформамид	Компрессы (для плотной керамики аб- разивная очи- стка)
Бытовые клеи Мокол, Киттефикс, Момент	Желтый или коричневый	Ацетон	Компрессы