

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФОБНОЙ ОБРАБОТКИ КОЖИ
СРЕДНЕВЕКОВЫХ КНИЖНЫХ ПЕРЕПЛЕТОВ МЕТОДОМ
ОКОНЧАТЕЛЬНОЙ ОТДЕЛКИ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИМИ И
ВОДОСТОЙКИМИ МАТЕРИАЛАМИ**

Г.А. Элиазян¹, С.М. Маркарян²

¹Институт древних рукописей (Матенадаран)

²Национальный аграрный университет Армении

Ранее нами было изучено воздействие биоцидных препаратов на рост некоторых грибов - микодеструкторов. Известно, что древние кожаные переплеты не проходили этап окончательной отделки, или, если даже кожа была покрыта в свое время каким-либо составом, то это были натуральные жирующие вещества. Такого типа отделка не придавала коже удовлетворительную водостойкость.

Водонепроницаемость кожи определяется следующими факторами:

а) водоотталкивающая способность поверхностей кожи, волокон дермы и слоя кожи, находящегося вблизи лицевой или бахтармянной поверхности;

б) набухание волокон (вода быстро проникает в кожу, при этом волокна, набухая, заполняют межструктурные промежутки дермы, и дальнейшее поглощение влаги дермой прекращается).

Для снижения водопроницаемости кожи недостаточно покрыть ее волокна водоотталкивающей пленкой. Это объясняется тем, что гидрофобизированная таким образом кожа будет водостойкой только до того момента, пока она не подвергнется различным деформациям (изгиб, давление).

Несмотря на то, что книжные переплеты редко изгибаются, под давлением они часто подвержены различным деформациям. Этим обусловлена необходимость разработки технологии получения водостойкой кожи.

Продолжая исследования в области консервации кожаных переплетов средневековых рукописей Матенадарана, с целью расширения возможности использования природных масел и их модификантов, была предпринята попытка усовершенствования метода жирования с помощью жиороорганических смесей.

Для окончательной отделки древней кожи были использованы различные биндеры (резина) и гидрофобный силоксан марки "Дали", проведена их идентификация с помощью инфракрасной спектроскопии, а также изучено взаимодействие силксана с пленкообразующим биндером.

Последний, как известный гидрофобный пленкообразователь с широким спектром применения, был опробован нами для окончательной отделки древней кожи, и, как показали опыты, его использование значительно повысило ее водостойкость.

Ключевые слова: водоотталкивание, древняя кожа, пленкообразователь, резина, биндер, эмульсия, гидрофобизатор, силоксан, спектральный анализ.

Введение. Продолжая изучение древней кожи на примере кожаных переплетов Матенадарана, перед реставраторами возникают новые перспективы более углубленного исследования процессов старения кожи и делается попытка изыскать новое поколение материалов, способных предохранить древнюю кожу от дальнейшего разрушения, и с помощью новейших физико-химических методов более детально изучить нынешнее состояние кожи средневековых переплетов, представляющих собой ценнейший исторический материал. Проведенные ранее исследования [1] показали целесообразность замены воды в процессе жирования на органические растворители. В [2] был предложен усовершенствованный метод жирования древней кожи и додубливания комплексными дубителями, обеспечивающий также подавление роста микроскопических грибов на коже.

Постановка задачи и методы исследования. Целью исследования является улучшение водостойких свойств кожаных переплетов методом отделки с помощью новых пленкообразующих препаратов, а также разработка новых технологий получения водоотталкивающих слоев кожи.

Полиэтилакрилаты (ПЭА) и другие полиакрилатные пленкообразователи представляют собой полимеры на базе эфиров акриловой $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$ и метакриловой $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}$ кислот, где $\text{R} = \text{CH}_3-$; C_2H_5- ; C_4H_9 [3].

Для исследования были отобраны следующие биндеры: Melio Resina-A-931-A-ID (Резина 1) и Melio Resina-A-777-A (Резина 2)

Были отлиты их 20%-е водные эмульсии на стеклянных подложках и испытаны их пленки.

Опыт показал, что Резина 1 дает прозрачную нелипкую и эластичную пленку, а Резина 2 дает пленку, которая при снятии с подложки сворачивается, хотя она эластичная и нелипкая, но не очень прозрачная (чуть матовая).

Исследование инфракрасных (ИК) спектров обоих биндеров выявило соответствие спектра Резины 1 со спектром пленки ПЭА, а спектр Резины 2 соответствует смеси различных полимеров, а именно - диоктиладипата, полибутилакрилата, полипропиленадипата, т.е. донине неизученной акрилатной пленки.

Так, спектроскопические исследования Резины 1, проведенные на спектрометре FTIR фирмы "BRUCKER", выявили полосы поглощения при 1725 см^{-1} $\text{C}=\text{O}$ и $1230, 1158, 1096, 1023 \text{ см}^{-1}$ $\text{C}-\text{O}$, что свидетельствует о наличии в соединении сложноэфирной группы.

Изучен спектр водостойкого силикоорганического соединения марки "Дали" в виде пленки, отлитой на стеклянной подложке и высушенной на воздухе [4].

В ИК спектре силикоорганического материала имеются поглощения в областях 1105 см^{-1} Si-O и $1649, 1446, 1371, 1269\text{ см}^{-1}$ Si-C, обусловленные наличием в соединении Si-O-C и Si-C – связей.

Для получения пленки из смеси ПЭА с силикоорганическим препаратом марки “Дали” к $20\text{ мл } 20\%$ -й полиэтилакрилатной эмульсии (Резина 1) добавлено $5\text{ мл } 2,5\%$ -ного силикоорганического раствора марки “Дали”, т.е. в соотношении компонентов 4:1. Затем смесь тщательно перемешивалась и оставлялась на несколько дней. По истечении срока технические характеристики эмульсии не изменились: смесь $\text{pH} = 7,0$; ПЭА $\text{pH} = 5$; “Дали” $\text{pH} = 11,6$. Отлитая пленка отличалась мягкостью, нелипкостью, морозостойкостью и прочностью.

Физико-механические испытания проводились на разрывной машине марки РМ-3.

Физико-механические показатели пленок следующие:

1. Предел прочности при растяжении ПЭА - $0,67\text{ МПа}$ [3].
2. Предел прочности смешанной пленки ПЭА с препаратом “Дали” – 9 МПа .
3. Удлинение при разрыве ПЭА - 1600% .
4. Удлинение при разрыве смешанной пленки - 800% .

Как показывает спектральный анализ смешанной пленки, имеет место смещение С-О поглощения с 1230 см^{-1} до 1264 см^{-1} , что указывает на внутреннюю связь между Si-O и С-О группами (рис.1, 2).

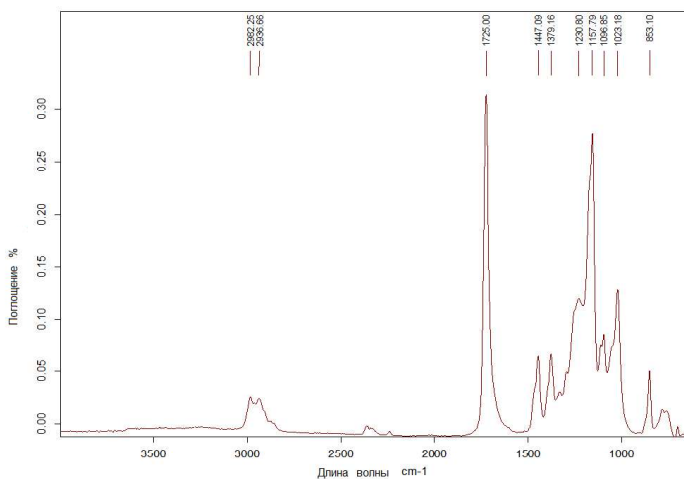


Рис. 1. ИК спектр полиэтилакрилатной пленки

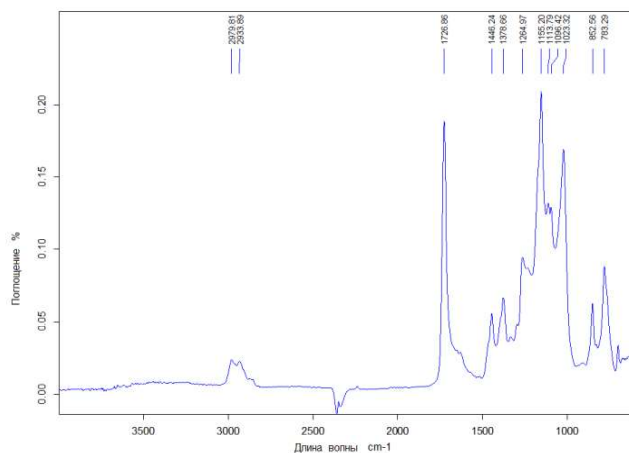


Рис. 2. ИК спектр смешанной пленки (ПЭА и силикопан марки “Дали” (в соотношении 4:1))

Полученные данные свидетельствуют о том, что полиэтилакрилатная пленка (Резина 1) более эластичная и мягкая, но менее прочная, а новая пленка из смеси проявляет большую прочность с прикладным удлинением, эластичность и нелипкость.

Следует отметить, что новая пленка с препаратом “Дали” прочнее полиэтилакрилатной в 13,4 раза, что свидетельствует об усилении её прочностных свойств за счет образования новых силиконовых связей с ПЭА, что также подтверждается спектроскопически (см. выше).

Изучены также водоотталкивающие свойства полученных плёночных материалов. Водопроницаемость испытана на поверхности по времени всасывания водной капли: толщина испытуемого образца 2,5...3 мм; время всасывания ПЭА - 2100 с (35 мин), а смеси ПЭА с гидрофобизатором марки “Дали” - 4800 с (80 мин).

Было также проведено двухчасовое водопоглощение испытуемых материалов. Экспериментальные данные показали, что водопоглощение ПЭА - 3,0%, а ПЭА с гидрофобизатором марки “Дали” - 1,16%, т.е. последняя смешанная пленка проявляет гидрофобность, в 2,5 раза превышающую гидрофобность полиэтилакрилатной пленки.

Опыты проводились согласно ГОСТ 4650-2014 (ISO 62:2008).

Методика гидрофобной обработки кожаных образцов древней кожи осуществлялась поэтапно:

1. Отмока с бахтармянной стороны образца (0,75 г Na_2SO_3 , 150 мл воды).
2. Нейтрализация (2 мл 25% аммиака, 200 мл воды).

3. Жирование (10 мл соевого масла, 10 мл ализаринового масла, 30 мл изопропилового спирта).
4. Просушка на воздухе.
5. Поверхностная отделка пленкообразователями (пропитка).
6. Просушка на воздухе.

Все процессы проводились промазыванием образцов в два слоя кистью.

Пропитка проводилась на контрольном образце 20% раствором ПЭА и на опытном образце -20% раствором ПЭА с силоксаном в соотношении 4:1.

После просушки проведено измерение времени всасывания водяной капли на поверхности образцов (в трех местах с поверхности кожи).

Таблица

Время всасывания водяной капли с поверхности образцов древней кожи

N	Наименование образцов кожи	Рукопись 1750 г	Рукопись 1465 г	Рукопись 1444 г
1	Время всасывания водяной капли с лицевой поверхности опытного образца кожи, <i>мин</i>	77,5	68,5	37,0
2	Время всасывания водяной капли с лицевой стороны контрольного образца кожи, <i>мин</i>	52,0	51,5	23,0

Из таблицы видно, что опытные образцы в 1,3...1,6 раза более гидрофобны, чем контрольные.

Заключение. Доказано, что полученный новый пленкообразователь по своим физико-механическим и гидрофобизирующим свойствам лучше, чем полиэтилакрилатный. Кроме того, новая пленка имеет ряд положительных показателей, а именно - стойкость, эластичность, нелипкость, прочность и др. свойства.

Литература

1. **Элиазян Г.А., Маркарян С.М., Пароникян А.Е.** Исследование свойств и обработка древней кожи переплетов средневековых армянских рукописей и старопечатных книг // Вестник НПУА: Metallургия, материаловедение, недропользование.- 2016.- N2. - С. 68-75.
2. **Элиазян Г.А., Маркарян С.М., Пароникян А.Е.** Исследование биоцидной обработки кожи средневековых книжных переплетов методом додубливания алюминиевыми дубителями // Вестник НПУА: Metallургия, материаловедение, недропользование.- 2017.- N2. - С. 66-72.

3. Страхов И.П., Головтесова А.А., Куциди Д.А., Санкин Л.Б. Отделка кож.– М.: Легкая и пищевая промышленность.- 1983.- 360 с.
4. ТУ 2229-056-13238275-2007.

*Поступила в редакцию 27.11.2018.
Принята к опубликованию 26.12.2018.*

**ՄԻՋՆԱԴԱՐՅԱՆ ԳՐՔԵՐԻ ԿԱԶՄԵՐԻ ԿԱՇԻՆԵՐԻ ՋՐԱՄԵՐԺ ՄՇԱԿՄԱՆ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԹԱՂԱՆԹԱԳՈՅԱՑՈՒՑԻՉՆԵՐՈՎ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ՎԵՐՋՆԱՄՇԱԿՈՒՄԸ
ՋՐԱԿԱՅՈՒՆ ՆՅՈՒԹԵՐՈՎ**

Գ.Ա. Էլիագյան, Ս.Մ. Մարգարյան

Մեր կողմից ավելի վաղ ուսումնասիրվել է բիոցիդ պատրաստուկների ազդեցությունը որոշ սունկ - միկոդեստրոֆոկորների աճի վրա: Հայտնի է, որ հնադարյան կաշվե կազմերը չեն անցել վերջնամշակման փուլը կամ, եթե նույնիսկ կաշին ժամանակին պատվել է որևէ բաղադրանյութով, ապա դրանք միանշանակ եղել են բնական յուղանյութեր: Այդ տիպի վերջնամշակումը չէր կարող կաշվին հաղորդել բավարար ջրակայունություն:

Կաշվե անջրանցիկությունը որոշվում է հետևյալ գործոններով.

ա) կաշվի մակերեսի, ինչպես նաև դերմայի թելերի և կաշվի այն շերտերի ջրամերժությամբ, որոնք գտնվում են երեսի կամ բախթարմայի մակերեսին մոտ;

բ) թելերի ուռչեցումով (ջուրը արագ թափանցում է կաշվի մեջ, բայց թելերի ուռչումով լրացվում են դերմայի միջկառուցվածքային տարածությունները, և դերմայում ջրի հետագա կլանումը դադարում է):

Կաշվի ջրանցիկությունը իջեցնելու համար բավարար չէ նրա մանրաթելերը պատել ջրամերժ թաղանթով: Վերջինս բացատրվում է նրանով, որ ջրամերժ դարձած կաշին կարող է լինել ջրակայուն մինչև այն պահը, երբ այն չի ենթարկվել տարբեր տեսակի ձևախախտումների (ծռում, ճնշում):

Չնայած նրան, որ կաշվե կազմերը հազվադեպ են ծովում,բայց դրանք հաճախ ճնշման տակ ենթարկվում են տարբեր ձևախախտումների: Այս գործոնով է բացատրվում ջրակայուն կաշիների ստացման տեխնոլոգիայի մշակումը:

Շարունակելով ուսումնասիրությունները Մատենադարանի միջնադարյան ձեռագրերի կաշվե կազմերի պահպանման բնագավառում, բնական յուղերի և դրանց մոդիֆիկանտների հնարավորությունների օգտագործման ընդլայնման նպատակով, ձեռնարկվել է յուղման մեթոդի կատարելագործման փորձ ճարպօրգանական խառնուրդների միջոցով:

Հնագույն կաշիների վերջնամշակման համար օգտագործվել են տարբեր բինդերներ (ռետին) և “Դալի” մակնիշի ջրամերժ սիլօքսան, ԻԿ-սպեկտրաչափության միջոցով կատարվել է դրանց նույնականացումը, ինչպես նաև ուսումնասիրվել է սիլօքսանի փոխազդեցությունը թաղանթագոյացուցիչ բինդերի հետ:

Վերջինս, ունենալով լայն տարածում որպես ջրամերժ թաղանթագոյացուցիչ, փորձարկվել է հնագույն կաշիների վերջնամշակման նպատակով, և, ինչպես ցույց են տվել փորձերը, դրա օգտագործումը զգալիորեն բարձրացնում է կաշվի ջրակայունությունը:

Առանցքային բառեր. ջրամերժ, հնագույն կաշի, թաղանթագոյացուցիչ, ուետին, բինդեր, Էմուլսիա, ջրամերժարար, սիլոքսան, սպեկտրային անալիզ:

**INVESTIGATING THE HYDROPHOBIC TREATMENT OF LEATHER OF
MIEVEAL BOOK BINDINGS BY THE METHOD OF FINAL FILM-FORMING
AND WATER-RESISTANT MATERIALS**

G.A. Eliazyan, S.M. Margaryan

We have previously researched the effect of biocide products on the growth of several fungi-mycodestructors. We know that ancient leather bindings did not go through finishing phase or even if the leather did receive coating, then natural lubricating substances were used. That type of finishing could not provide enough water resistance to the leather.

Water resistance of leather is determined by the following factors:

a) By the water repellency of the surface of the leather, as well as fibers of the dermis and the layer of leather located near the front flesh side of a hide surface;

b) By the fiber swelling (water quickly penetrates the leather, but the fibers as they swell, they fill the interstructural gaps of the dermis and the further absorption of water by the dermis stops).

To reduce the water permeability of the leather, it is not enough to cover its fibers with a water-repellent film. This is explained by the fact that the hydrophobic leather will remain water resistant only until it undergoes various deformations (bending, pressure).

Despite this fact that book bindings rarely get bent, they are often subject to various deformations under pressure.

This factor explains the development of technology for producing water resistant leather.

Continuing the research on conservation and preservation of medieval leather bindings of The Matenadaran Museum, in order to expand the use of natural oils and their modifying agents, an attempt was made to improve the method of greasing with the help of fat-organic mixtures.

For the final finishing of ancient leathers, various binders (resin) and hydrophobic siloxane of the “Dali” brand were used, IR spectroscopy was used to identify them, and the interaction of the siloxane with the film-forming binder was studied as well.

The latter, as a well-known hydrophobic film former, was tested for the final finishing of ancient leather, and experiments showed that its use significantly increased the leather resistance to water.

Keywords: water repellent, ancient leather, film former, resin, binder, emulsion, hydrophobizator, siloxane, spectral analysis.