

ВЛИЯНИЕ ПРОПИТКИ ДИСПЕРСИЯМИ ПОЛИМЕРОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И НАПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОЖАНЫХ ПЕРЕПЛЕТОВ ДРЕВНИХ КНИГ МАТЕНАДАРАНА

Г.А. Элиазян¹, С.М. Маркарян², А.К. Хорозян¹

¹*Институт древних рукописей (Матенадаран)*

²*Национальный аграрный университет Армении*

Обработка кожи высокомолекулярными соединениями (ВМС) предусматривает улучшение физических и механических свойств кожи и, главным образом, ее периферийных участков. Поэтому одним из важных вопросов в исследовании пропитки кожи ВМС является изучение механизма изменения указанных свойств кожи.

Экспериментальный материал по пропитке кожи различными ВМС отражает в основном достигнутые изменения физико-химических свойств кожи без соответствующего анализа для сопоставления и установления взаимосвязи полученных результатов со свойствами применяемых продуктов и методов пропитки. Между тем, учитывая многообразие ВМС и методов их применения, необходимо устанавливать принципы их выбора для пропитки кожи с целью изменения ее механических свойств в определенном направлении. Поэтому возникает необходимость установления взаимосвязи между механическими свойствами ВМС и пропитанной ими кожи, а также выявления специфических свойств водных дисперсий полимеров, от которых зависят механические свойства кожи.

Для проведения указанного исследования необходимо прежде всего рассмотреть основные факторы, определяющие специфические механические свойства кожи. Это позволит, с одной стороны, упростить задачу получения более или менее однозначных зависимостей, с другой - на основе общей теории механических свойств ВМС найти взаимосвязь между свойствами кожи и пропитывающего полимера.

Кроме того, известно, что древнюю кожу дубили танидами растительного происхождения, которые в процессе дубления связываются с коллагенами голья не всеми функциональными группами, а именно - с аминоклуппами белка. Поэтому кожа танидного дубления не очень полная на всех топографических участках. Пропитка и наполнение дисперсиями полимеров в коже устраняют эти дефекты и улучшат физико-механические свойства.

Ключевые слова: пропитка, наполнение, дисперсии полимеров, высокомолекулярные соединения, топографические участки, пленкообразователи.

Введение. Перед реставраторами переплетов возникают новые задачи более детального исследования процессов старения кожи и делается попытка изыскать новое поколение материалов, способных предохранить древнюю кожу от дальнейшей деструкции, и с помощью новейших физико-химических

методов более детально изучить нынешнее состояние кожи средневековых переплетов, представляющих собой ценнейший исторический материал.

Проведенные нами исследования [1] показали, что новый пленкообразователь, полученный ранее, по своим физико-химическим и гидрофобизирующим свойствам лучше, чем полиэтилакрилатный.

В настоящей работе изучен процесс пропитки и наполнения древней кожи новыми водными дисперсиями полимеров. На стеклянных подложках были отлиты 20%-е водные эмульсии полимеров и изучены физико-механические свойства полученных пленок.

Постановка задачи и методы исследования. Целью исследования является выравнивание толщины и плотности древней кожи методом пропитки и наполнения водными дисперсиями пленкообразующих полимеров. Сначала были изучены характеристики новых водных дисперсий полимеров (табл. 1), а также инфракрасные (ИК) спектры, позволяющие в определенной степени охарактеризовать их состав.

Результаты анализа ИК - спектров обеих полиакриловых дисперсий и полученных из них пленок, проведенного на спектрометре FTIR фирмы "Bruker", представлены на рис. 1-3.

Таблица 1

Характеристика пропитывающих дисперсий и полученных из них пленок

Показатель	Дисперсия			
	1 [2]	2	3	4
pH	5,0	7,8	8,3	7,0
Липкость пленки	слабалипкая	нелипкая	липкая	нелипкая
Мягкость или твердость	мягкая	мягкая	мягкая	мягкая
Морозостойкость, С ⁰	-25	>-35	пленки не образуются, самостоятельно пригодна лишь для грунтования	>-30
Предел прочности при растяжении, МПа	0,67	1,33		9,0
Удлинение при разрыве, %	1600	720		800

Примечание. Дисперсии не содержали свободных мономеров и акриловой кислоты: 1 - полиэтилакрилат (ПЭА), 2 - полиакриловая дисперсия марки UNIBIN-6010, 3 - полиакриловая дисперсия марки UNIWX-3115, 4 - смесь 20%-й эмульсии ПЭА и 2,5%-го силикоорганического раствора марки "Дали" в соотношении 4:1 [1].

В отдельных дисперсиях (2, 3) в ароматическом кольце имеются разные заместители:

1. Полиакриловую дисперсию марки UNIWX-3115 перед исследованием на спектрометре высушивали при 80⁰С, в результате наблюдаются поглощение ароматического кольца в областях 1471 и 1463 см⁻¹ (рис.1), а также

интенсивные полосы неплоских деформационных колебаний в областях 729 и 720 $см^{-1}$ и С-Н связи в области 650...900 $см^{-1}$ [3]. Эта область открывает возможность определения числа и расположения бензольных колец в полиядерных ароматических соединениях. На рис. 1 также видны полосы поглощения в областях 1718 $см^{-1}$ для группы $\begin{matrix} -N- \\ | \\ H \end{matrix}$, 2916 и 2848 $см^{-1}$ алкил (R) радикала в ароматическом кольце.

2. Полиакриловую дисперсию марки UNIBIN-6010 также высушивали при 80 $^{\circ}C$, результаты ИК - спектров в областях 1446 $см^{-1}$ типичны для ароматического кольца [3] и 1730 $см^{-1}$ - для группы $\begin{matrix} -N- \\ | \\ H \end{matrix}$, 1541 $см^{-1}$ - для ароматического вторичного амина, 1158 $см^{-1}$ - для ароматического 1, 2 - замещанного кетона, 1024 $см^{-1}$ - для эфира, присоединенного к ароматическому кольцу.

На рис. 3 для сравнения также показаны ИК- спектры дисперсии 2 (табл.1) после сушки и отлитой при комнатной температуре пленки.

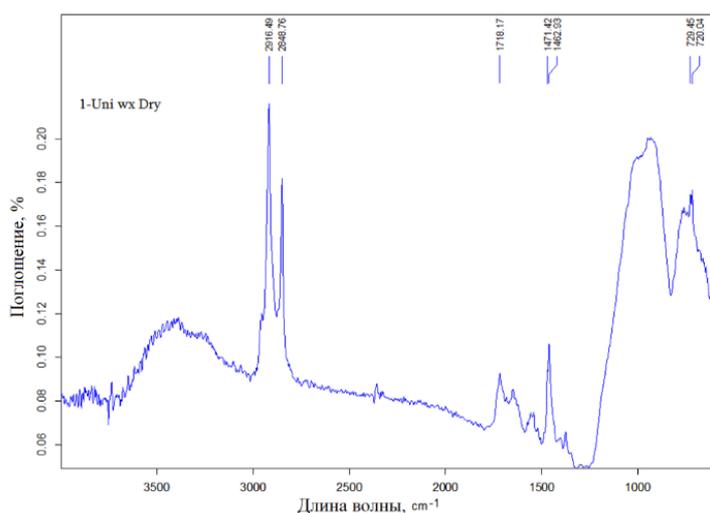


Рис. 1. ИК-спектр дисперсии марки UNIWX-3115 после сушки

Как видно из рис. 3, оба спектра идентичны, в деформационных колебаниях имеются поглощения в областях 774, 772, 761, 758 $см^{-1}$, относящиеся к замещанным функциональным группам в ароматическом кольце (моно, диорто) [3].

Для проведения исследований были отобраны следующие образцы кожаных переплетов средневековых рукописей:

- рукопись 18 века (1), толщина кожи - 1,2 мм;
- рукопись 18 века (2), толщина кожи - 1,1 мм;
- рукопись 16 века, толщина кожи - 0,4 мм.

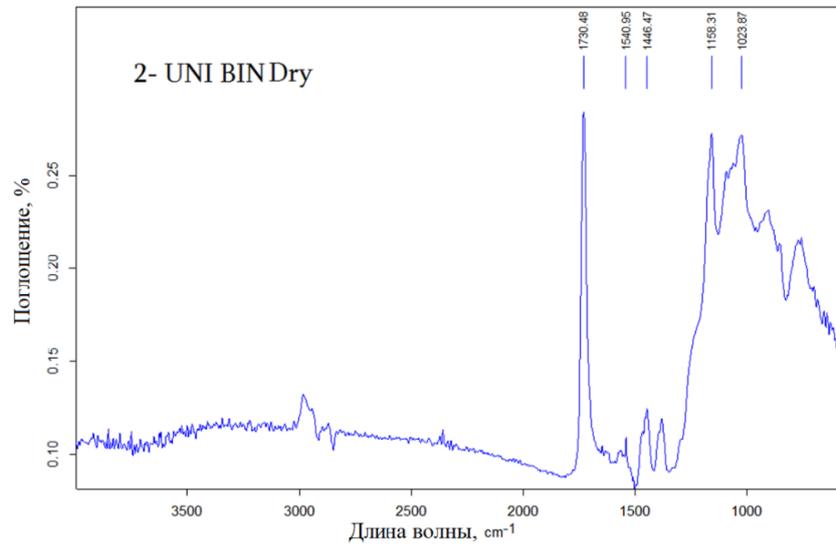


Рис. 2. ИК-спектр дисперсии марки UNIBIN-6010 после сушки

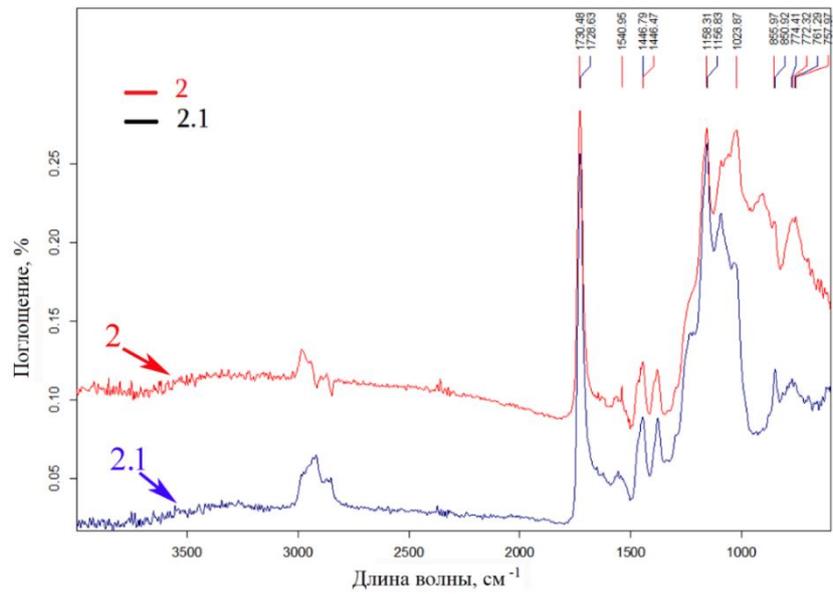


Рис. 3. ИК-спектры дисперсии марки UNIBIN-6010 после сушки (2) и полученной из нее пленки (2.1)

Процесс пропитки и наполнения кожаных образцов древней кожи осуществлялся поэтапно:

1. Шлифование с лицевой и бахтармянной стороны образца (шлифшкурка N 220).
2. Отмока (0,75 г Na_2SO_3 , 150 мл воды).
3. Нейтрализация (2 мл 25% аммиака, 200 мл воды).
4. Жирование (15 мл соевого масла, 15 г рыбьего жира, 30 мл изопропилового спирта, 10 г неионогенного поверхностно-активного вещества).
5. Просушка на воздухе.

Процесс жирования проводился совместно с пропиткой и наполнением, согласно [4], двумя известными методиками:

1. В случае с дисперсиями пленкообразующих мягких полимеров процесс эмульсионного жирования проводится при температуре 45...50°C, ж.к. 1,0...1,2. Через 10...15 мин после начала процесса в лабораторный барабан заливают водную дисперсию в количестве 4% (в пересчете на сухой остаток) от массы кожи.

Перед введением в барабан дисперсию разбавляют водой в соотношении 1:1 и, добавляя водный раствор аммиака, доводят pH до 8,5...9,0. Продолжительность наполнения - 40...50 мин. В конце процесса жидкость сливают и кожу просушивают на воздухе.

2. При наполнении дисперсиями непленкообразующих полимеров (табл.1, дисперсия 3) в процессе эмульсионного жирования (через 10...15 мин от начала жирования) в лабораторный барабан заливают дисперсию, заранее разбавленную водой до содержания сухого остатка 10%, повышая pH водным раствором аммиака до 7,5...8,5. Продолжительность наполнения - 30...40 мин.

Процесс начинается промазыванием опытных образцов кожи с лицевой и бахтармянной сторон (этапы 2, 3) в три слоя кистью.

Нами изучены физико-механические показатели опытных и контрольных образцов кож после обработки (табл. 2), согласно [5].

Как видно из табл. 2, все пропитывающие полимерные дисперсии хорошо наполняют древнюю кожу, увеличивая ее толщину и плотность.

Толщина кожи рукописи 16-го века после пропитки и наполнения увеличилась вдвое, разрывная прочность также выше, чем на других образцах. Кроме того, повышается показатель относительного удлинения кожи (табл. 2, полимерные дисперсии 2, 3).

Из табл. 2 также видно, что при пропитке и наполнении в процессе жирования кожи лучшие результаты получены в случае использования полиакриловых дисперсий.

Таким образом, пропитка и наполнение выравнивают толщину и плотность кожи по топографическим участкам и повышают устойчивость кожи к внешним воздействиям (к действию воды, пота, к различным деформациям и др.).

Таблица 2

Физико-механические показатели после процессов жирования, пропитки и наполнения кожи

Образцы кожи	Толщина кожи без образотки, мм	Толщина кожи после жирования, мм	Кожа, не пропитанная дисперсиями, после жирования (контрольная)	Толщина кожи после жирования, пропитки и наполнения, мм	Опытные образцы кожи с пропиткой и наполнением			
					1	2	3	4
Рукопись 18 века (1)	1,2	1,4	6,0/20	1,4	5,2/16	6,6/20	6,4/26	5,4/18
Рукопись 18 века (2)	1,1	1,4	7,8/18	1,5	5,0/14	5,2/18	4,8/16	5,2/16
Рукопись 16 века	0,4	0,6	8,3/20	0,8	8,1/18	9,7/28	14,6/30	8,9/20

Примечание: 1, 2, 3, 4 - номера дисперсий (см. табл. 1). Показатели в числителе – разрывная прочность кожи (МПа), в знаменателе - относительное удлинение кожи (%).

Исследовано также всасывание водяной капли на поверхности образца кожи, обработанной новыми пропитывающими полиакриловыми полимерными дисперсиями. Измерение проводили в трех местах с поверхности кожи. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Время всасывания водяной капли с лицевой поверхности опытного образца древней кожи

Наименование образцов кожи	Пропитывающая полиакриловая дисперсия					
	Рукопись 18 века (1)		Рукопись 18 века (2)		Рукопись 16 века	
	2	3	2	3	2	3
Время всасывания водяной капли с лицевой поверхности опытного образца, с	180	300	70	120	150	1200
Время всасывания водяной капли с лицевой поверхности контрольного образца после жирования без пропитки, с	150	150	40	40	120	120

Как видно из таблицы, опытные образцы древней кожи, пропитанные полиакриловой дисперсией 2, в 1,2...1,75 раза более гидрофобны, чем контрольные, а опытные образцы с полиакриловой дисперсией 3 в 2...10 раз более гидрофобны, чем контрольные образцы.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что образцы, пропитанные полиакриловой дисперсией 3, более гидрофобны (в качестве примера образец рукописи 16 века), чем образцы, пропитанные дисперсией 2.

Заключение. Доказано, что при жировании древней кожи с пропиткой и и наполнением полимерными, а именно - полиакриловыми дисперсиями, происходит выравнивание ее толщины и плотности по топографическим участкам, а также улучшение разрывной прочности, относительного удлинения и водостойкости кожи.

Литература

1. **Элиазян Г.А., Маркарян С.М.** Использование гидрофобной обработки книжных переплетов методом окончательной отделки плёнкообразующими и водостойкими материалами // Вестник НПУА: Металлургия, материаловедение, недропользование.- Ереван, 2018. - N2.- С. 78-84.
2. **Страхов И.П., Головтеева А.А., Куциди Д.А., Санкин Л.Б.** Отделка кож.- М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983.- 360 с.
3. **Миронов В.А., Янковский С.А.** Спектроскопия в органической химии.- М.: Химия, 1985.- 230 с.
4. **Страхов И.П., Головтеева А.А., Куциди Д.А., Санкин Л.Б.** Отделка кож.- М.: Легкая индустрия, 1976.- 375 с.
5. **Головтеева А.А., Куциди Д.А., Санкин Л.Б.** Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982.- 310 с.

*Поступила в редакцию 03.05.2025.
Принята к опубликованию 04.06.2025.*

ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՆԵՐԻ ՏՈԳՈՐՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԱՏԵՆԱԴԱՐՆԻ ՀՆԱԳՈՒՅՆ ԳՐՔԵՐԻ ԿԱՇՎԵ ԿԱԶՄԵՐԻ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ԼՅՈՆՄԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Գ.Ա. Էլիազյան, Ս.Ս. Մարգարյան, Ա.Կ. Խորոզյան

Բարձրամոլեկուլյար միացություններով (ԲՄՄ) կաշվի մշակումը նախատեսում է դրա ֆիզիկական և մեխանիկական հատկությունների բարելավում գլխավորապես կաշվի տեղագրական մասերում: Այդ պատճառով ԲՄՄ-ով կաշվի տոգորման գլխավոր հարցը կաշվի հատկությունների ցուցանիշների փոփոխության թաքնված մեխանիզմի բացումն է:

Տարբեր ԲՄՄ-ներով կաշվի տոգորման փորձնական նյութերը հիմնականում արտացոլում են կաշվի ֆիզիկամեխանիկական հատկությունների փոփոխությունները՝ առանց համապատասխան անալիզի համեմատելու, հաստատելու համար ստացված արդյունքների փոխադարձ կապը տոգորման մեթոդի և օգտագործվող նյութերի հատկությունների հետ: Մինչ այդ, հաշվի առնելով ԲՄՄ-ի բազմաձևությունը և դրանց օգտագործման մեթոդները, անհրաժեշտ է հավաստել ընտրման սկզբունքները՝ կաշվի տոգորման համար, նպատակ ունենալով անհրաժեշտ ուղղությամբ փոփոխելու դրա մեխանիկական հատկությունները:

Այդ պատճառով անհրաժեշտություն է առաջանում հաստատելու ԲՄՄ-ի մեխանիկական հատկությունների և դրանցով տոգորված կաշիների միջև փոխադարձ կապը, ինչպես նաև բացահայտելու պոլիմերների ջրային դիսպերսիաների յուրահատուկ հատկությունները, որոնից կախված են կաշիների մեխանիկական հատկությունները: Նշված հետազոտությունների իրականացման համար առաջին հերթին անհրաժեշտ է դիտարկել հիմնական գործոնները, որոշելով կաշիների յուրահատուկ մեխանիկական հատկությունները: Դա թույլ է տալիս մի կողմից՝ պարզեցնել խնդիրը, ստանալով շատ կամ քիչ չափով միանշանակ կախվածությունը, մյուս կողմից՝ բարձրամոլեկուլյար պոլիմերների ընդհանուր մեխանիկական տեսության հիման վրա գտնել կաշիների և տոգորող պոլիմերի միջև փոխադարձ կապը: Բացի այդ, հայտնի է, որ հնագույն կաշիները դաբաղվում էին բուսական դաբաղիչների տանիդներով, որոնք դաբաղման ժամանակ կապվում են մերկակաշվի կոլագենի հետ ոչ բոլոր ֆունկցիոնալ խմբերի, այլ հատկապես սպիտակուցի ամինոխմբերի հետ: Դրա համար տանիդներով դաբաղված կաշին ոչ բոլոր տեղային մասերում է ամբողջական: Պոլիմերային դիսպերսիաներով կաշվի տոգորումը և լցոնումը կվերացնի կաշվի արատները և կբարելավի ֆիզիկամեխանիկական հատկությունները:

Առանցքային բաներ. տոգորում, լցոնում, պոլիմերային դիսպերսիա, բարձրամոլեկուլյար միացություններ, տեղային մասեր, թաղանթագոյացուցիչ:

THE EFFECT OF POLYMER DISPERSION IMPREGNATION ON THE MECHANICAL AND FILLING PROPERTIES OF LEATHER BINDINGS OF THE ANCIENT MATENADARAN BOOKS

G.A. Eliazyan, S.M. Margaryan, A.K. Khorozian

The treatment of leather with high molecular compounds (HMC) aims to improve its physical and mechanical properties, particularly in the topographical areas of the leather. Therefore, the main issue in leather impregnation with HMC is considered to be uncovering the hidden mechanism of changes in the property indicators of the leather.

Experimental materials for leather impregnation with different HMCs mainly reflect the changes in the physical and mechanical properties of the leather, without corresponding analysis to compare and confirm the interrelationship between the obtained results and the impregnation method and the properties of the materials used. Meanwhile, considering the diversity of HMCs and their application methods, it is necessary to establish selection principles for leather impregnation, aiming to modify its mechanical properties in the desired direction. Therefore, there is a need to establish the interrelationship between the mechanical properties of HMCs and the leathers impregnated with them, as well as to reveal the unique properties of polymer aqueous dispersions on which the mechanical properties of the leathers depend.

For conducting these studies, it is first necessary to consider the main factors determining the unique mechanical properties of the leather. This allows, on the one hand, to simplify the problem by obtaining more or less unambiguous dependence, and on the other

hand, based on the general mechanical theory of high molecular polymers, to find the interrelationship between the leather and the impregnating polymer. In addition, it is known that ancient leather was tanned with vegetable tannins, which bind with the collagen of rawhide not through all functional groups, but specifically with the amino groups of the protein. Therefore, tannin-tanned leather does not have uniformity in all topographical areas.

Impregnation and filling of leather with polymer dispersions will eliminate defects and improve the physical and mechanical properties.

Keywords: impregnation, filling, polymer dispersion, high molecular compounds, topographical areas, film-forming agent.