

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОСТОЙКИХ И ТЕРМОСТОЙКИХ
ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ
ПРОТИВОСТАРИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ КОЖАНЫХ
ПЕРЕПЛЕТОВ ДРЕВНИХ КНИГ МАТЕНАДАРАНА**

Г.А. Элиазян¹, С.М. Маркарян²

¹Институт древних рукописей (Матенадаран)

²Национальный аграрный университет Армении

В отделе реставрации Матенадарана продолжают работы по изучению водостойких свойств пленкообразователей, используемых в качестве покрытий кожаных переплетов. Ныне перед реставраторами стоит также задача нахождения противостарителей, которые могут защитить полимерные пленки от старения в процессе их эксплуатации и длительного хранения, что также обеспечит постоянство физических, химических и механических свойств средневековой кожи с полимерными покрытиями. В отличие от теплового старения, происходящего в массе изделий (переплетов), световое старение начинается с поверхности. Наиболее активно действуют на процесс старения лучи фиолетовой и ультрафиолетовой частей спектра. Старение полимеров на свету является фотохимическим процессом, когда молекула полимера, поглощая квант энергии соответствующей длины волны света, переходит в неустойчивое состояние возбуждения. В итоге молекула полимера отдает энергию, превращаясь в химическую, и расходуется на реакции окисления и деструкции.

Эффективными дезактиваторами ультрафиолетового света являются 2-оксифенолы, алифатические и ароматические амины и др. Весьма определяющим условием защиты полимерного покрытия переплетов от воздействия ультрафиолетового света является растворимость противостарителя в пленкообразователе. Иногда в состав полимерных композиций покрытия вводятся светофильтрующие вещества. С этой целью нами были использованы разные противостарители: силиконы, диэтаноламин и др.

Известно, что старение полимерных материалов значительно ускоряется под действием света, тепла, механических воздействий и в присутствии кислорода. Исследованы физико-химические и физико-механические свойства пленок, обработанных разными концентрациями веществ, повышающих их противостарительные свойства, подвергшихся термообработке и световому облучению.

Ключевые слова: старение, противостарители, полимерные покрытия, светофильтрующие вещества, кожаные переплеты, спектральный анализ, деструкция, окисление.

Введение. Продолжая изучение древней кожи на примере средневековых кожаных переплетов Матенадарана, перед реставраторами возникают новые

перспективы более углубленного исследования процессов старения кожи, делается попытка изыскания нового поколения материалов, способных предохранять древнюю кожу от дальнейшего разрушения, а также более детального изучения состояния кожи ценнейших средневековых рукописей с использованием новейших технологических и физико-химических методов.

Проведенные ранее исследования показали, что некоторые новые пленкообразователи – биндеры и гидрофобный силоксан марки “Дали” – по своим физико-механическим и гидрофобизирующим свойствам превосходят используемые полиакрилатные пленки. При этом новые пленки имеют показатели, значительно превышающие прежние по светостойкости, эластичности, нелипкости, прочности и т.д. [1, 2].

Постановка задачи и методы исследования. Целью исследования является улучшение противостарительных свойств покрытий кожаных переплетов методом их отделки новыми пленкообразующими препаратами с различными эксплуатационными свойствами: светостойкость, кислородостойкость, термостойкость. Разработаны новые технологии получения противостарительных пленкообразователей для отделки кожи.

С целью изучения светостойкости пленкообразователя на стеклянной подложке была отлита 20%-я водная эмульсия полиэтилакрилата (ПЭА) с добавкой силиконовой смеси (препарата “Дали”) в соотношении 4:1 с дальнейшим испытанием полученной пленки.

Известно, что структурирующими агентами служат мономеры с различными функциональными группами, например, N-метилольные соединения. Последние имеют самосшивающие свойства, а при повышении температуры наблюдается увеличение степени сшивания, т.е. идет сополимеризация акриловых эфиров с мономерами (например, с акриламидами или диаминами). В результате происходит заметное изменение свойств получаемых пленок [3].

Поэтому дополнительно были отлиты две пленки, в состав которых был добавлен дезактиватор – диэтаноламин (ДЭА), который хорошо растворяется в эмульсии ПЭА.

В итоге были испытаны пленки следующих составов:

1. Полиэтилакрилат с силиконовой смесью в соотношении 4:1.
2. ПЭА с силиконовой смесью (4:1) с добавкой дезактиватора ДЭА 4% (в пересчете на 20% эмульсии).
3. ПЭА с силиконовой смесью (4:1) с добавкой 6% ДЭА (в пересчете на 20% эмульсии).

Толщина всех отлитых пленок составляла 0,1 мм (100 мкм).

Сначала проводилось фотооблучение пленок кварцевой лампой мощностью 375 Вт (марка ПРК), расстояние между лампой и пленкой составляло 10 см при времени облучения 20 мин.

Кроме того, для оценки термостойкости пленки также были подвергнуты термообработке. Результаты показали, что все пленки проявляли термостойкость до 220...225⁰С, но при дальнейшем повышении температуры пленки желтели, т.е., по-видимому, начиналось изменение состояния пленок.

Далее нами был проведен сравнительный анализ инфракрасных (ИК) и ультрафиолетовых (УФ) спектров пленок до и после облучения и термообработки.

Спектральные исследования проведены на ИК спектрометре FTIR фирмы “Brucker” (4000...600 см^{-1}) и на УФ спектрометре “PUIUVT 60” (190...1000 нм).

ИК спектр пленки 1 после облучения и термообработки идентичен со спектром обычной пленки до обработки, а в спектре пленки 2 с добавкой дезактиватора ДЭА (4%) появляется поглощение вторичной аминной группы ($>\text{NH}$) в области 757 см^{-1} и имеет место увеличение интенсивности в области поглощения алканов 1157 см^{-1} , совпадающей с 2-х $-\text{C}-\text{O}$ группы в молекуле ДЭА [4] (рис.1).

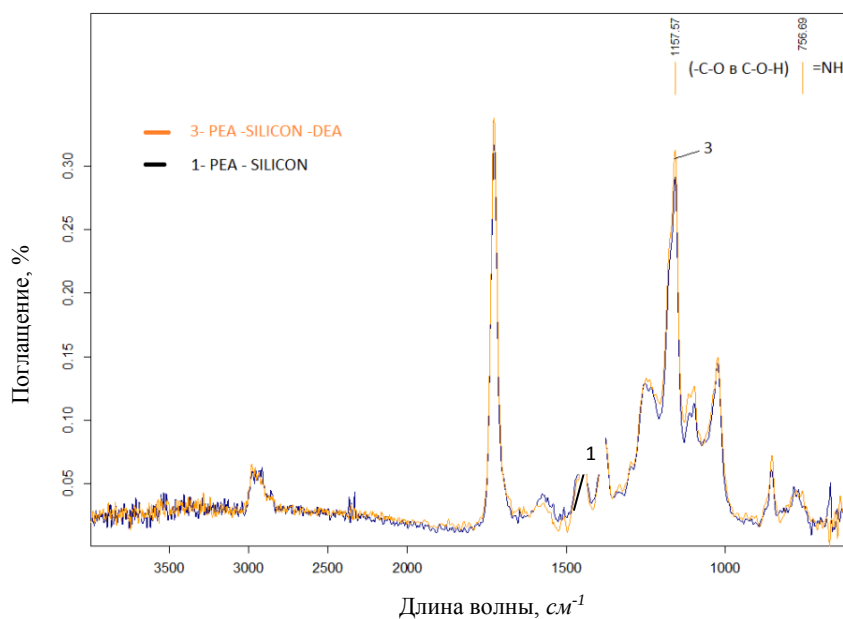


Рис.1. ИК спектр испытуемых пленок 1 и 3

После облучения и термообработки изменений в спектрах также не наблюдается. Спектральный анализ третьей пленки с добавлением дезактиватора ДЭА (6%) до и после облучения и термообработки показал, что

увеличение количества ДЭА в смеси пленкообразователя не отражается на ее противостарительных свойствах.

Анализ УФ спектра пленок 2 и 3 показал, что абсорбция пленки при длине волны 240 нм равна 3,5 (поглощение в УФ области с длиной волны 240 нм касается свободной электронной пары вторичного азота ($>\text{N}-\text{H}$) ДЭА при возбуждении). Также выяснено, что пленки после облучения и термообработки остаются без изменений (рис.2). Это свидетельствует о том, что полученные пленкообразователи абсолютно стабильны, имеют противостарительные свойства и не разлагаются: физико-механические свойства новых пленок (2 и 3) с добавкой ДЭА почти не отличаются от свойств пленки 1.

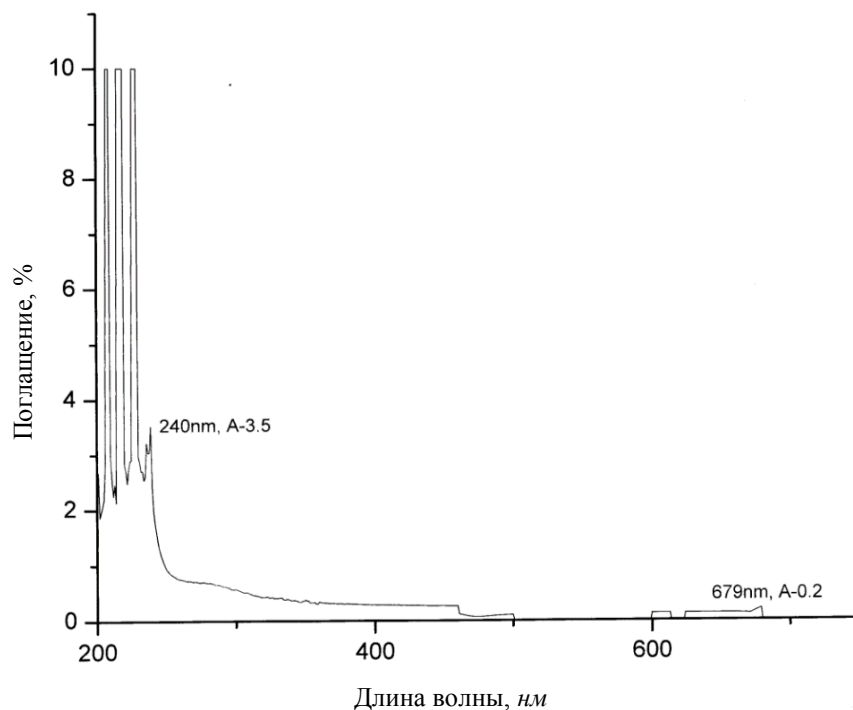


Рис. 2. УФ спектр ПЭА с силиконовой смесью (4:1) с добавкой дезактиватора ДЭА (4% в перерасчете на 20% эмульсии)

Были проведены также сравнительные физико-механические испытания пленок до и после облучения и термообработки (см. табл.).

Как видно из таблицы, данные предела прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве образцов опытных пленок (2 и 3) до и после облучения и термообработки мало изменяются.

Таблица
Результаты испытаний физико-механических свойств пленок разных составов

Свойства	Пленки		
	1[1]	2*	3*
Предел прочности при растяжении, МПа	9	9,4 (10,0)	9,7 (10,2)
Относительное удлинение при разрыве, %	800	740 (720)	720 (680)

**В скобках приведены результаты данных пленок после облучения и термообработки.*

Следует отметить также, что при добавлении дезактиватора в эмульсию степень структурирования, т.е. самосшивания полимера-пленкообразователя, влияет на многие свойства покрытий и должна быть строго контролируема. В данном случае состав 2 (4% ДЭА в пересчете на 20% эмульсии) может быть предложен как оптимальный.

Полученные результаты соответствуют стандартам пленкообразователей, используемых в качестве покрытий кожевенных материалов.

Заключение. Доказано, что полученные новые пленкообразователи ПЭА (2 и 3) с добавкой силиконовой смеси марки “Дали” и ДЭА как дезактиватора УФ света могут быть рекомендованы в качестве противостарителей кожаных покрытий.

Литература

1. Элиазян Г.А., Маркарян С.М. Исследование гидрофобной обработки кожи средневековых книжных переплетов методом окончательной отделки пленкообразующими и водостойкими материалами // Вестник ГИУА: Metallurgy, materials science, non-ferrous metallurgy. - 2018. - N2. - С.78-84.
2. Элиазян Г.А., Маркарян С.М., Пароникян А.Е. Исследование свойств и обработка древней кожи переплетов средневековых армянских рукописей и старопечатных книг // Вестник ГИУА: Metallurgy, materials science, non-ferrous metallurgy. - 2016. - N2. - С.68-69.
3. Страхов И.П., Головтеева А.А., Куциди Д.А., Санкин Л.Б. Отделка кож.- М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983.- 360 с.
4. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии.- М.: Мир, 1967.- 279 с.

Поступила в редакцию 20.02.2020.
Принята к опубликованию 02.06.2020.

**ԼՈՒՍԱԿԱՅՈՒՆ ԵՎ ՋԵՐՄԱԿԱՅՈՒՆ ԹԱՂԱՆԹԱԳՈՅԱՑՈՒՑԻՉՆԵՐԻ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ՝ ՄԱՏԵՆԱԴԱՐԱՆԻ ՀՆԱՏԻՊ ԳՐՔԵՐԻ ԿԱՇՎԵ ԿԱԶՄԵՐԻ
ԾԱԾԿՈՒՅԹՆԵՐԻ ՀԱԿԱՀՆԱՑՄԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲԱՐԵԼԱՎՄԱՆ
ՆՊԱՏԱԿՈՎ**

Գ.Ա. Էլիագյան, Ս.Մ. Մարգարյան

Մատենադարանի վերականգնման բաժնում շարունակվում են գիտական ուսումնասիրությունները հնագույն կաշվե կազմերի ծածկույթների համար օգտագործվող թաղանթագոյացուցիչների ջրակայունության հատկությունների ուղղությամբ: Այժմ վերականգնողների առջև խնդիր է դրված գտնել նաև հակահնացուցիչներ, որոնք կարող են պաշտպանել պոլիմերային թաղանթները հնացումից դրանց շահագործման և երկարատև պահպանման ընթացքում, ինչը կապահովի պոլիմերային ծածկույթների հաստատուն ֆիզիկական, քիմիական և մեխանիկական հատկությունները:

Ի տարբերություն ջերմային հնացմանը, որը տեղի է ունենում իրի զանգվածում (կազմերում), լուսահնացումը սկսվում է մակերեսից: Հնացման պրոցեսի վրա ավելի ակտիվ ազդում են լույսի մանուշակագույն և ուլտրամանուշակագույն սպեկտրերի տիրույթները: Պոլիմերի հնացումը, լույսի ազդեցության ներքո, համարվում է ֆոտոքիմիական գործընթաց, ինչի արդյունքում պոլիմերի մոլեկուլը, կլանելով լույսի համապատասխան ալիքի երկարության էներգիայի քվանտը, հայտնվում է անկայուն գրգռված վիճակում: Արդյունքում պոլիմերի մակրոմոլեկուլը տալիս է իր էներգիան, որը վերածվում է քիմիականի և ծախսվում օքսիդացման ռեակցիայի և դեստրուկցիայի վրա:

Ուլտրամանուշակագույն լույսի արդյունավետ ապասկտիվարաներ են 2-օքսիբենզոֆենոնները, ալիֆատիկ և արոմատիկ ամինները և այլն: Հակահնացուցիչ լուծելիությունը թաղանթագոյացուցիչում կարևոր գործոն է կազմերը պոլիմերային ծածկույթի ուլտրամանուշակագույն լույսի ազդեցությունից պաշտպանելու համար: Երբեմն պոլիմերային ծածկույթի բաղադրակազմում ավելացնում են լուսաֆիլտրող նյութ: Այդ նպատակով օգտագործվել են տարբեր հակահնացուցիչներ՝ սիլիկոններ, երկէթանոլամին և այլն:

Հայտնի է, որ լույսի, ջերմության, մեխանիկական ազդեցության և թթվածնի առկայության դեպքում պոլիմերային նյութերի հնացումը զգալի արագանում է: Ուսումնասիրվել են թաղանթագոյացուցիչի հակահնացման հատկությունը բարձրացնող նյութի տարբեր քանակի ավելացման արդյունքում ստացված և ջերմային ու լուսային ազդեցության ենթարկված թաղանթների ֆիզիկաքիմիական և ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունները:

Առանցքային բառեր. հնացում, հակահնացուցիչներ, պոլիմերային ծածկույթ, լուսաֆիլտրող նյութ, կաշվե կազմ, սպեկտրալ վերլուծություն, դեստրուկցիա, օքսիդացում:

STUDY OF LIGHT-RESISTANT AND HEAT-RESISTANT FILM FORMERS TO IMPROVE THE ANTI-AGING PROPERTIES OF LEATHER COVERS OF ANCIENT BOOKS OF THE MATENADARAN

G.A. Eliazyan, S.M. Markaryan

In the Matenadaran restoration department, scientific work continues on the study of the waterproof properties of film formers used as coatings for leather bindings. Nowadays, restorers also have the task of finding antioxidants that can protect polymer films from aging during their operation and long-term storage, which will also ensure the constancy of the physical, chemical and mechanical properties of medieval leather with polymer coatings.

In contrast to heat aging occurring in a mass of products(bookbindings), light aging starts with the surface. The rays of the violet and ultraviolet parts of the spectrum act most actively on the aging process. The aging of polymers in the light is a photochemical process when a polymer molecule, absorbing an energy quantum of the corresponding wavelength of light, goes into an unstable state of excitation. As a result, the polymer molecule gives off energy, turning into a chemical, and is spent on oxidation and destruction reactions.

Effective ultraviolet light deactivators are 2-hydroxybenzophenols, aliphatic and aromatic amines and others. A very determining condition for protecting the polymer coating of bindings from exposure is the solubility of the antioxidant in the film former. Sometimes light-filtering substances are introduced into the composition of the polymer coating compositions. For this purpose, we used different antioxidants: silicones, diethanolamine, etc.

It is known that the aging of polymeric materials is significantly accelerated by the action of light, heat, mechanical stress, and in the presence of oxygen. The membrane's physico-chemical and physico-mechanical features were screened when added different levels of a substance that improves the membrane former's anti-aging property as well as the exposure to heat and light.

Keywords: aging, anti-aging, polymeric coatings, light-filtering substances, leather bindings, spectral analysis, destruction, oxidation.