

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ КОЖИ С РАЗНЫМИ
ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЯМИ В СОСТАВЕ ПОКРЫВНОЙ КРАСКИ
НА ПРИМЕРЕ КОЖАНЫХ ПЕРЕПЛЕТОВ ДРЕВНИХ КНИГ
МАТЕНАДАРАНА**

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

¹Институт древних рукописей (Матенадаран)

²Национальный аграрный университет Армении

В отделе реставрации Матенадарана продолжают научные исследования по изучению новых восстановительных процессов по консервации древней кожи с целью придания ей прежнего внешнего вида, защиты от влаги, механического и химического воздействий, а также улучшения ее эксплуатационных свойств. С учетом того, что кожа с покрытием более долговечна и механические загрязнения легко удаляются с ее поверхности, то среди всего цикла отделочных процессов покрывное крашение имеет весьма важное значение. Покрытия кожи должны удовлетворять определенным требованиям по их эксплуатации.

Грамотный подбор отделочных материалов в сочетании с предварительной подготовкой кожи к покрывному крашению определяет успешную обработку кожи и ее долговечность. Покрывные краски для отделки кожи состоят из следующих компонентов: пленкообразователей, являющихся основой покрывной пленки, пигментов (в виде пигментного концентрата или паст), придающих пленке цвет, пластификаторов и растворителей, а также ряда вспомогательных веществ.

Известно, что в древности готовую кожу не отделывали покрывной краской, однако современное кожеделие имеет большую базу и богатейший опыт с широким спектром покрывных красок с различными свойствами, обеспечивающими проведение отделки с помощью современных технологий.

В настоящей работе отделка образцов древней кожи осуществлялась методом покрывного крашения. В состав покрывной краски вводили различные пленкообразователи, которые значительно улучшают ее эксплуатационные свойства. Изучены главные показатели покрытий и дана оценка их воздействия на древнюю кожу.

Под эксплуатационными свойствами покрытия подразумеваются усталостная прочность при многократных циклических деформациях в условиях светопогоды, устойчивость к трению, адгезия и т.д.

Ключевые слова: покрывное крашение, грунтование, закрепление кожи, пленкообразователи, восковая эмульсия, пигментный концентрат.

Введение. Исследование средневековых кожаных переплетов на примере коллекции рукописей Института древних рукописей им. М. Маштоца (Матенадаран, Армения) выявило ряд неточностей в консервационных работах, проведенных прежними реставраторами, что явилось причиной кодикологических нарушений и, соответственно, утраты сведений об их бытовании и исторической идентичности.

Образцы кожаных переплетов, нуждающихся в реставрации, обычно бывают чрезвычайно ломкие и деформированные, поэтому для проведения любых испытаний требуется их предварительная подготовка, включающая все процессы кожевенной обработки, начиная с отмоки до барабанной отделки. Из процесса обработки в данном случае исключаются зольение, обеззолка и смягчение. Для окончательной отделки, т.е. покрывного крашения древней кожи рукописей, после подготовительной стадии образцы с лицевой стороны подвергаются подшлифовке, после чего последовательно проводятся все стадии: от грунтования до закрепления.

Проведенные ранее исследования показали, что некоторые новые пленкообразователи, такие как биндеры и гидрофобный силоксан марки “Дали”, по своим физико-механическим и гидрофобизирующим свойствам превосходят известные полиакрилатные пленки (пленкообразователи, акриловые эмульсии марок М-А и М-1, МБМ-3, МБМ-3с, МБМ-20 и др.). При этом новые пленки имеют показатели, значительно превышающие прежние по светостойкости, эластичности, нелипкости, прочности и т.д. [1].

В покрывном крашении использование пленкообразователей биндер 1 и 2 улучшает свойства покрытий (в соответствии с современными требованиями для кожи и кожаных переплетов), а именно - мягкость, эластичность, внешний вид.

Постановка задачи и методы исследования. Целью исследования является улучшение эксплуатационных свойств покрытий кожаных переплетов методом их отделки, т.е. покрывным крашением, с использованием новых пленкообразователей и вспомогательных материалов с различными эксплуатационными свойствами.

Для исследований на образцах средневековой кожи на стеклянных подложках были отлиты 20% -ные водные эмульсии полиэтилакрилата (ПЭА) и полибутилакрилата (ПБА) и проведено испытание полученных пленок. Опыт показал, что использование акриловой эмульсии ПЭА биндер-1 дает прозрачную нелипкую и эластичную пленку, а использование эмульсии ПБА биндер 2 - пленку, которая при снятии с подложки сворачивается, хотя она также эластичная и нелипкая, но не столь прозрачная [2].

Исследование инфракрасных спектров обоих биндеров выявило соответствие спектра биндера 1 со спектром пленки ПЭА, а также соответствие спектра биндера 2 со спектром пленки ПБА.

Спектроскопические исследования биндеров 1 и 2, проведенные на спектрометре FTIR фирмы “Brucker” ($4000 \dots 600 \text{ см}^{-1}$), выявили поглощения в области 1726 см^{-1} для карбонильной группы $>\text{C}=\text{O}$ эфирной связи и в области 1156 см^{-1} эфирной группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ биндера 1 и, соответственно, в области 1720 см^{-1} карбонильной группы эфирной связи и 1161 см^{-1} эфирной группы биндера 2 (рис. 1, 2).

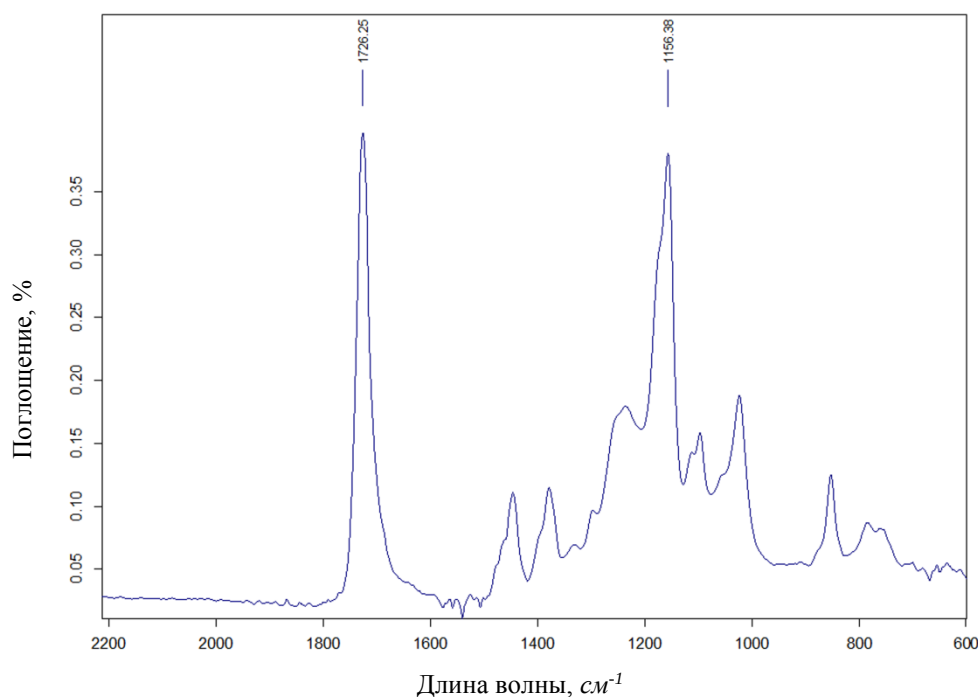


Рис. 1. Инфракрасный спектр ПЭА пленки

Как видно из рисунков, при удлинении углеводородной цепи эфирной группы $-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ на группу $-\text{C}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$ полоса поглощения группы $>\text{C}=\text{O}$ у ПБА сдвигается в сторону уменьшения на 6 единиц, а полоса $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ группы увеличивается на 5 единиц. Указанные смещения вызваны индукционным эффектом бутильного радикала ПБА.

Используемые полиакрилаты (биндер 1 и 2) в кожевенной промышленности получают методом эмульсионной полимеризации с применением иницирующих систем.

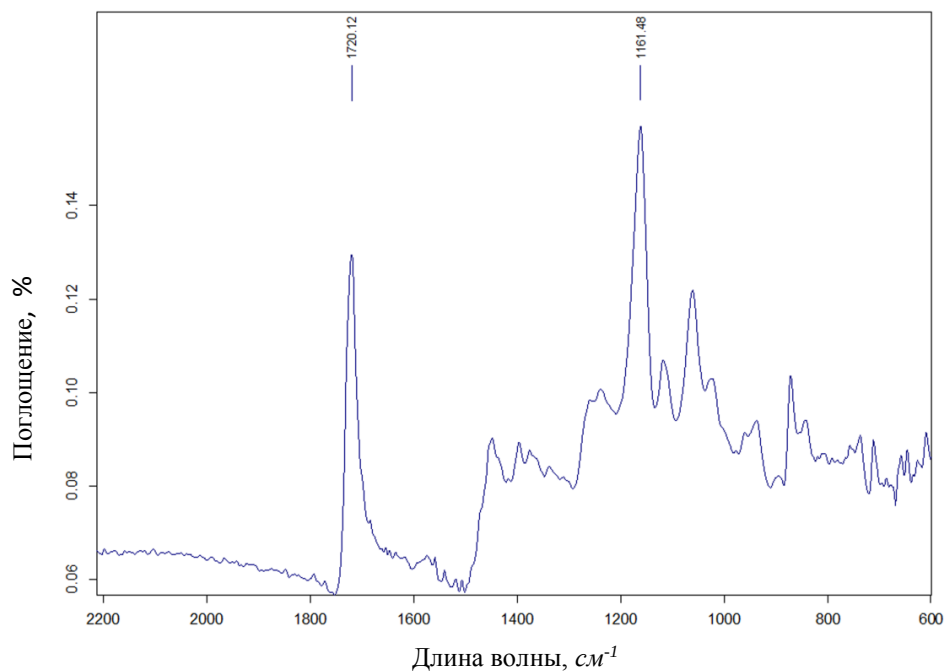


Рис. 2. Инфракрасный спектр ПБА пленки

В табл. 1 приведены показатели некоторых свойств дисперсий полиакрилатов и полученных пленок в зависимости от способа этерификации акриловой кислоты.

Таблица 1

Характеристика дисперсий полиакрилатов и полученных из них пленок

Показатель	Дисперсия	
	полиэтилакрилата	полибутилакрилата
рН	5,0	5,2
Кислотное число	7,5	3,4
Вязкость относительная	11,6	11,4
Липкость пленки	Нелипкая	Липкая
Мягкость	Мягкая	После сушки на
Влагоемкость 24-часовая, %	26	стеклянной подложке при снятии пленка сворачивается
Предел прочности при растяжении, МПа	0,67	
Удлинение при разрыве, %	1600	

Свойства полиакрилатов как пленкообразователей варьируются в зависимости от радикала R в мономере, присутствия в полимере свободных незатерифицированных карбоксильных групп и свободной акриловой кислоты.

Отделка кожаных переплетов осуществлялась последовательно соответствующими составами, согласно утвержденным нормам [3]:

1. Грунтование	в.ч.
*Водная дисперсия полимера (20%)	40
Пенетратор	60
2. Покрывное крашение	в.ч.
Пигментный концентрат (40%)	
Темно-коричневый цвет	16,6
*Водная дисперсия полимера (20%)	66,0
Восковая эмульсия (20%)	5, 0
Вода до плотности $d = 1,05 \text{ г/см}^3$	
3. Закрепитель	в.ч.
Нитролак НЦ -575	25
Бутилацетат	37,5
Этиловый спирт (96%)	37,5

*Водная дисперсия полимеров - полиэтилакрилатная или полибутилакрилатная дисперсии.

Образцы кожи обрабатывали с помощью щетки, причем грунтование и закрепление проводились по одному слою, а покрывное крашение - дважды. После каждой стадии образцы помещались в сушильный шкаф при температуре 40°C в течение 5...7 мин.

Покрывное крашение осуществляли на следующих образцах:

- переплет рукописи 1743 г;
- переплет рукописи 1750 г;
- переплет старопечатной книги 1820 г.

Данные испытаний предварительно обработанных образцов, проведенных на приборах ИПК-1, ИПК -2М и РМ-3 [4], приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что все показатели покрытий дают положительный результат, особенно на коже образца 2. Данные таблицы также указывают на преимущество физико-механических показателей при использовании в качестве пленкообразователя ПЭА.

Таблица 2

Характеристика физико-механических свойств покрытий на коже

Показатель	Испытуемые образцы кожи		
	1	2	3
Устойчивость покрытия к многократному изгибу, тыс.	>20/20	30/20	>20/15
Устойчивость к истиранию на мокрой коже, число оборотов диска	280/200	300/200	260/180
Устойчивость к действию органических растворителей, %	70/60	80/60	70/50
Адгезия покрытия, Н/м: к сухой коже – к мокрой коже-	400/300 170/150	500/350 200/170	350/300 150/120

В числителе - данные покрытия с ПЭА в качестве пленкообразователя, а в знаменателе - ПБА.

Закключение. Проведенное исследование показало, что использование в качестве пленкообразователя полиэтилакрилата в покрывной краске значительно улучшает физико-механические свойства средневековой кожи.

Литература

1. Элизян Г.А., Маркарян С.М. Исследование светостойких и термостойких пленкообразователей с целью улучшения противостарительных свойств покрытий кожаных переплетов древних книг Матенадарана // Вестник НПУА: Metallurgy, materials science, non-ferrous metallurgy. - 2020. - N1. - С. 62-68.
2. Элизян Г.А., Маркарян С.М. Исследование гидрофобной обработки кожи средневековых книжных переплетов методом окончательной отделки пленкообразующими износостойкими материалами // Вестник НПУА: Metallurgy, materials science, non-ferrous metallurgy. - 2018. - N2. - С. 78-84.
3. Отраслевые нормы расхода химических материалов для покрывного крашения кож хромового дубления для верха обуви. - М.: ЦНИИТЭИ Легпром, 1987.

4. **Головтеева А.А., Куциди Д.А., Санкин Л.Б.** Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха / Под редакцией **И.П. Страхова.**- М.: Изд. Легкая и пищевая промышленность, 1982.- 312 с.

*Поступила в редакцию 14.03.2022.
Принята к опубликованию 04.07.2022.*

**ԾԱԾԿՈՒԹԱՅԻՆ ՆԵՐԿԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ ՏԱՐԲԵՐ
ԹԱՂԱՆԹԱԳՈՅԱՑՈՒՑԻՉ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՄԲ ԿԱՇՎԻ ԾԱԾԿՈՒՅԹԻ
ՀԵՏԱՋՈՏՈՒՄԸ՝ ՄԱՏԵՆԱԴԱՐԱՆԻ ՀԻՆ ԳՐՔԵՐԻ ԿԱՇՎԵ ԿԱԶՄԵՐԻ
ՇԱՀԱԳՈՐԾՄԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲԱՐԵԼԱՎՄԱՆ ՆՊԱՏԱԿՈՎ**

Գ.Ա. Էլիագյան, Ս.Մ. Մարգարյան, Ա.Կ. Խորոզյան

Մատենադարանի վերականգնման բաժնում շարունակվում են գիտական հետազոտությունները՝ հնագույն կաշվե կազմերի ամրակայման, արտաքին տեսքի, խոնավությունից՝ մեխանիկական և քիմիական ազդեցություններից պաշտպանման, ինչպես նաև շահագործման հատկությունների բարելավման նպատակով: Ծածկույթով կաշիները քիչ են աղտոտվում, հեշտությամբ ենթարկվում են մեխանիկական մաքրման: Ծածկույթը պետք է բավարարի համալիր հատկությունները՝ համապատասխանելով պահանջվող շահագործման արդի պայմաններին:

Վերը նշված պայմանները հնարավոր է բավարարել միայն վերջնամշակման նյութերի ճշգրիտ ընտրության և համատեղման դեպքում՝ կաշվե ծածկույթային ներկմանը նախորդող գործընթացների նախապատրաստմամբ: Կաշվի վերջնամշակման համար ծածկույթային ներկերը կազմված են հետևյալ բաղադրիչներից. ծածկույթի թաղանթի հիմք հանդիսացող թաղանթագոյացուցիչներ, գունանյութեր (գունանյութային խտանյութ կամ մածուկ), պլաստիֆիկատորներ և լուծիչներ, ինչպես նաև մի շարք օժանդակ նյութեր:

Հայտնի է, որ միջնադարում կաշիները վերջնամշակման ծածկույթային ներկով չէին պատում՝ նմանատիպ նյութերի բացակայության պատճառով:

Ժամանակակից կաշվեգործությունը հիմնված է խոր գիտական ուսումնասիրությունների վրա, ինչը հնարավորություն է տալիս՝ ծածկույթային մշակումը կատարելու առավել ճշգրիտ և նպատակային: Միջնադարյան կաշիների վերջնամշակումը ներկայացվող աշխատանքում իրականացվել է ծածկույթային ներկման մեթոդով՝ օգտագործելով տարբեր թաղանթագոյացուցիչներ, որոնք դրական ազդեցություն են ունեցել ծածկույթների շահագործական հատկությունների վրա:

Ենթադրվում է, որ ծածկույթների շահագործական հատկությունները, բազմացիկլ դեֆորմացիաների դեպքում, լուսային եղանակի պայմաններում, ամրության հոգնածությունը, շփման կայունությունը, ադիեզիան են և այլն:

Ուսումնասիրվել են կաշվե ծածկույթի կարևոր ցուցիչները, և տրվել է կաշվի վրա ծածկույթների հատկությունների գնահատականը:

Առանցքային բառեր. ծածկույթային ներկում, կաշվի գրունտավորում և ամրացում, թաղանթագոյացուցիչներ, մոմային էմուլսիա, գունանյութային խտանյութ:

RESEARCH IN USING DIFFERENT PAINTS USED IN CREATING A COATING MEMBRANE TO IMPROVE THE EXPLOITING PROPERTIES OF OLD BOOK LEATHER COVERINGS IN THE MATENADARAN

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

In the restoration department of the Matenadaran, scientific researches are being carried out to strengthen the ancient leather covers to save their appearance, to protect them from moisture, mechanical and chemical influences, as well as to improve their exploitation properties. Covering leathers are less contaminated and easier to clean mechanically, so the painted cover is very important. The cover should meet certain requirements set to its maintenance. The above - mentioned conditions can be met only in case of accurate selection and combinations of final processing materials by proper preparing the processes prior to leather covering dyeing. The coating dyes that are used in the final leather processing consist of the following components, coatings that form the basis of the coating membrane, pigments (pigment concentrate or paste), plasticizers, solvents, as well as a number of excipients.

It is known that the ancient medieval leathers were not coated with finishing paint due to the lack of such materials. Modern leatherwork is based on in-depth scientific research, which allows coating processing to be more accurate and targeted.

The final processing of medieval leathers in the present work is carried out by the method of coating dyeing, using different coatings, which have a positive effect on the exploiting properties of the coating.

Exploiting properties of the coating means cover weakening due to multi-cycle deformations, light, weather effects, contact stability, adhesion, etc. In our research we studied and assessed the important properties of leather coverings.

Keywords: coating pigment, leather coat pre-processing and strengthening, membrane coating creator, wax emulsion, pigment concentrate.