

УДК 547(069.44)

*В. М. Котов, С. П. Круковский, М. Ю. Попович, А. М. Сахаров, А. А. Ярош, В. Н. Ярош***НОВЫЕ ФТОРКРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ
ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ РАЗРУШЕНИЯ ПРОИЗВЕДЕНИЙ ИСКУССТВА
ИЗ СОБРАНИЯ МУЗЕЯ-ЗАПОВЕДНИКА «КОЛОМЕНСКОЕ»**

Все виды разрушения природных (известняк, песчаник, дерево) и искусственных строительных материалов (кирпич, штукатурка, декоративно-защитные покрытия) связаны с наличием и миграцией влаги в конструкциях зданий и памятников культуры. Источники и причины увлажнения могут быть различны: атмосферные осадки (прямое попадание воды на поверхность), подсос грунтовых и талых вод или дождевой воды цокольной частью памятника, а также образование конденсата на поверхностях внутренних конструкций.

Одной из причин разрушения архитектурных памятников является существование переменных температурно-влажностных условий окружающей среды. В средней полосе России наблюдаются достаточно резкие колебания температуры и влажности воздуха. Одним из главных действующих агентов является вода. Поэтому важно знать влияние влаги при различных условиях на механические и физико-химические свойства материалов памятников архитектуры.

Под действием конденсационной влаги в приповерхностном слое за счет последовательного замораживания и оттаивания возникают внутренние напряжения, происходит нарушение связи между отдельными частицами строительного материала, сопровождающееся появлением трещин и дальнейшим его разрушением. Водопоглощение материала зависит от пористости и гигроскопичности его составных частей. Немалое значение имеет также состояние поверхности: гидрофильность (смачиваемость), наличие загрязнений и степень деструкции поверхностного слоя¹.

Существующие методы и средства защиты памятников культуры либо недостаточно эффективны, либо существенно изменяют их облик. Поэтому работа по изысканию новых средств защиты и применение их на объектах культурного наследия является весьма актуальной задачей.

Созданные нами новые отечественные высокоэффективные фторкремнийорганические препараты для гидро- и олеофобной защиты ряда архитектурных памятников культуры² были успешно применены сотрудниками ГОСНИИ Реставрации и Централных

¹ Круковский С. П., Ярош А. А., Завин Б. Г., Котов В. М., Пряхина Т. А., Сизов Б. Т., Антонова Е. И. Применение фторкремнийорганического препарата «Фторсам-39» для защиты и консервации монументальных произведений искусства // Доклад на Международной научно-методической конференции «Исследования в реставрации» Москва, ГОСНИИР, 04 – 06.12.2001г.

² Ярош А. А., Круковский С. П., Котов В. М., Пряхина Т. А., Ярош В. Н., Завин Б. Г. Гидро- и олеофобное средство для защиты строительных материалов от вредного воздействия окружающей среды. Патент РФ № 2149151 от 20.05.2000 г. // Бюллетень изобретений. 2000. № 14; Ярош А. А., Круковский С. П., Котов В. М., Пряхина Т. А., Ярош В. Н., Завин Б. Г. Фторкремнийорганические соединения в качестве гидро- и олеофобных средств для защиты строительных материалов от вредного воздействия окружающей среды. Патент РФ № 2151151 от 20.06.2000 г. // Бюллетень изобретений. 2000. № 14.

научно-реставрационных проектных мастерских (г. Москва). Было установлено, что после обработки этим препаратом изделий из мрамора, известняка, кирпича и цемента паропроницаемость камня практически не меняется, но резко снижается обрастание камня водорослями и мхом³.

Среди перспективных средств защиты различных природных и искусственных материалов хорошо зарекомендовал себя отечественный препарат «Фторсам-39»⁴, изготавливаемый на основе фторкремнийорганических соединений⁵. Он обладает очень важными оптическими и гигиеническими свойствами⁶: не изменяет внешнего вида материала и позволяет «дышать» объекту, что благоприятно сказывается на физико-механических характеристиках изделий⁷.

Памятники деревянного зодчества, хранящиеся и экспонирующиеся под открытым небом, в том числе в условиях повышенной влажности, чаще всего подвержены изменению объема древесины под действием атмосферной влажности и биоразрушений. Деревянная доска реагирует на изменения влажности воздуха увеличением или уменьшением размера. Следовательно, она находится в состоянии постоянного, хотя и незаметного, изменения объема, которое в направлении, перпендикулярном к годичным кольцам, может достигнуть 4 %. В условиях континентального климата влажность атмосферы сильно колеблется. Относительная влажность около 60 %, которая считается нормальной, сильно понижается в сухое летнее и зимнее время года. В сильные морозы, когда влага, находящаяся в воздухе, вымерзает, а воздух внутри отапливаемых помещений становится сухим, содержание влаги в клеточной ткани древесины падает до 7 – 10 %, против 15 – 17 % относительной влажности древесины в холодный осенний период.

Такой перепад величины влажности древесины вредно влияет на все предметы из дерева. Древесина хвойных пород – лиственницы, сосны и ели, содержащая смолу, меньше реагирует на изменения влажности, нежели древесина лиственных пород. Мягкая древесина лиственных пород – липы, тополя, ольхи, каштана и других – подвергается воздействию изменений атмосферной влажности в значительно большей степени, изменение их объема сильнее, и опасность растрескивания больше. Старая, хорошо высушенная древесина не подвергается изменениям под влиянием атмосферной влажности так легко, как свежая древесина, которая содержит до 50 % влаги.

Одним из наиболее опасных факторов деструкции объектов из древесины является биоразрушение под воздействием разных видов плесени и других сапрофитных грибов. Наиболее известным является домовый гриб (*Merulius lacrymans*), который питается цел-

³ Заключительный научно-технический отчет о выполнении работ по договору с Московским комитетом по науке и технологии № 9-к/6-182 от 09.09.1996 г. М., 1997.

⁴ Yarosh A. A., Krukovsky S. P., Sakcharov A. M., Zavin B. G., Kotov V. M., Pryakhina T. A., Yarosh V. N. Compositions for Protection of Artworks against adverse environmental impact and «Graffiti» // International Conference «Art et Chimie. Les Polymers». Paris, October 2003. Paris, 2003. P.115-117.

⁵ Krukovsky S. P., Yarosh A. A., Glazkov A. A., Batizat D. V., Redina T. N. New fluorine-containing oligomers and polymers // Journal of Fluorine Chemistry. 1999. Vol. 96. № 1. P. 31-33.

⁶ Ярош А. А., Круковский С. П., Завин Б. Г., Котов В. М., Пряхина Т. А., Ярош В. Н. Фторкремнийорганические препараты для защиты произведений искусства от вредного воздействия окружающей среды // 10 Всероссийская конференция «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение», Москва, 26 – 30 мая 2005 г. Тезисы докладов конференции, раздел 3. М., 2005. С. 23.

⁷ Yarosh A. A., Krukovsky S. P., Pryakhina T. A., Kotov V. M., Zavin B. G., Sakcharov A. M. Synthesis of water- and oil-repellent organofluorosilicon compounds // Mendeleev Communications. 2006. Vol. 16. Is. 3. P. 190-192

люлозой и лигнином, разлагая их на более простые вещества. Грибы пронизывают древесину тонкими волокнами (*mycelium*), проникая глубоко внутрь, и ускоряют деструкцию древесины, выделяя энзимы. Под действием энзимов, в частности энзима целлюлаза, целлюлоза сначала гидролизуеться до глюкозы, а затем разлагается на простые соединения. Плесени могут расти только при определенных условиях: во влажной среде и при соответствующей температуре. Их росту лучше всего благоприятствует относительная влажность воздуха порядка 80 – 95 % и температура 18 – 35° С. Они размножаются спорами, которые разлетаются из спорангиев, находящихся на поверхности древесины. Эти споры разносятся воздухом и могут поражать соседние, здоровые участки объектов из дерева. Зараженная древесина пахнет гниением, она красноватого цвета, чрезвычайно легка и по сравнению со здоровой древесиной ее прочность существенно снижена. Все виды грибов, являющихся вредителями древесины, развиваются при влажности выше 20 %.

Для защиты объектов деревянного зодчества и деревянной пластики от разрушения в музейно-реставрационной практике традиционно используют гидрофобизирующие составы на основе восков, растительных масел и алкидных смол. Все эти материалы создают на поверхности древесины защитную пленку, которая изменяет внешний вид древесины, нарушает естественный воздухо- и влагообмен. Со временем эти покрытия подвержены старению и деструкции с изменением цвета.

Для защиты дерева опробованы растворы препарата «Фторсам-39» в органических растворителях и экологически безопасные водные эмульсии, которые были нанесены на образцы древесины различных пород, чаще всего встречающиеся в объектах культурного наследия. Задача работы заключалась в создании наиболее эффективных методик обработки образцов древесины. При гидрофобизации поверхности деревянных образцов наблюдалось отсутствие или минимальное изменение их цвета и фактуры. Следует отметить, что воздухопроницаемость обработанных объектов из дерева практически не менялась.

Объекты, выбранные для гидрофобизации фторкремнийорганическим препаратом «Фторсам-39», были изготовлены из хвойных и лиственных пород древесины (сосна, ель, дуб) и имеют возраст около 150 лет. Среди них были:

1. Наличники, декорированные резьбой и фигурными элементами и полихромной росписью. Архангельская губерния, вторая половина XIX в., ель.
2. Элементы декора деревянного зодчества. XIX в., сосна.
3. Стол обеденный. XIX в., дуб.

Образцы деревянного зодчества были просушены в условиях реставрационной мастерской МГОМЗ «Коломенское» при среднесуточной температуре 18 – 20° С, относительной влажности 55 – 60 % и очищены с поверхности от загрязнений с помощью очистительного состава на основе неионогенного ПАВ «КАНОЛ». Непосредственно перед пропиткой фиксировалась смачиваемость поверхности на всех испытуемых объектах.

Нанесение защитного покрытия осуществлялось в два этапа. Первый этап включал обработку поверхности древесины водными растворами солей, второй этап – обработку 5%-ным раствором «Фторсама» в этилацетате. Предполагалось, что катионы и анионы, входящие в составы солей, могут активизировать поверхность различных клеточных структур древесины и усилить гидрофобный эффект.

Через две недели после обработки древесины водными растворами солей был проведен второй этап обработки. Образцы древесины обрабатывали 5%-ным раствором «Фтор-

сама» в этилацетате способом многократной пропитки кистью в разных направлениях без просушки. Расход рабочего раствора составлял 0,2 – 0,4 мл/см² поверхности. Образцы из ели и сосны отличались большей впитываемостью (0,4 мл/см²), чем образец из дуба.

Образцы были обработаны с поверхности кистью 10%-ным водным раствором алюмокалиевых квасцов – $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Расход раствора составлял 0,05 – 0,07 мл/см² поверхности образца. На обработанную поверхность образца наносили капли дистиллированной воды и фиксировали время появления на нем мокрого пятна.

Оценку впитывания воды проводили периодически: через 1, 3, 10, 30, 50, 60 и 68 суток.

В таблице 1 приведены величины краевых углов смачивания водой образцов дерева, предварительно обработанных различными солями.

Работа по гидрофобизации и консервации музейных объектов была осуществлена после экспериментов по гидрофобизации модельных образцов из различных пород дерева в лабораторных условиях. При работе с музейными объектами применялась та же двухстадийная методика обработки древесины: вначале действие водным раствором соли с просушкой, затем – гидрофобизация растворами «Фторсама» в этилацетате. Наилучший эффект гидрофобизации был достигнут на изделиях из сосны и ели с предварительной 2-х и 3-х кратной пропиткой поверхности древесины 10 % водным раствором алюмокалиевых квасцов.

После высушивания музейных объектов их обрабатывали растворами «Фторсама» в этилацетате. Эффект гидрофобизации поверхности деревянных фрагментов наблюдался уже в первые сутки, но с течением времени он усиливался и примерно через 30 дней

Таблица 1

Краевые углы смачивания водой образцов дерева, пропитанных различными солями

Материал	№	$\Theta, ^\circ$	Материал	№	$\Theta, ^\circ$	Материал	№	$\Theta, ^\circ$	Соли
Сосна	1	116	Лиственница	1	121	Липа	1	121	Алюмокалиевые квасцы
	2	90		2	67		2	118	Сульфат натрия
	3	123		3	123		3	120	Фторид натрия
	4	131		4	121		4	132	Гипс
	5	121		5	Расплывается		5	102	Без соли
Красное дерево	1	88	Осина	1	108	Дуб	1	117	Алюмокалиевые квасцы
	2	129		2	114		2	105	Сульфат натрия
	3	91		3	131		3	137	Фторид натрия
	4	103		4	139		4	108	Гипс
	5	Расплывается		5	Расплывается		5		Без соли

с момента обработки достигал своего максимума, когда завершалось структурирование состава «Фторсам-39» на поверхности древесины. Визуально отмечено образование некоторого глянца на поверхности древесины, обработанной растворами «Фторсама» в этилацетате, которое можно объяснить экстракцией этилацетатом смол, содержащихся в хвойных породах. Изменения цвета и образования глянца на поверхности «старой» древесины не наблюдалось. Аналогичные результаты были получены и при обработке образцов древесины водоземulsionными композициями на основе препарата «Фторсам-39».

Значительное количество памятников культуры выполнено из различных строительных материалов, таких как известняк, мрамор, гранит и др., состоящих преимущественно из карбонатов кальция. Они с древних времен использовались для создания скульптур и облицовки архитектурных сооружений. На открытом воздухе эти материалы под действием физических и химических агентов постепенно разрушаются. Присутствующие в воздухе реакционноспособные по отношению к карбонатам соединения (оксид серы, диоксид азота, сероводород, диоксид углерода и др.) вызывают разрушение объекта. В результате этих воздействий меняется внешний вид памятников, появляется пористость верхнего слоя, трещины. Поверхность впитывает воду из воздуха, что приводит к разрушению материала⁸.

В 2005 г. была проведена обработка 4%-м раствором «Фторсам-39» в этилацетате закладных белокаменных плит захоронений князя Симеона Полоцкого и князей Илии и Ивана Сулешовых из коллекции МГОМЗ «Коломенское». В результате обработки поверхность камня приобрела стойкий гидрофобный эффект.

В 2006 г. продолжена экспериментальная работа по гидрофобизации белокаменных экспонатов из МГОМЗ «Коломенское», хранящихся в условиях повышенной влажности и нестабильного температурного режима. Для проведения эксперимента из коллекции музея был выбран замковый камень с изображением головы ангела. Авторская покраска камня находилась под несколькими плотными и разновременными слоями поновительской записи. В процессе проведения реставрационных мероприятий с поверхности памятника были удалены поздние поновления. Открывшийся авторский красочный слой оказался с многочисленными утратами и значительно тоньше поновительских слоев красок.

Поверхность камня, а также фрагменты авторской покраски были двукратно обработаны кистью 4%-м раствором препарата «Фторсам-39» в этилацетате. Оценка гидрофобности обработанной поверхности также осуществлялась методом «мокрого пятна»: на обработанную поверхность камня наносили капли дистиллированной воды и фиксировали время появления «мокрого пятна», т.е. момент начала впитывания воды поверхностью камня. При нанесении капли измерялся краевой угол смачивания и проводилась фотофиксация формы капли воды на поверхности. Краевые углы смачивания водой и органическими жидкостями образцов известняка, цемента и мрамора достигали 130° и 90°, соответственно.

В отличие от экспериментов, проводимых при обработке древесины, уже на следующий день после обработки каменных изделий препаратами на основе «Фторсам» был достигнут высокий гидрофобный эффект. Капли воды не впитывались длительное время

⁸ Ярош А. А., Круковский С. П., Безруков М. Г., Котов В. М., Прягина Т. А., Ярош В. Н. Новый метод защиты памятников архитектуры от неблагоприятного воздействия окружающей среды // Белый камень в архитектурных памятниках Московского Кремля XVI – XVII вв. Сборник Российского НИИ культурного и природного наследия им. Д. С. Лихачева. М., 2007. С. 136-137.

(более часа) и не смачивали камень, формы капель не менялись, а после удаления воды (смахивания капли) мокрого пятна на поверхности камня не наблюдалось. Через 14 дней гидрофобный эффект достигал максимального значения. Цвет камня и покраски после обработки не изменились, пленка покрытия на поверхности визуально не просматривалась.

В ходе проведения лабораторных исследований по созданию защитного гидрофобного покрытия на основе препарата «Фторсам-39» с использованием водных и неводных систем были обработаны 8 памятников из дерева и камня из собрания МГОМЗ «Коломенское», в том числе из деструктированной ели начала XIX в. Препарат «Фторсам-39» в виде растворов в этилацетате, других органических растворителях, а также в виде водоземulsionных составов⁹ показывал высокие результаты по гидрофобизации поверхности объектов из камня и дерева. Методика гидрофобизации объектов из дерева, в том числе состаренного, растворами на основе фторкремнийорганического состава «Фторсам-39» может быть рекомендована для консервации и реставрации памятников из древесины (в том числе, старой и деструктированной). Разработанные методики гидрофобизации объектов из камня и дерева и рекомендации по их использованию были переданы сотрудникам МГОМЗ «Коломенское» и реставраторам ФГУП «Владимиро-Суздальский историко-архитектурный и художественный музей-заповедник».

Таким образом, в результате выполненных исследований были разработаны методы нанесения фторкремнийорганических препаратов для защиты объектов исторического наследия от разрушения под воздействием вредных факторов окружающей среды. Указанные препараты не создают на поверхности строительных материалов сплошной гидро- и олеофобной пленки и практически не меняют их паропроницаемость. Водопоглощение строительных материалов после их обработки уменьшается в 13 раз, краевые углы смачивания водой и органическими жидкостями достигают 135° и 90°, соответственно. Предотвращается обрастание каменной поверхности водорослями и плесенью. Деревянные конструкции после обработки фторкремнийорганическими препаратами приобретают пониженное водопоглощение и сохраняют свою фактуру.

P.S. Все каменные и деревянные образцы для проведения исследований были любезно предоставлены сотрудниками МГОМЗ «Коломенское».

⁹ Сахаров А. М., Ярош А. А., Круковский С. П., Смирнова О. У., Ярош В. Н., Котов В. М., Завин Б. Г. Водоземulsionная композиция для защиты строительных материалов и конструкций от вредного воздействия окружающей среды. Патент РФ № 2327674, 27.06.2008 г. // Бюллетень изобретений. 2008. № 18; Сахаров А. М., Ярош А. А., Круковский С. П., Попович М. Ю., Котов В. М., Завин Б. Г. Гидро- и олеофобное средство для защиты строительных материалов и конструкций от вредного воздействия окружающей среды и водоземulsionная композиция на его основе. Патент РФ № 2370476, 20.10.2009 г. // Бюллетень изобретений. 2009. № 29.

Информация о статье

Авторы: Котов Валерий Михайлович – канд. хим. наук, старший научный сотрудник, Россия, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, kotov@ineos.ac.ru; Круковский Станислав Павлович – докт. хим. наук, профессор, главный научный сотрудник, Россия, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, yar@ioc.ac.ru; Попович Марина Юрьевна – младший научный сотрудник, Россия, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, yar@ioc.ac.ru; Сахаров Алексей Михайлович – докт. хим. наук, заведующий лабораторией химии полимеров, Россия, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, yar@ioc.ac.ru; Ярош Александр Абрамович – докт. хим. наук, ведущий научный сотрудник, Россия, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, yar@ioc.ac.ru; Ярош Валерия Николаевна – канд. хим. наук, заведующая сектором научных основ экспертизы объектов культурного наследия, Россия, Российский научно-исследовательский институт культурного и природного наследия им. Д. С. Лихачева, Москва, yaroshvn@mail.ru

Заглавие: Новые фторкремнийорганические препараты для защиты от разрушения произведений искусства из собрания Музея-заповедника «Коломенское».

Абстракт: Статья посвящена новой методике гидрофобизации образцов древесины различных пород, фрагментов русского деревянного зодчества и белокаменных скульптур, опробованной на материалах собрания Музея-заповедника «Коломенское» с применением составов на основе препарата «Фторсам-39». Оптимальные результаты получены при использовании 3 – 5%-ных растворов «Фторсама» в этилацетате и водоземulsionных составов при обработке поверхности изделия кистью в двух направлениях. На камне наибольший гидрофобный эффект достигается через две недели после обработки и сохраняется в течение нескольких лет. На обработанных объектах мох, грибы и водоросли не развиваются. Установлено, что гидрофобный эффект на таких породах древесины, как липа, дуб, сосна, осина, сохраняется в течение всего исследуемого периода.

Ключевые слова: препарат «Фторсам-39», образцы из камня и дерева, краевой угол смачивания, паропроницаемость, гидрофобизация, гидрофобный эффект, реставрация.

Information on article

Authors: Kotov Valery Mikhailovich – Candidate of Science in Chemistry, Senior researcher, Russia, A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, kotov@ineos.ac.ru; Krukovsky Stanislav Pavlovich – Doctor of Science in Chemistry, Professor, Principal researcher, Russia, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, yar@ioc.ac.ru; Popovitch Marina Yurievna – Junior researcher, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, yar@ioc.ac.ru; Sakharov Alexey Mikhailovich – Doctor of Science in Chemistry, Head of the Laboratory of Polymers, Russia, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, as@zelinsky.ru; Yarosh Alexandr Abramovich – Doctor of Science in Chemistry, Leading researcher, Russia, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, yar@ioc.ac.ru; Yarosh Valeriya Nikolaevna – Candidate of Science in Chemistry, Head of the Department of scientific principles

for examination of objects of heritage, Russia, D. S. Likhachev Russian Research Institute for Cultural and Natural Heritage, Moscow, yaroshvn@mail.ru

Title: New Fluoroorganosilicone agents for Protection of Artworks from the Museum Kolomenskoye against adverse environmental impact.

Abstract: A procedure of hydrophobic treatment of different wood and white stone samples with Ftorsam-39 has been developed. Optimal results were achieved upon application of 3 – 5 weight % of Ftorsam-39 solutions in ethylacetate and its water-emulsion compositions in the course of two dimensional surface treatment with a paintbrush. With regard to stone samples the most pronounced hydrophobic effect was achieved in two weeks after treatment and remained unchanged within several years. Moss, fungi, and algae were not observed on top of the treatment objects. Hydrophobic properties of coating were found unaffected over the whole reviewed period for some years after applying Ftorsam-39 onto lime, oak, pine and birch samples.

Key words: fluoroorganosilicone protectants, stone and wood samples, contact angle, vapor permeability, hydrophobization, hydrophobic properties, restoration.