Л. Борджиоли

Применение синтетических смол при реставрации полихромных произведений искусства

Синтетические акриловые и виниловые полимеры начали использовать в сфере производства художественных материалов начиная с момента их появления на рынке. Впрочем, и полусинтетические полимеры, например нитроцелюллоза, также использовались в качестве лака.

Кроме того, такие полимеры, как акриловые, виниловые, фторированные эластомеры, полиолефины – это материалы, которые завоевали расположение профессионалов в области консервации и реставрации произведений искусства благодаря прозрачности, когезионной (структурной) и адгезионной прочности, легкой доступности на рынке и т. д. Перечисленные свойства особенно подходят для изготовления лаков и связующих для красок.

Хотя у синтетических полимеров по сравнению с природными полимерами имеется ряд преимуществ, нужно отметить, что изначально они разработаны, произведены и коммерциализированы для других целей, а не для решения задач, связанных с консервацией и реставрацией произведений искусства. Синтетические материалы для промышленных целей по этой причине часто не соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам для реставрации, и это относится в первую очередь к такой важной характеристике, как фотостабильность полимера. С другой стороны, разработка новых синтетических материалов, подходящих для ограниченного рынка консервации и реставрации, требует больших усилий, поэтому крупные промышленные компании считают небольшой рынок консервации неинтересным.

В дополнение следует отметить, что большое разнообразие культурных ценностей и разные причины их деградации требуют применения реставрационных материалов с определенными свойствами для каждой проблемы, включая среднюю молекулярную массу полимера, когезионные и адгезионные свойства, растворимость в подходящих растворителях. Несмотря на то, что на рынке доступно большое число синтетических полимеров, без дополнительных исследований, которые позволили бы понять их взаимодействие с произведениями искусства, трудно выбрать продукты, обладающие необходимыми физическими характеристиками.

BEVA® 371. В конце 1960-х гг. Густав Бергер начал исследования по разработке неводного термоактивируемого адгезива

Сохранение культурного наследия. Исследования и реставрация = Preservation of Cultural Heritage. Research and Restoration : Мат-лы II Междунар. конф. в рамках V Международного культурного форума, СПб. 1–3 декабря 2016 г. / Сост. Ю. Г. Бобров. СПб. : Институт имени И. Е. Репина, 2018.

для дублирования живописи, названного впоследствии *BEVA*. К этому его побудили критические отзывы и разочарование результатами воздействия ранее широко использовавшегося для дублирования неводного адгезива – воскосмоляного состава (мастики). Эта критика в основном сосредоточивалась на очень нежелательном свойстве воскосмоляных составов: они вызывают необратимое изменение тона живописи, проявляющееся в его потемнении.

Адгезив *BEVA 371* представляет собой смесь на основе этиленвинилацетатного (EBA) сополимера. Впервые этот продукт был представлен в 1970 г. в бюллетене IIC (Международный институт консервации) в качестве нового адгезива для консолидации картин и тканей.

Материал обладает следующими преимуществами:

– бесцветный и стойкий к пожелтению;

– образует прозрачную пленку;

– в зависимости от способа нанесения может использоваться для пористых материалов как с пропиткой, так и без пропитки и в случае необходимости легко удаляется;

– при старении не «сшивается», обладает улучшенной обратимостью;

– обладает превосходной адгезией;

– в зависимости от способа нанесения *BEVA 371* является обратимым или легко удаляемым адгезивом, для этой цели используется нагрев и/или воздействие углеводородными растворителями с достаточным содержанием ароматики.

BEVA 371 относится к термоактивируемым типам адгезивов, при его применении для получения прочной склейки необходимо воздействие давления и температуры. Его можно наносить как с пропиткой, так и без пропитки структуры оригинала. Если продукт *BEVA 371* используется в качестве пропитывающего адгезива, он не изменяет (или минимально изменяет) тон ткани или живописи, в отличие от воскосмоляных составов. Его универсальность позволяет применять различные техники дублирования.

Исключительная эластичность адгезива и его способность к термоактивации при относительно низкой температуре (65ºC) позволяют выполнять дублирование живописи с пастозной фактурой без деформаций, несмотря на то что такие обработки связаны с воздействием температуры и давления.

Продукт *BEVA 371* неоднократно тестировался разными исследователями и был признан как стабильный материал для реставрации; в настоящее время он является одним из самых известных в мире материалов для консервации и реставрации.

Исследования Густава Бергера и других консерваторов были изданы в монографии «Консервация живописи: Исследование и инновации» [1].

Инновационные материалы

Regalrez® 1094. Этот продукт относится к семейству алифатических (углеводородных) гидрогенизированных смол, характеризующихся низкой молекулярной массой (~900 атомных единиц массы). Эти полимеры получают путем совместной полимеризации винилтолуола и альфаметилстирола с одновременным проведением процесса гидрогенизации. В процессе гидрогенизации ненасыщенные

одинарные связи в молекуле полимера, которые ускоряют процесс старения, меняются на насыщенные двойные связи, и таким образом снижается склонность полимера к старению.

Показатель преломления у этих смол довольно высок (1,519), а небольшой молекулярный размер позволяет получать растворы с низкой вязкостью и хорошей выравнивающей способностью. Эти два фактора по своим оптическим и технологическим свойствам делают смолу *Regalrez* подобной природным смолам, в частности даммарной и мастичной.

В результате фундаментального исследования, проведенного профессором Де ла Ри с коллегами, а также исследования, выполненного Марией Камайти в итальянском Национальном научно-исследовательском центре сохранения культурного наследия (CNR-ICVBC), выяснилось, что продукт *Tinuvin 292* показал высокий защитный эффект к УФ-облучению. По этой причине алифатическая смола *Regalrez 1094* с добавкой светостабилизатора *Tinuvin 292* была предложена в качестве продукта для изготовления устойчивого лака, значительно превосходящего лаки на основе природных и некоторых синтетических, например акриловых, смол.

Полимер *Regalrez 1094* состоит из молекул чрезвычайно малого размера, поэтому лак, изготовленный на его основе, обладает очень высокой проникающей способностью, особенно в пористые, сильновпитывающие поверхности. При нанесении лака на такие поверхности, например, на области, поврежденные предыдущими агрессивными операциями по расчистке (в случае выщелачивания красочного слоя), лаки на основе *Regalrez 1094*, как кажется, «исчезают» и, таким образом, не могут непосредственно наноситься на такие поверхности.

В таких случаях мы настоятельно рекомендуем насыщать эти участки смолами, растворенными в органических растворителях с более высоким молекулярным размером. К числу таких смол можно отнести спиртовые растворы *Tylose* или *Klucel*, связующее *PVA Gustav Berger's O.F* или изоляционный лак *Isolating PVA Spray Varnish*, который был специально разработан для работ, связанных с восполнением утрат красочного слоя.

После нанесения такого покрытия требуется другое финишное лаковое покрытие, и по вышеизложенным соображениям очевидно, что смола *Regalrez 1094* является идеальной смолой для покровного лака. На основе смолы *Regalrez 1094* компания *CTS.* производит глянцевый и матовый покровный лаки – *Regal Varnish Gloss* и *Regal Varnish Mat.*

Другой полимер из того же семейства углеводородных смол – *Regalrez 1126* имеет подобную стабильность и может использоваться в качестве адгезива для консолидации дерева; раствор этой смолы в уайт-спирите производится компанией *C.T.S.* под брендом *Rexil*.

Laropal® A81. Этот продукт является альдегидной смолой, растворимой в широком диапазоне растворителей – от углеводородных алифатических растворителей с небольшой добавкой ароматических до эфиров (бутилацетат), ацетона и изопропилового спирта.

Борджиоли Л. Применение синтетических смол при реставрации полихромных произведений искусства //Сохранение культурного наследия. Исследования и реставрация = Preservation of Cultural Heritage. Research and Restoration : Мат-лы II Междунар. конф. в рамках V Международного культурного форума, СПб. 1–3 декабря 2016 г. / Сост. Ю. Г. Бобров. СПб. : Институт имени И. Е. Репина, 2018. С. 40–49

Альдегидные смолы являются более подходящими для приготовления связующего красок, чем углеводородные низкомолекулярные смолы, как *Regalrez® 1094*, поскольку они обладают большей полярностью и поэтому лучше смачивают пигменты.

Эта смола также была объектом исследования Ренэ Де ла Ри, который участвовал в разработке консервационных лаковых красок на основе смолы *Laropal A81*, известных под брендом *Gamblin Conservation Colours*.

Профессор Де ла Ри с коллегами сравнивал поведение образцов различных коммерческих красок для ретуширования; для каждого связующего отбирались краски одинакового пигментного состава, а затем в процессе их старения выполнялся тест на растворимость (*тест Феллера*). В результате испытаний ретушные краски *Gamblin Conservation Colours* были признаны самыми устойчивыми, так как они не подвергались увеличению полярности, что позволяет в дальнейшем в случае необходимости легко удалить ретушные прописки. Такая особенность, когда в течение долгого времени краска растворяется тем же самым растворителем (или растворителем с близкой полярностью), который использовался и при ее нанесении, свидетельствует о том, что связующее краски в процессе старения не «сшивается», а его полярность не увеличивается.

Исследования стабильности материалов

Были протестированы некоторые из упомянутых инновационных продуктов, а именно смолы *Regalrez 1094*, *Regalrez 1126*, *Laropal A81*, а также лак *Regal Varnish Gloss*, изготовленный на основе алифатической смолы *Regalrez 1094* с добавлением пластификатора *(Kraton)* и УФ-стабилизатора *(Tinuvin 292)*; также была определена фотостабильность полимеров путем их облучения искусственным УФ-светом (длина волны λ> 280 нм), который подобен солнечному свету. В частности исследовались химические и физические свойства продуктов, проявляющиеся во время искусственного старения, с целью проверки главным образом их растворимости и изменения цвета в течение долгого времени. Стабильность этих двух параметров фактически является решающим условием для хорошей обратимости материалов, а также для сохранения начальных цветовых характеристик художественных работ.

Исследование продемонстрировало, что эти материалы обладают высокой устойчивостью к УФ-облучению, хорошей обратимостью и цветовой стабильностью.

Другое исследование касалось тестирования этих смол (и других материалов, используемых в консервации камня) в сравнении с известной акриловой смолой *Paraloid B72* (сополимер этилметакрилат/метилакрилат); этот хорошо изученный полимер был использован в качестве сравнительного примера ввиду его широкого использования в области консервации.

Краткое описание исследованных продуктов и составов отображено в *табл. 1*.

Таблица 1

Материалы, отобранные для тестирования

Продукт	Состав	Раство-ритель	Концен-трация (% , весовая)	Применение
Лак *Regal Varnish Gloss*	Алифатическая (углеводородная) смола с пластифи-катором (2% *Kraton*) и УФ-стабилизатором (0,5% *Tinuvin* 292)	Нефтяной раство-ритель 141-166	25	Покровный лак для живописи, содержащий УФ-стабилизатор
Смола *Regalrez 1094*	Алифатическая (углеводородная) смола	Гептан	20	Покровный лак для живописи
Смола *Paraloid B72*	Акриловый сополи-мер полиэтилмета-крилат-метилакри-лат (EMA-MA)	Хлоро-форм $CHCl_3$	10	Универсальное

Изменение массы. Все продукты после УФ-облучения уменьшают свою массу. Уменьшение массы полимеров во время облучения обычно сопровождается реакциями деполимеризации, но и испарение остаточного растворителя, используемого для приготовления раствора полимера, также необходимо учитывать. Одним из эффектов, возникающих при УФ-облучении полимеров, является изменение их растворимости, которое главным образом связано с изменением молекулярной массы полимера.

Тестирование инновационных материалов при искусственном старении до 3000 часов показывает их превосходную растворимость *(см. табл. 3*). Впрочем, растворимость чистой смолы *Regalrez 1094* заметно снижается в течение продолжительного УФ-облучения (после 3000 часов УФ-облучения растворяется только 82% полимера). Эта особенность связана с повышением молекулярной массы полимера. Действительно, при растворении *Regalrez 1094* наблюдается образование геля, то есть часть облученного полимера по сравнению с необлученным остается нерастворимой, что указывает на то, что молекулярная масса облученного полимера увеличивается.

Лак *Regal Varnish Gloss* по сравнению с чистой смолой *Regalrez 1094* более стабилен, потому что только после 5000 часов облучения наблюдается небольшое повышение молекулярной массы продукта.

УФ-стабилизатор, добавленный к алифатической смоле, улучшает фотостабильность состава.

Борджиоли Л. Применение синтетических смол при реставрации полихромных произведений искусства //Сохранение культурного наследия. Исследования и реставрация = Preservation of Cultural Heritage. Research and Restoration : Мат-лы II Междунар. конф. в рамках V Международного культурного форума, СПб. 1–3 декабря 2016 г. / Сост. Ю. Г. Бобров. СПб. : Институт имени И. Е. Репина, 2018. С. 40–49

Таблица 2

Изменение массы полимера после УФ-облучения различной продолжительности

Массовое изменение полимера (%) * после УФ-облучения различной продолжительности						
	238 час.	497 час.	982 час.	1580 час.	2034 час.	3000 час.
Пленка лака *Regal Varnish Gloss*	–4.0	–4,5	–5,5	–4,5	–4,5	–4,0
Пленка смолы *Regalrez 1094*	–2,0	–1,5	n.d.	–7,0	n.d.	–3,0
Пленка смолы *Paraloid B72*	–6,0	–6,5	–9,5	–11,5	–10,5	–6,5

* Изменение массы определялось по формуле: $(m_1-m_0)/m_0 \cdot 100$,
где m_1 и m_0 – масса полимера "после" и "до" облучения соответственно

Смола *Paraloid B72* также остается растворимой до 3000 часов УФ-облучения, однако при этом наблюдается уменьшение молекулярной массы полимера.

Химические изменения (FTIR-спектроскопия и DSC-калориметрия). Инфракрасная Фурье-спектроскопия *(FTIR)* – эффективная и быстрая технология для исследования химических изменений в пленках полимеров.

Для регистрации FTIR-спектра достаточно небольшого образца, извлеченного из пленки исследуемого полимера. Сравнивая *FTIR*-спектры образцов, зарегистрированные до и после УФ-облучения пленок различной продолжительности, можно обнаружить как сам факт реакции окисления, так и удаление маленьких молекул из полимера в результате реакций деполимеризации или разложения.

Сравнивая пленки, полученные из раствора чистой смолы *Regalrez 1094* и лака *Regal Varnish Gloss*, было установлено, что лучшей фотостабильностью обладают пленки лака *Regal Varnish*. Разложение полимера не наблюдается до 3000 часов облучения, а умеренные реакции окисления начинались только после 2250 часов облучения.

Дополнительная информация о химических изменениях полимера в результате искусственного старения (в частности, изменение температуры стеклования полимера) могут быть обнаружены при помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии *(DSC)*; все продукты показывают понижение значений *Tg* (температуры стеклования).

Хроматические изменения (цветовая детерминация). Реакции окисления полимера, вызывающие его пожелтение, влияют на изменение значения цвета его поверхности (главным образом, параметров *a** и *b** в цветовой системе *CIELab*).

Таблица 3

Растворимость полимеров после УФ-облучения различной продолжительности

Фракционная растворимость полимера (%) при различной продолжительности УФ-облучения						
Продукт	238 час.	497 час.	982 час.	1580 час.	2034 час.	3000 час.
Пленка лака *Regal Varnish Gloss*	100	100	100	100	100	100
Пленка смолы *Regalrez 1094*	100	100	Не измерялось	100	Не измерялось	82
Пленка смолы *Paraloid B72*	100	100	100	100	100	100

Исследуемые продукты имеют очень низкие значения изменения цвета (Δ E) – менее 3 единиц, что практически не обнаруживается глазом вследствие низкой пороговой чувствительности человеческого зрения. Эти результаты подтверждают, что в ходе старения полимера реакция окисления или отсутствует, или ее кинетика очень низкая.

Исследования фотостабильности полимеров, связанные с их облучением искусственным УФ-светом (подобным солнечному свету), можно считать хорошим методом для того, чтобы выбрать наиболее подходящие коммерческие продукты, которые будут использоваться для конкретных задач в области консервации. Фактически, контроль различных параметров, например растворимости, молекулярной массы, химического состава, изменения температуры стеклования и цвета, позволяет нам проследить пути деградации полимеров и тем самым уточнить предполагаемую область применения.

Paraloid B72, полимер на основе растворителя, подвергается деполимеризации с частичной потерей консолидирующих и, вероятно, защитных свойств.

По отношению к чистому раствору полимера *(Regalrez 1094)* продукт *Regal Varnish Gloss*, предназначенный в качестве финишного лака для картин, помимо низкомолекулярной алифатической смолы с высоким показателем преломления и растворителя, содержит добавки, которые существенно улучшают фотостабильность; умеренное окисление пленки лака обнаруживается только после очень длительного облучения УФ-светом (2250 часов).

Таким образом, указанные исследования стабильности позволили компании *CTS* гарантировать высокое качество следующим производимым продуктам: глянцевый покровный лак *Regal Varnish Gloss*, матовый покровный лак *Regal Varnish Mat* (этот продукт дополнительно включает устойчивую матирующую добавку – микрокристаллический воск) и ретушный лак *Regal Retouching Varnish*.

Борджиоли Л. Применение синтетических смол при реставрации полихромных произведений искусства //Сохранение культурного наследия. Исследования и реставрация = Preservation of Cultural Heritage. Research and Restoration : Мат-лы II Междунар. конф. в рамках V Международного культурного форума, СПб. 1–3 декабря 2016 г. / Сост. Ю. Г. Бобров. СПб. : Институт имени И. Е. Репина, 2018. С. 40–49

Продукт Balsite. Помимо традиционной шпаклевки для дерева, компания *CTS* под брендом *Balsite* поставляет двухкомпонентную, основанную на эпоксидной смоле доделочную массу с замечательными свойствами: поразительной легковесностью, высокой эластичностью, низкой вязкостью и легкой обратимостью. Эти свойства тесно связаны с особой структурой этого материала, в состав которого входят микросферы.

Приведем некоторые примеры использования *Balsite*, фокусируя внимание на возможности превращения пастообразного материала в жидкость с целью его применения методом инъекций. Это может быть полезным для того, чтобы консолидировать хрупкие экспонаты, поврежденные насекомыми или затронутые микробиологическими атаками. Фактически в некоторых случаях значительная часть древесной структуры бывает разрушена до такой степени, что теряет свою функциональность и требует замены на новый материал. Работая с картинами, имеющими поврежденную деревянную основу, следует учитывать, что перевод живописи на новую деревянную основу – очень трудоемкая и рискованная операция. Древесина новой основы обязательно должна быть естественной сушки и, кроме того, не иметь дефектов, которые впоследствии могли бы привести к повреждению оригинальной живописи. Таким образом, сохранение деградированной оригинальной основы, упрочненной инъекциями *Balsite*, в некоторых случаях может быть лучшим решением.

В исследовании реставраторов К. Чокетти и К. Мунци, которое было представлено в Центральном институте реставрации в Риме, *Balsite* был использован для определенной цели – создания копий артефактов путем отливки продукта в силиконовые формы. Результаты показали способность *Balsite* хорошо компенсировать движение древесины (связанное с периодическим набуханием и усушкой), которое происходит за счет изменений температурно-влажностного режима среды, а также возможность окрашивания поверхности отливки акварелью или цветными лаками после ее легкой протирки наждачной бумагой.

Другим примером может служить работа, выполненная реставратором Микелой Фасче, которая разработала метод применения *Balsite* с использованием вакуумного оборудования – стола низкого давления.

Этот метод подобен процедуре, используемой при нанесении консолидирующего агента в растворе: объект укладывается на стол и накрывается полимерной пленкой (например, полиэстровой). Края пленки при помощи скотчленты герметизируются, затем включается вакуумный прибор. В процессе откачки воздух из пор дерева и ходов насекомых удаляется. После этого исполнитель иглой шприца прокалывает пленку и вводит жидкий *Balsite*. Консолидант за счет разрежения глубоко всасывается в поры и полости древесины. При этом глубина его проникновения зависит от нескольких параметров, в частности, от вязкости консолиданта и уровня вакуума. Результаты подтверждают, что продукт *Balsite* после его разбавления растворителями

1. Инъектирование разбавленного *Balsite* в трещину статуи

может эффективно использоваться для этой цели. Давление вакуума, требуемое для обработки, связано с толщиной объекта: для тонких артефактов превосходные результаты можно получить даже при невысоком вакууме, в то время как для толстых объектов для того, чтобы достигнуть большей глубины проникновения консолиданта, уровень вакуума должен быть достаточно высоким. При этом важно удостовериться, что пленка не будет повреждена.

Для того чтобы убедиться, что *Balsite* пропитал все невидимые области, необходимо нажать на обрабатываемую поверхность, можно это сделать пальцем. Если после этого консолидант начинает выходить из входных отверстий, сделанных насекомыми, можно считать, что пропитка была выполнена успешно.

Другие свойства *Balsite* могут быть проиллюстрированы следующими очень интересными примерами применения.

Шпаклевка трещин скульптурных работ из дерева

Реставрация выполнялась Джильолой Патрици. Объектом реставрации были три предмета XVII и XVIII вв.: полихромная скульптура из массива дерева, выполненная в технике резьбы, декорированная красками и золочениием, а также пара резных позолоченных колонн из Южной Америки, возможно, испанского происхождения. Сильно поврежденная скульптура вначале была консолидирована (и красочный слой, и деревянная основа) 10%-ным раствором смолы *Regalrez 1126*, растворенной в уайт-спирите (25%-ный раствор *Regalrez 1126* поставляется *CTS*). Благодаря прочности

2. Реконструкция недостающей части скульптуры с использованием *Balsite*

Борджиоли Л. Применение синтетических смол при реставрации полихромных произведений искусства //Сохранение культурного наследия. Исследования и реставрация = Preservation of Cultural Heritage. Research and Restoration : Мат-лы II Междунар. конф. в рамках V Международного культурного форума, СПб. 1–3 декабря 2016 г. / Сост. Ю. Г. Бобров. СПб. : Институт имени И. Е. Репина, 2018. С. 40–49

и эластичности *Balsite* использовался для заполнения больших утрат скульптуры, а также для восполнения недостающего материала в одной из двух колонн. Свойства этого продукта позволяют компенсировать напряжения, которые могут возникнуть в объекте и, таким образом, предотвратить образование новых трещин. *Balsite* был применен не только в его чистой (пастообразной) форме, но также и в виде жидкости для заполнения трещин, получаемой путем разбавления пасты 5%-ным этанолом.

Реставрация деревянной скульптурной композиции

Композиция представляет собой сложную барочную скульптуру с херувимом в основании, который, по авторскому замыслу, был обнажен. Владельцы не желали видеть бесстыдные части скульптуры, и за свой «эксгибиционизм» ребенок был «наказан». Голову и конечности удалили, а затем эту часть скульптуры покрыли многочисленными слоями бумаги и краски, в результате чего фигура херувима превратилась в облако. Позднее облако заменили на изготовленную из папье-маше целомудренную копию ангела. При реставрации скульптурной композиции поддельного херувима и все многочисленные тонировки удалили. Недостающие части авторского херувима были реконструированы с использованием глины. Затем с описываемой части скульптурной композиции была снята форма из силиконовой резины, в которую залили *Balsite*.

Balsite позволил передать все тончайшие детали скульптуры. Кроме того, отлитая копия имела низкий вес и легко тонировалась.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Conservation of Paintings: Research and Innovations. London : Archetype Publications, 2000.

Борджиоли Л. Применение синтетических смол при реставрации полихромных произведений искусства //Сохранение культурного наследия. Исследования и реставрация = Preservation of Cultural Heritage. Research and Restoration : Мат-лы II Междунар. конф. в рамках V Международного культурного форума, СПб. 1–3 декабря 2016 г. / Сост. Ю. Г. Бобров. СПб. : Институт имени И. Е. Репина, 2018. С. 40–49