

ПОДБОР КОНСЕРВИРУЮЩИХ СОСТАВОВ ДЛЯ КОНСЕРВАЦИИ ДЕРЕВЯННЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПОСТРОЕК.

При подборе модифицирующего агента на основе синтетических смол и мономеров для консервации влажной археологической древесины нами были исследованы фенолоформальдегидные, мочевино-формальдегидные, фурановые и полиэфирные смолы. В процессе исследований установлено, что для этой цели могут быть применены смолы только водорастворимые и низкомолекулярные, хорошо проникающие в клеточные стенки древесины.

Лучшим составом для консервации оказался фенолоформальдегидный мономер — фенолоспирты, которые получают при нагревании фенола с формалином в присутствии едкого натра при температуре 50°C. Фенолоспирты, изготавливаемые промышленностью, представляют собой подвижную жидкость с плотностью 1,125 г/см³ при концентрации раствора 50%. Растворы фенолоспиртов могут быть разбавлены водой до необходимой концентрации. Вязкость фенолоспиртов немногим превышает вязкость воды, а разбухание древесины в фенолоспиртах бывает больше, чем в воде, что характеризует большую проникающую способность их молекул в клеточные стенки древесины по сравнению с молекулами воды. Во время пропитки влажной древесины фенолоспирты частично замещают содержащуюся в клеточных стенках воду и обеспечивают после термообработки и отверждения мономера в древесине хорошую стабилизацию формы и размеров фрагментов археологических изделий и сооружений.

При длительном хранении вязкость фенолоспиртов возрастает незначительно, при этом сохраняется их хорошая водорастворимость. Так, после 1,5-месячного хранения они дают прозрачные растворы в 7—9-кратном количестве воды. В настоящее время фенолоспирты в промышленном масштабе изготавливаются на Орехово-Зуевском и Кемеровском заводах «Карболит» и имеют сравнительно низкую стоимость 260 руб. за 1 т. Обладая рядом положительных свойств, фенолоспирты имеют отрицательные качества, затрудняющие их применение при консервации влажной археологической древесины. После консервации древесина приобретает более темный цвет по сравнению с натуральной и при этом не проявляется ее текстура, что ухудшает внешний вид фрагментов изделий и сооружений. Это объясняется тем, что при отверждении фенолоспиртов они приобретают красновато-коричневый цвет в связи с образованием хинонметидов — продуктов их полимеризации и реакции окисления — восстановления. Отверждение фенолоспиртов, введенных в древесину, происходит при довольно высоких температурах (до 120°C). В полевых условиях раскопа создавать такую температуру очень сложно.

При консервации городища Берестье, датируемого XII—XIII в., прогрев построек производился газовыми горелками инфракрасного излучения, что небезопасно в пожарном отношении. Снижение температуры с 120 до 100°C, как это было нами установлено, увеличивает время термообработки в 3 раза.

Учитывая вышеизложенные недостатки, мы провели исследования с целью снижения температуры термообработки и получения более светлых тонов отвержденных фенолоспиртов.

По исследованиям ЦНИИФ известно [1], что скорость отверждения фенолоформальдегидных смол резольного типа холодного отверждения зависит от количества добавляемых катализаторов и ускорителей. Ускорителями отверждения фенолоформальдегидных смол являются *n*-формальдегид, контакт Петрова, уротропин (гексаметиленetetрамин), а так как фенолоспирты — это начальные продукты поликонденсации фенолоформальдегидных смол, то мы остановились на данных катализаторах, добавляя их в разных количествах в фенолоспирты.

Так как положительным свойством фенолоспиртов является их хорошая растворимость в воде, то нами было исследовано влияние кислотных катализаторов и щелочных ускорителей на изменение водорастворимости мономера в зависимости от количества вводимой добавки в пределах 1÷15% от веса фенолоспиртов. Полученные результаты исследований приведены в табл. 1.

По данным табл. 1, видно, что с увеличением вводимого кислотного катализатора (контакт Петрова) водорастворимость фенолоспиртов снижается, а активная кислотность фенолоспиртов, создаваемая им при добавлении более 10%, повышается. Снижение водорастворимости, по-видимому, объясняется тем, что введенный кислотный катализатор способствует увеличению молекулярного веса фенолоспиртов, т. е. вызывает начало реакции поликонденсации, что снижает их водорастворимость.

Введенные в фенолоспирты ускорители отверждения — *n*-формальдегид, уротропин (гексометиленetetрамин) — в первое время не снижают их водорастворимости, и только на третьи сутки начинает возрастать вязкость, а водорастворимость снижается в 2 раза. Приведенные в табл. 1 результаты изменения рН фенолоспиртов от количества введенной добавки определялось на рН-метре УЛП-01.

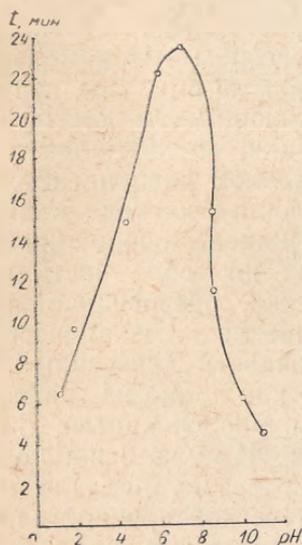
Исследование скорости отверждения фенолоспиртов в зависимости от количества введенного катализатора и ускорителя производилось нами на полимеризационной плитке по следующей методике.

С помощью бюретки бралось 1,5 г раствора смолы, и выливалось в лунку полимеризационной плитки. Одновременно пускался секундомер. Помешивая стеклянной палочкой, мы поддерживали раствор до тех пор, пока смола не теряет способность вытягиваться в тонкие нити. Время отверждения вычислялось как среднее арифметическое из трех замеров для каждого количества вводимого катализатора и ускорителя.

Изменение водорастворимости и pH реакционной среды фенолоспиртов в зависимости от процента добавки вводимого катализатора или ускорителя

Показатели	Фенолоспирты без добавки катализатора	Процент добавки катализатора к весу фенолоспиртов														Цвет полимера
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
<i>Контакт Петрова</i>																
Водорастворимость	1:14					1:9					1:7	1:4,5	1:4	1:3	1:2	Меняется от темно-серого до светло серого
pH реакционной среды	8,75					8,5					7,3	6,0	4,5	2,25	1,75	
<i>Уротропин</i>																
Водорастворимость	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	Меняется до светло-желтого
pH реакционной среды	8,75	8,75	8,80	8,85	8,85	8,85	8,90	8,90	8,92	8,95	8,97	9,0	—	9,1	—	
<i>II-формальдегид</i>																
Водорастворимость	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	Меняется до темно-вишневого
pH реакционной среды	8,75	9,05	9,05	9,05	9,03	9,0	8,98	8,98	8,98	8,95	8,95	8,85	—	8,95	—	
<i>II-формальдегид 4% + уротропин</i>																
Водорастворимость	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	1:14	Меняется до светло-желтого
pH реакционной среды	8,75	9,11	9,11	9,11	9,11	9,11	9,10	9,10	9,10	9,08	9,08	9,05	—	9,05	—	

При исследовании влияния кислого катализатора на скорость отверждения фенолоспиртов температура проведения опытов полимеризационной плитки была принята 110°C , так как снижение температуры до 100°C увеличивало время отверждения в 2,5 раза. А так как нашей задачей являлось установление изменения скорости отверждения от количества вводимого кислотного катализатора, то мы для сокращения времени эксперимента остановились на температуре 110°C .



По результатам опытов построен график (рис. 1). Анализируя кривую I графика видим, что при добавлении 10% кислотного катализатора, что соответствует изменению pH фенолоспиртов от 8,75 до 7,3, время отверждения увеличилось по отношению к фенолоспиртам без добавления катализатора в 2,5 раза. Дальнейшее увеличение количества вводимого катализатора создало в фенолоспиртах кислую среду, и только при 15% введенного катализатора время отверждения снизилось в 2 раза по отношению к фенолоспиртам без добавок. Водорастворимость фенолоспиртов при этом снизилась в 7 раз.

Нами также были проведены исследования изменения скорости отверждения при увеличении pH фенолоспиртов выше 9. Подщелачивание производилось водным 40%-ным раствором NaOH. Увеличение pH фенолоспиртов выше 9 позволило сократить время отверждения фенолоспиртов в 2 раза (см. рис. 1, кривая 2) и повысить их водорастворимость.

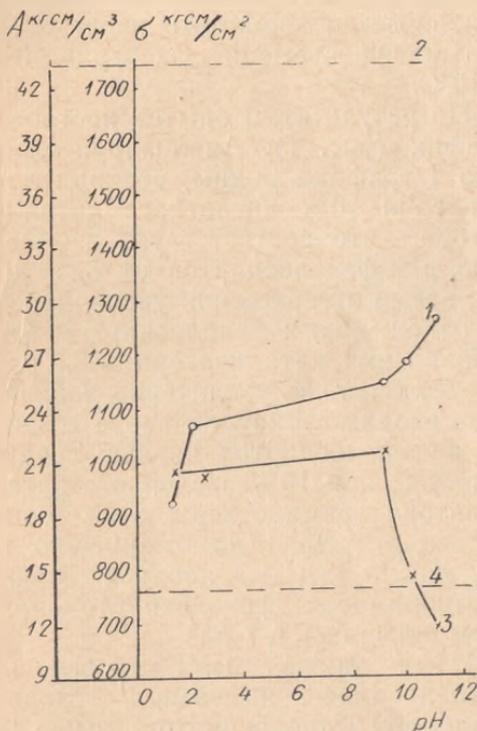
Для выяснения влияния кислотных и щелочных катализаторов, вводимых в фенолоспирты, на прочность древесины нами испытывались механические свойства на образцах из древесины заболонной сосны, насыщенных до максимальной влажности водой.

Испытание проводилось на определение предела прочности при сжатии вдоль волокон и удельной работы при ударном изгибе. Образцы пропитывались растворами фенолоспиртов с различными показателями pH: 1,75; 2,25; 9,0; 10,0; 11,0, созданными кислотным катализатором, контактом Петрова и водным 40%-ным раствором NaOH. После термообработки образцы испытывались на сжатие по ГОСТ 11492-65 и ударный изгиб по ГОСТ 11495-65 в абсолютно сухом состоянии.

По результатам испытаний построен график (рис. 2), из которого видно, что предел прочности при сжатии вдоль волокон возрастает с увеличением pH выше 9 и резко падает при ударном изгибе (кривые 1, 2). Это объясняется увеличением водо-

растворимости фенолоспиртов с увеличением рН, что обеспечивает им хорошую проникающую способность во влажную древесину. Поэтому клеточные стенки древесины, пропитанные смолой, приобретают высокую прочность при сжатии вдоль волокон и большую хрупкость при ударном изгибе.

При введении кислотного катализатора возрастает вязкость фенолоспиртов, что обеспечивается ростом их молекулярного веса. Пропитка древесины высокомолекулярными смолами, непроникающими в клеточные стенки, когда полимер в основном располагается в полостях клеток в виде стержней, воспринимающих на себя часть нагрузки, обеспечивает повышение механической прочности древесины [2]. Но как видно из графика (см. рис. 2, кривые 1, 2), при рН ниже 3 наблюдается резкое падение механической прочности при сжатии вдоль волокон и ударном изгибе, которое, по-видимому, связано с

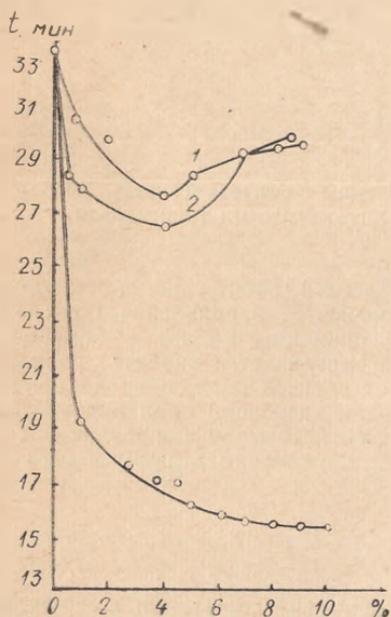


с деструкцией древесины от воздействия кислотного катализатора. Поэтому мы вынуждены были отказаться от применения кислотных и сильно щелочных катализаторов.

Как видно из графика на рис. 3, добавление уротропина или *n*-формальдегида в фенолоспирты даже в весьма, незначительных количествах снижает время, необходимое для их отверждения, хотя сама величина снижения и небольшая. Поэтому нами было опробовано введение одновременно 2 ускорителей. Уротропин вводился нами всегда в количестве 4%. Это количество, как нами было установлено ранее, давало наименьшее время отверждения фенолоспиртов, а *n*-формальдегид вводился в количестве — 1—10% от веса олигомера. Больше введение *n*-формальдегида нежелательно, так как он ограниченно растворяется в фенолоспиртах.

Температура полимеризационной плитки для данных ускорителей была принята 100°C. По полученным результатам построен график (см. рис. 2). Из графика видно, что снижение времени отверждения фенолоспиртов почти на 35% происходит уже при введении композиционной добавки 1% *n*-формальдегида и 4% уротропина. При добавлении 6—7% *n*-формальдегида и 4%

уротропина достигается максимальная скорость отверждения, составляющая половину времени отверждения фенолоспиртов без ускорителей. Последующее увеличение *n*-формальдегида до 10%, вводимого в фенолоспирты, на время отверждения практически не влияет.



Уменьшение времени отверждения фенолоспиртов с композиционной добавкой по-видимому объясняется тем, что введенный в избыточном количестве *n*-формальдегид вступает в реакцию со свободным фенолом, имеющимся в фенолоспиртах. При этом реакция поликонденсации фенолоспиртов идет полнее, что подтверждается увеличением сухого остатка на 7% для фенолоспиртов с композиционной добавкой по отношению к фенолоспиртам без добавок. Кроме того, известно, что фенолоформальдегидные смолы отверждаются тем быстрее, чем меньше в них свободного фенола, и чем выше их конденсация.

Проведенные нами исследования по выбору консервирующего состава, а так же снижение времени его отверждения, позволит проводить термообработку при консервации древесины археологических построек в 2 раза быстрее, что значительно снизит трудозатраты и себестоимость работ при консервации сооружений.

Полученный состав, как показали лабораторные опыты, обеспечивает стабилизацию формы, размеров и сохраняет цвет натуральной древесины.

Литература

- [1] Р. З. Темкина. Синтетические клеи в деревообработке. М., 1971. [2] Ю. В. Вихров. Автореф. канд. дисс. Минск, 1971. [3] А. А. Ваншейд, А. А. Васильева. Фенолоспирты как заменители термореактивных фенолоальдегидных смол в производстве пластмасс. «Прикладная химия», т. 19, в. 1, 1946. [4] Авторское свидетельство № 329006 с приоритетом от 22 июня 1970 г. «Состав для консервации и стабилизации археологических находок из деградированной древесины». В. Е. Вихров, Э. Э. Пауль, С. Ю. Казанская.