

модифицированной древесине. Весь полимер должен располагаться в клеточной стенке.

Литература

[1] И. В. Крагельский. Трение и износ, 1968. [2] А. В. Моисеев, Ф. М. Олехнович. Исследование параметров трения древесины березы по закаленной стали. (В настоящем сборнике.). [3] А. В. Моисеев, Ф. М. Олехнович, Г. Я. Богдан. Исследование параметров трения модифицированной древесины — металл. (В настоящем сборнике.). [4] Э. Рабинович. Статистическое исследование влияния размеров контактов при скольжении. Лондонск. конф. по смазке и износу машин. М., 1962.

Казанская С. Ю.

КОНСЕРВИРУЮЩИЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ДЕРЕВЯННЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ.

До последнего времени не существует достаточно простого и надежного способа сохранения археологических деревянных находок. Все способы либо очень длительны, либо не обеспечивают полную сохранность изделий.

Исследованиями ученых [1, 3, 4, 6—8] установлено, что важнейшим условием стабилизации формы и размеров древесины является проникновение пропитывающего агента в ее клеточные стенки.

От влажности деревянных находок зависит метод обработки изделий при консервации. Следует различать два основных состояния находок — «воздушно-сухое» и «мокрое», которые требуют различных консервирующих материалов. «Воздушно-сухое» — такое состояние древесины, когда ее влажность соответствует относительной влажности окружающего воздуха, «мокрое», — когда древесина насыщена водой до максимальной влажности. В этом состоянии археологические изделия извлекаются из сырого культурного слоя или аквариума, где они обычно хранятся. Изделия, имеющие влажность, меньшую, чем максимальная, но более высокую, чем равновесная, можно отнести к категории «влажных».

Абсолютная влажность мокрых археологических деревянных находок колеблется примерно от 400 до 700% [2]. Для их консервации необходимо, чтобы консервирующий материал хорошо

совмещался с водой и обладал высокой полярностью. Хорошая совместимость консервирующего материала с водой облегчает их диффузию. Заместив воду в клеточных стенках древесины, консервирующий материал должен там отвердеть и придать изделиям прочность, сохранить их цвет и фактуру древесины, закрепить форму и размеры изделий.

Подбирая консервирующие составы, мы пришли к выводу, что консерванты должны обладать следующими свойствами: хорошо проникать в клеточные стенки древесины, совмещаться с водой, сохранять цвет и фактуру обрабатываемых находок.

При обработке воздушно-сухих изделий требования к консервирующему агенту менее жестки, чем при обработке мокрых. При равновесной влажности древесины в клеточных стенках остается вода, которую нужно заместить консервирующим веществом, а при плохой совместимости этот процесс затруднен. Если изделие уже высохло до воздушно-сухого состояния и необходимо закрепить его форму и размеры, то можно применять любые светлые синтетические смолы. В этом случае будет сохранена форма, увеличена прочность и при музейном хранении обеспечена стабильность размеров.

Основным методом обработки археологических деревянных находок в лаборатории модификации древесины является пропитка их растворами синтетических мономеров и олигомеров, а также низкомолекулярными смолами, способными при введении катализатора или повышения температуры образовывать линейные и пространственные соединения.

Для выбора консервирующих составов мы обратились к смолам на основе мочевины и формальдегида. Как известно, отвержденные, они бесцветны, светостойки, сравнительно водостойки. Но даже те смолы, которые хорошо растворяются в воде, имеют относительно крупные молекулы, которые не могут проникнуть в клеточные стенки древесины. Поэтому нас заинтересовали низкомолекулярные продукты конденсации мочевины и формальдегида.

Хотя механизм образования мочевиновых смол весьма сложен и не выяснен полностью, установлено, что при конденсации формальдегида с мочевиной в начале образуется моно- и диметилмочевина [5].

Для выделения их в чистом виде необходимы следующие условия: 1) определенное соотношение мочевины к формальдегиду; 2) нейтральная или слабощелочная среда; 3) низкая температура реакции. Эти соединения в дальнейшем могут взаимодействовать между собой, образуя линейные и пространственные соединения.

Для консервации археологических изделий представляют интерес именно эти низкомолекулярные продукты. Получение этих смол проводилось при молярном соотношении мочевины и формальдегида 1 : 2. Формальдегид вводился в виде 34%-ного формалина, предварительно подщелаченного 5%-ным раствором NaOH до $\text{pH} = 7 \div 8$.

Компоненты смешивались, выдерживались 30 мин при температуре 20°C. Полученное соединение — прозрачно, неограниченно растворимо в воде, имеет сухой остаток 60%. Недостатком его, как пропитывающего состава, является малая жизнеспособность. Раствор остается прозрачным в течение двух дней, а затем из него выпадают в осадок кристаллические метилольные производные мочевины. Для стабилизации раствора были опробованы добавки в виде водных растворов карбоксиметилцеллюлозы, этилцеллюлозы, метилцеллюлозы, этилового спирта.

Лучшим стабилизатором оказался этиловый спирт, добавляемый в количестве 15% к весу раствора, обеспечивающий стабильность системы в течение двух недель. Водный раствор карбоксиметилцеллюлозы, добавленный в количестве 3—5% к весу раствора, предохраняет систему от появления осадка в течение 4—5 дней, растворы метил- и этилцеллюлозы при том же соотношении — в течение 3 дней.

Желая получить более водостойкое соединение, мы провели конденсацию меламина с формальдегидом при молярном соотношении компонентов 1 : 3. Формальдегид вводился в виде 34%-ного формалина, доведенного до $\text{pH} = 8,5$ 5% раствором NaOH. Конденсация проводилась при температуре 90—95°C в течение 50 мин. Полученная смола при остывании до 40°C превращалась в плотную белую массу.

При конденсации мочевино-меламино-формальдегидной смолы при молекулярном соотношении компонентов 1 : 1 : 3,5, $\text{pH} 8—8,5$ (формальдегид также вводился в виде 34%-ного формалина), температуре 90—95°C в течение 30 мин получилось прозрачное, неограниченно растворимое в воде соединение. Соединение это не стойко. По истечению 2,5 ч после приготовления, прозрачный раствор мутнеет, после чего через некоторое время выпадает осадок. Хотя оба соединения при нагревании вновь становятся прозрачными, при комнатной температуре не удалось подобрать стабилизаторов для их сохранения в течение времени, необходимого для пропитки изделий.

Конденсация низкомолекулярной смолы на основе мочевины, формальдегида, фурфурилового спирта при молярном соотношении компонентов 1 : 3 : 3 проводилась по двум вариантам: 1) смола готовилась при температуре 20°C в течение 30 мин, 2) смола готовилась при температуре 95°C в течение 70 мин. Полученные смолы прозрачны. Первая — более низкомолекулярная, светло-желтая, растворимость ее в воде 1 : 3, вторая — ярко-желтая, растворяется в воде в соотношении 1 : 1.

Для определения проникающей способности этих смол в клеточные стенки древесины, влияния пропитки ими на изменение формы, размеров, цвета и фактуры древесины была произведена обработка абсолютно сухих образцов натуральной древесины каждой смолы. Определение проникающей способности смол производилось по величине остаточного набухания образцов [3]. Чем выше величина остаточного набухания, тем больше полиме-

ра откладывается в клеточных стенках, тем меньше будет усушка изделий при их консервации.

Результаты исследований сведены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели качества пропитки древесины березы различными смолами

Вариант	Смола	Привес смолы при пропитке древесины березы, %	Разбухание при пропитке, %			Привес сухого остатка в древесине, %	Остаточное набухание, %		
			в тангенциальном направлении	в радиальном направлении	в тангенциальном направлении		в радиальном направлении		
1	Мочевинно-формальдегидная с этиловым спиртом	140	13,81	5,51	58	7,75	2,75		
2	Мочевинно-меламино-формальдегидная	144	14,30	5,70	75	9,50	4,75		
3	Мочевинно-формальдегидно-фурфуроловая, I вариант	159	14,15	6,60	59	9,20	5,10		
4	Мочевинно-формальдегидно-фурфуроловая, II вариант	150	14,25	7,70	57	8,90	4,50		
5	Фенолоспирты*	112	15,03	8,27	56	11,70	7,10		

Из данных табл. 1 видно, что все смолы хорошо проникают в клеточные стенки древесины, однако древесина натуральной березы, обработанная мочевино-меламино-формальдегидной смолой, практически цвета своего не меняет, обработанная мочевино-формальдегидно-фурфуроловой смолой (1-й вариант) имеет светло-желтый цвет, а образцы древесины, обработанные мочевино-морфальдегидно-фурфуроловой смолой (2-й вариант) имеют темный грязно-желтый цвет с оливковым оттенком.

Большая группа низкомолекулярных смол сконденсирована на основе фенола и формальдегида.

Прежде всего это фенолоспирты, приготовленные при молярных соотношениях фенола и формальдегида 1 : 2,5 и катализаторе щелочи NaOH в количестве 3% от веса фенола. Конденсация проводилась при температуре 50°C в течение 12 ч. Полученный таким образом олигомер неограниченно растворяется в воде, прекрасно проникает в клеточные стенки древесины.

Цвет полученных фенолоспиртов светло-вишневый. Древесина, обработанная этим олигомером, приобретает несколько темноватый оттенок. Но для модификации многих изделий из археологической древесины это не имеет значения, так как сама археологическая древесина имеет темно-коричневый цвет.

Смола на основе фенола, формалина и фурфурола, приготовленная по рецепту Dinelli D, Mostaidine R [9], но с изменен-

* По данным Ю. В. Вихрова.

ными режимами конденсации для получения более низкомолекулярного продукта, имела темно-бордовый цвет и растворимость в воде 1 : 1. Соотношения исходных компонентов: 54 *вес. ч.*, фенола, 153 *вес. ч.*, формалина 34%-ного; 169 *вес. ч.*, фурфурола, NaOH 40% 2,3 *см³*, температура 50°C, время — 50 *мин.*

Для получения смол, более светлых, чем смолы, полученные на основе фенолоспиртов, была проведена конденсация смолы по рецепту получения неoleyкоритов. Соотношения исходных компонентов: фенол — 100 *вес. ч.*, формалин 37%-ный — 202 *вес. ч.*, NaOH — 3 *вес. ч.*, молочная кислота — 16,8 *вес. ч.* Вначале загружались три первых компонента и при температуре 60°C выдерживались в течение 2 *ч.* Затем добавлялась молочная кислота, и конденсация продолжалась при температуре 50°C в течение 8 *ч.* Режим отверждения смолы должен быть очень плавным, подъем температуры постепенным, конечная температура — 85°C. Отвержденная смола имеет цвет темного янтаря.

Добавка молочной кислоты к уже готовым фенолоспиртам и при том же соотношении компонентов позволяет получить более светлую смолу, однако при условии соблюдения плавных режимов конденсации, принятых для отверждения неoleyкоритов.

Для целей консервации древесины были опробованы также специальные смолы БТИ-1 и БТИ-2, применяемые для модификации натуральной древесины.

Всеми консервирующими составами были обработаны археологические изделия в различном состоянии.

Оказалось, что для мокрых археологических находок применение для консервации смол БТИ-1 и БТИ-2 сильно затруднено из-за ограниченной растворимости их в воде. Особенно это проявляется при консервации крупных изделий. После сушки и поликонденсации смолы возникают трещины и коробления древесины. Изделие не сохраняет свою форму. Консервация небольших изделий была успешной в случае применения больших объемов консервирующих материалов при небольших объемах обрабатываемых находок. Однако образцы, обработанные смолой БТИ-1, имели темноватый оттенок, как и при обработке фенолоспиртами. Таким образом, применение смолы БТИ-1 нецелесообразно, так как приготовление ее трудоемко, а изделия остаются темными. Смола БТИ-2 позволяет получить изделия натурального цвета с хорошо выраженной фактурой древесины, поэтому при обработке небольших мокрых изделий из светлой древесины эту смолу можно применять.

Пропитка археологических изделий мочевино-формальдегидно-фурфуроловыми смолами оказалась не достаточно полной для обеспечения хорошей консервации. Изделия покоробились, хотя и имели при этом натуральный цвет.

Меламино-формальдегидная смола оказалась вообще не пригодной для консервации, так как ее малая жизнеспособность не позволила провести пропитку.

Изделия, обработанные стабилизированной мочевино-фор-

мальдегидной смолой, имели прекрасный натуральный цвет, сохранили свою форму и размеры.

Хорошие результаты дала консервация находок любой формы и размеров фенолоспиртами. Находки сохранили свою форму, размеры, не покрывались трещинами, приобрели значительную прочность и стойкость к воздействию влаги, но приобрели темный цвет. Сейчас нами проводятся работы по разработке метода, позволяющего сохранить натуральный цвет изделий после их обработки. Поисковые опыты показали хорошие результаты.

При обработке сухих деревянных находок не обязательна растворимость смолы в воде, но необходимо проникновение ее в клеточные стенки. Для консервации сухих деревянных предметов можно использовать смолы, жизнеспособность и вязкость которых позволяет осуществить полную пропитку древесины, если они значительно не изменяют цвета изделий и сохраняют фактуру.

Итак, лучшими консервирующими материалами можно назвать олигомер фенолоспирты и фенолоспирты с добавкой молочной кислоты для изделий любой формы и размеров; низкомолекулярный продукт конденсации мочевины и формальдегида для светлых тонкостенных изделий.

Литература

- [1] В. Е. Вихров. Стабилизация формы и размеров фрагментов деревянных изделий. ДАН БССР, т. 1, № 11, 1962. [2] В. Е. Вихров. Некоторые наблюдения над стойкостью древесины из археологических раскопов. Советская археология, 1959. № 2. [3] Ю. В. Вихров. Автореф. канд. дисс., Минск, 1971. [4] Э. Э. Пауль. Автореф. канд. дисс., Минск, 1969. [5] А. Ф. Николаев Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.—Л., 1966. [6] R. Casselman. Resin Impregnation of Wood. Mechanical Engineering, v. 65, N. 10, 1943. [7] A. I. Stamm, R. M. Seborg. Resin Treated Plywood. And. End. Chem. v. 31, No 7, 1939. [8] A. I. Stamm. Stabilization of Wood. A. Resin of Carrent Methods. Forest Products, 1962, N 4. [9] D. Dinelli, R. Mostardine. Materie Plastiche, 1951.