

Научно-методическое обеспечение
реставрационной отрасли

Ю. В. Иванова
С. В. Филатов



**Носители
для раскрытия
живописи
(поливиниловый спирт)**

Научное издание

Ю. В. Иванова
С. В. Филатов

**НОСИТЕЛИ
ДЛЯ РАСКРЫТИЯ ЖИВОПИСИ
(ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ)**

Научное издание

Министерство культуры Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
научно-исследовательское учреждение
«Государственный научно-исследовательский институт реставрации»

Ю. В. Иванова
С. В. Филатов

НОСИТЕЛИ ДЛЯ РАСКРЫТИЯ ЖИВОПИСИ (ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ)

Научное издание



МОСКВА «ИНДРИК» 2024

УДК 73/76
Н 21

*Утверждено и рекомендовано к печати
Ученым советом
Федерального государственного бюджетного
научно-исследовательского учреждения
«Государственный научно-исследовательский
институт реставрации»*

Научный консультант:
доктор химических наук *В.И. Лозинский*

Редактор: *И.В. Лебедева*

Иванова Ю. В., Филатов С. В.
Носители для раскрытия живописи (поливиниловый спирт).
Научное издание. — М.: Индрик, 2024. — 112 с.

ISBN 978-5-91674-739-3

Настоящее издание посвящено проблемам, связанным с одной из ключевых процедур в реставрации живописи, – раскрытию подлинников от нежелательных наслоений. Традиционные методы раскрытий с помощью жидких составов имеют много опасных и вредных побочных эффектов. Для преодоления проблем, связанных с повреждением живописи под действием различных растворителей, в последнее время были предложены инновационные носители, различные гели, способные удерживать и иммобилизовать расчищающие составы. Большая группа таких носителей-гелей изготавливается на основе поливинилового спирта (ПВС). В книге рассматриваются описанные в настоящее время гели-носители на основе ПВС. Приводятся подробные сведения об их составах, способах синтеза и химических модификациях, а также анализируется механизм их действия. Особое внимание уделяется разнообразным примерам использования гелей на основе ПВС в реставрации, описываются достоинства и недостатки применения этих многообещающих инновационных подходов.

Издание адресовано учащимся и практикующим реставраторам, музейным работникам и организаторам системы охраны культурно-исторического наследия России.

Авторы:

Юлия Владимировна Иванова,
кандидат искусствоведения, ведущий научный сотрудник ГОСНИИР;
Сергей Викторович Филатов,
кандидат искусствоведения, научный руководитель ГОСНИИР,
почетный реставратор Москвы

ISBN 978-5-91674-739-3

© ФГБНИУ «ГОСНИИР», 2024
© Иванова Ю.В., Филатов С.В., 2024
© Издательство «Индрик», 2024

Содержание

Введение	7
1. Жидкие составы для раскрытий: опасности применения	9
2. Иммобилизация жидких расчищающих составов	15
3. Гидрогели на основе поливинилового спирта	18
4. Носители на основе поливинилового спирта, сшитого бурой (ПВС/Б) ..	23
5. Недостатки носителя ПВС/Б	37
6. Высоковязкие дисперсии на основе ПВС, приготовленные без дополнительных «сшивающих» агентов	43
6.1. Носители на основе ПВС, полученные методами «полива» или замораживания / оттаивания	43
6.2. Носители на основе двух типов ПВС	47
6.3. Коммерческие материалы на основе ПВС (европейский проект NANORESTART)	52
7. Носители на основе ПВС, модифицированные вспомогательными добавками	69
7.1. Носители на основе ПВС с добавлением поливинилпирролидона	69
7.2. Носители на основе ПВС, модифицированного себациновой кислотой	75
7.3. Носители на основе ПВС с добавками агарозы	80
7.4. Носители на основе ПВС с добавками крахмала	88
Заключение	90
Таблица 1. Применения носителей на основе ПВС	92
Список литературы	98
Список сокращений	111

Введение

Раскрытие («расчистка») живописи, то есть удаление с ее поверхности любых нежелательных слоев – загрязнений, состарившихся лаков, олиф, клеев или иных покрытий (оригинальных или нанесенных при предыдущих реставрациях), а также записей и следов вандализма – одно из очень распространенных реставрационных вмешательств. Эта необратимая операция проводится в максимальной близости к красочному слою подлинника, а ее результаты наиболее заметны зрителю. Очевидно, что при ее осуществлении нежелательные слои необходимо удалить без ущерба для оригинальных компонентов произведения. Ошибка реставратора при раскрытии оборачивается серьезным повреждением живописи. Тщательная и одновременно экономичная по времени расчистка – сложная задача¹.

Среди множества факторов, определяющих методику раскрытия, оптимальную для конкретного произведения, первостепенное значение имеет состав материалов, из которых оно состоит. Не менее важны особенности его стратиграфии и состояние сохранности, а также состав тех слоев, которые необходимо удалить. Нельзя сбрасывать со счетов и условия проведения операции.

Общеизвестно, как трудно раскрывать хрупкие, ослабленные живописные произведения, имеющие многовековую историю. Однако ничуть не менее сложные задачи возникают при работе с творениями современных художников, прибегающих к необычным и нестойким материалам, многие из которых изначально не предназначались для живописи, и сочетающих эти материалы самым неожиданным образом. Техничко-технологические особенности таких произведений часто исключают работу давно известными, устоявшимися методиками. Например, некоторые современные масляные краски чувствительны к воде², следовательно, обычные методы удаления поверхностных загрязнений водными составами им противопоказаны. Особенно сложно удалять поврежденные современные защитные покрытия (например, состоящие из акриловой смолы) с современных картин, написанных акриловыми красками³. В таких случаях одинаковая растворимость двух материалов, один из которых нужно сохранить, а другой – удалить, делает расчистку традиционными средствами рискованной или вообще неосуществимой. Не менее трудно и удаление слоев современной краски, нанесенных вандалами на произведения современной живописи, которая исполнена такими же материалами.

¹ Ormsby B. et al. 2009b. DOI: 10.1179/sic.2009.54.Supplement-1.29; Ormsby B. et al. 2009a; Digney-Peer S. et al. 2004. DOI: 10.1179/sic.2004.49.s2.044; Castel A. et al. 2020. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c02162

² Burnstock A. et al. 2008.

³ Cross M. et al. 2011.

Список «трудных расчисток» не ограничивается перечисленными случаями, поэтому потребность в новых безопасных, контролируемых и избирательных методах раскрытия постоянно возрастает.

Для сохранности произведения важно объективно оценить результат расчистки. К сожалению, даже опытный реставратор, проводящий раскрытие ответственно и с максимальной тщательностью, может оценить качество своей работы только на глаз, а глаз – ненадежный инструмент. Аналитические методы исследования доказывают, что нередко расчистка, внешне выглядящая вполне успешной, на самом деле таковой не является.

Для оценки рискованности раскрытия необходимо ясно представлять те физико-химические процессы, которые медленно происходят в материалах произведения по мере его старения, а также те процессы, которые расчистка может «запустить». Опираясь на эти знания можно осознанно и целенаправленно выбрать оптимальную методику работы.

1. Жидкие составы для раскрытий: опасности применения

Для раскрытий широко используют жидкие составы. Это может быть вода или водные растворы кислот, щелочей, поверхностно-активных веществ (ПАВ), хелаторов, ферментов, а также микробные суспензии, мицеллярные растворы и микроэмульсии. Другой тип расчищающих жидкостей – органические растворители и их смеси.

На настоящий момент наиболее детально изучены изменения масляных красок, происходящие с течением времени, а также влияние, оказываемое на эти краски органическими растворителями. Можно предположить, что похожие явления будут происходить и в слоях яичной темперы, в состав связующего которой входят масла. Представляется уместным остановиться на этом вопросе подробнее.

С химической точки зрения и традиционная, и современная масляная краска – это смесь солей металлов или органических красителей (неорганических или органических пигментов) с полимеризованным высыхающим маслом на основе триглицеридов, включающим различные добавки. Среди естественных изменений, происходящих в слоях масляной живописи под действием света⁴, загрязнений, источником которых является окружающая среда, а также в результате колебаний влажности⁵ и температуры⁶, упомянем растрескивание красочного слоя, изменение цвета пигментов, пожелтение лаков, отложение на поверхности кристаллического материала, повышение прозрачности слоев, накопление загрязнений⁷. Эти изменения протекают медленно, они малозаметны. Поэтому картины обычно воспринимают как статичные объекты. На самом деле их следует рассматривать как метастабильный многослойный, гетерогенный полимерный материал.

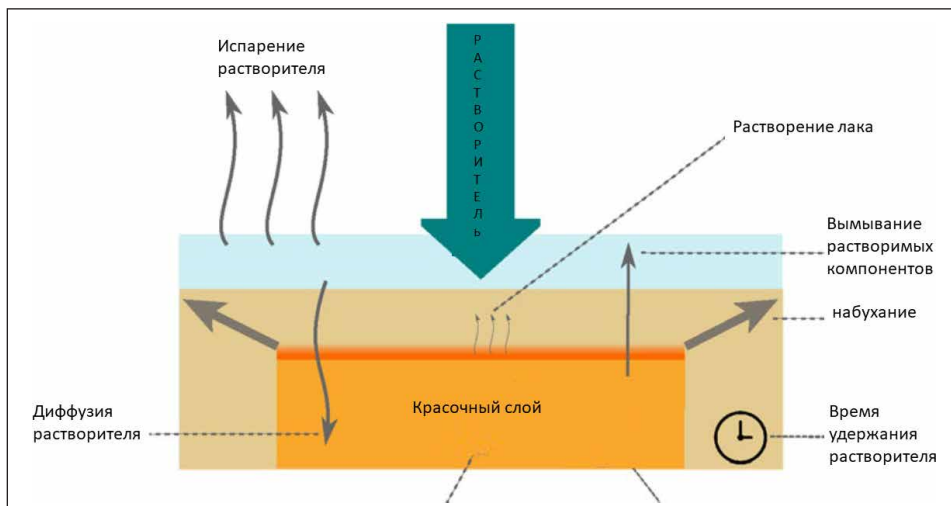
Кроме тех физико-химических процессов, которые происходят в слоях живописи самопроизвольно (обработка растворителем может ускорить их), известны процессы, которые вызывает собственно растворитель. Подавляющее большинство изменений масляной краски при ее контакте с органическими растворителями (например, при удалении лака) или с водой (например, при удалении водорастворимых загрязнений) касается связующего – в нем одновременно «запускаются» несколько физических и химических процессов.

⁴ *Monico L. et al.* 2011b. DOI: 10.1021/ac102 424h; *Monico L. et al.* 2011a. DOI: 10.1021/ac102 5122; *Monico L. et al.* 2013a. DOI: 10.1021/ac302 158b; *Monico L. et al.* 2013b. DOI: 10.1021/ac302 158b

⁵ *Foster G.M. et al.* 2003. DOI: 10.1023/A:10251 33508 109; *Ormsby B. et al.* 2007. DOI: 10.1007/s1097 3-006-7725-9

⁶ *Michalski S. et al.* 1991. P. 223–248.

⁷ *Learner T. et al.* 2007; *Metal soaps in art: Conservation and research (Cultural heritage science)*. 2019. DOI: 10.1007/978-3-319-90617-1



Ил. 1. Схема действия растворителя на лакокрасочный слой
(doi: 10.1186/s40494-020-00388-x)

Физические процессы изучены лучше (ил. 1). В первую очередь, это *проникновение* растворителя в слой краски⁸. Оно происходит двумя путями.

Во-первых, растворитель проникает в краску путем *диффузии* (переноса) в пространстве между «сшитыми» полимерными цепями связующего (это пространство иногда называют «собственным свободным объемом полимера»⁹). Такое явление относится к хорошо развитой и обширной научной области – диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах. Состав пигментов не влияет на диффузию¹⁰. Чистая диффузия происходит только в неповрежденных полимерных слоях, то есть в свежих красочных слоях. Экспериментально доказано, что на свежих слоях краски, не имеющих микро-кракелюра, растворитель остается локализованным в границах нанесенной капли¹¹. Выяснено, что слои лаков мало препятствуют диффузии растворителя. Лак не позволяет растворителю проникнуть в краску только в первые 30 секунд, а примерно через 60 секунд начинается его беспрепятственный перенос. Конечно, более толстые слои лака отчасти ограничивают количество растворителя, проникающего в слой краски, но по сравнению со временем воздействия этот эффект незначителен – удвоение толщины лака не удваивает продолжительность защиты.

⁸ Baij L. et al. 2018. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00890

⁹ Van der Wel G. et al. 1999. DOI: 10.1016/S0300-9440(99)00058-2

¹⁰ Baij L. et al. 2018. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00890

¹¹ Baij L. et al. 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-67115-1

Второй путь распространения растворителя – *растекание* по микро-кракелюрам, которые обильно пронизывают состарившиеся красочные слои. В таких случаях растворитель активно распространяется во всех направлениях, в том числе в боковом, и, следовательно, захватывает большие площади, даже если его стремятся нанести строго локально. Подчеркнем: растворитель распространяется по микро-кракелюрам со скоростью, на порядок превышающей его чисто диффузионный перенос¹².

Наличие микро-кракелюра ведет и к ускоренному *испарению* растворителя¹³. Следовательно, в старых красочных пленках растворитель быстро воздействует на обширную площадь в течение короткого времени. Однако и в неповрежденной пленке масляной краски, и в пленке, имеющей микро-кракелюр, скорость проникновения (СкП) растворителя больше, чем скорость его испарения (СкИ), причем в большинстве случаев эти две скорости связаны как: $СкИ / СкП \approx 0,65$ ¹⁴.

Лакокрасочные материалы разнообразны по составу. Не менее разнообразны условия их высыхания и хранения. Эти факторы определяют разнообразие структур и пористости сеток полимерного связующего, что, в свою очередь, сильно влияет на скорость проникновения и испарения растворителя (добавим, что испарение растворителя замедляется, если на поверхности живописи имеются остатки лака). От скорости проникновения растворителя в толщу краски и скорости его испарения зависит время, в течение которого некоторое его количество неизбежно *удерживается* в красочном слое, а также *глубина* его проникновения в слой. Например, этанол, считающийся у реставраторов достаточно летучим растворителем, после обработки масляной живописи присутствует в ее слое более 20 часов¹⁵. Удержание растворителя вызывает *набухание*¹⁶ (увеличение линейных размеров) пленки краски и ее *пластификацию*, что грозит *потерей пигмента*¹⁷. Движение потока растворителя через микро-кракелюр не передается частицам пигмента – их потеря связана именно с изменением состояния связующего. Утрата пигмента наиболее заметна реставратору. Она вынуждает обращаться к другому растворителю, изменять метод его нанесения или просто остановить расчистку.

Фактом, часто ускользающим от внимания реставраторов, но крайне важным для сохранности произведений в отдаленном времени, является то, что при этой операции (помимо пластификации и набухания

¹² Michalski S. 1990. DOI: 10.1179/sic.1990.35.s1.020

¹³ Masschelein-Kleiner L. 1994.

¹⁴ Stolow N. 1957a.

¹⁵ Baij L. et al. 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-67115-1

¹⁶ Stolow N. 1957a; Phenix A. 2002a. DOI: 10.2307/3179896; Phenix A. 2002b. DOI: 10.2307/3179897; Baij L. et al. 2019. DOI: 10.1038/s41598-019-41893-9

¹⁷ Silvester G. et al. 2014. DOI: 10.1179/20470 58413 Y.00000 00085

красочного слоя) происходит перемещение¹⁸ растворимых компонентов связующего (несшитых компонентов масла и продуктов окисления) к поверхности и их *вымывание*¹⁹. Подчеркнем: при диффузии растворителя в слой краски, вымывание растворимых компонентов связующего происходит всегда, но реставратор не может его увидеть. Происходящее удачно объяснил Алан Феникс, заметивший, что «процессы набухания и вымывания в некоторых отношениях конкурируют», поскольку увеличению размеров (набуханию) красочного слоя под действием растворителя может более или менее противостоять усадка, являющаяся результатом потери связующего²⁰. Явление экстракции части связующего изучено достаточно подробно²¹. В эксперименте показано, что из относительно свежих пленок краски за 120 часов вымывается до 45 мас.% материала²². К сожалению, это происходит и при коротких выдержках, и на реальной живописи²³. С этим явлением иногда связывают появление матовости, помутнение поверхности масляной живописи (правда, оно может появиться из-за повторного осаждения остатков лака после расчистки, или из-за увеличения пористости слоя)²⁴.

Вымывание растворимых компонентов не только ведет к уменьшению объема красочного слоя (это происходит по прошествии времени, когда растворитель полностью испаряется)²⁵ и его последующему микро-растрескиванию²⁶, но и повышает его *хрупкость*²⁷. Например, исследование с помощью ЯМР-томографии показало, что красочные слои двух картин одного художника, написанных в одно время, из которых первая никогда не реставрировалась, а вторая неоднократно расчищалась органическими растворителями, имеют разную

¹⁸ Baij L. et al. 2019a. DOI: 10.1186/s40494-019-0273-y

¹⁹ Erhardt D. et al. 1990. DOI: 10.1179/sic.1990.35.s1.021; Van den Berg J.D. et al. 2002. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00049-3; Sutherland K. 2003. DOI: 10.1179/sic.2003.48.2.11; Spyros A. et al. 2004. DOI: 10.1021/ac049350k; Spyros A. et al. 2006. DOI: 10.1007/s00339-006-3532-1; Zumbühl S. et al. 2014; Casoli A. et al. 2014. DOI: 10.1007/s11356-014-2658-5

²⁰ Phenix A. 2002a. DOI: 10.2307/3179896

²¹ Zumbühl S. et al. 2014; Erhardt D. et al. 1990. DOI: 10.1179/sic.1990.35.s1.021; White R. et al. 1998. DOI: 10.1179/sic.1998.43.3.159; Van den Berg J.D. et al. 2002. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00049-3; Sutherland K. 2003. DOI: 10.1179/sic.2003.48.2.111; Sutherland K. 2006. DOI: 10.1179/019713606806112487; Spyros A. et al. 2004. DOI: 10.1021/ac049350k; Spyros A. et al. 2006. DOI: 10.1007/s00339-006-3532-1; Casoli A. et al. 2014. DOI: 10.1007/s11356-014-2658-5

²² Stolow N. 1957a.

²³ Baij L. et al. 2019a. DOI: 10.1186/s40494-019-0273-y

²⁴ Genty-Vincent A. et al. 2015. DOI: 10.1007/s00339-015-9366-y

²⁵ Stolow N. 1957b. DOI: 10.2307/1504933

²⁶ Carretti E. et al. 2010a. DOI: 10.1021/ar900282h

²⁷ Hedley G. et al. 1990. DOI: 10.1179/sic.1990.35.s1.022; Fife G.R. et al. 2015. DOI: 10.1002/mrc.4164

жесткость. Красочный слой второй картины был значительно более жестким на всю глубину²⁸. Увеличение хрупкости объясняется извлечением низкомолекулярных компонентов, которые действуют подобно пластификаторам²⁹. Исследования этого вопроса продолжаются, но на настоящий момент выяснено, что из пленок масляной живописи наиболее легко экстрагируются карбоновые и дикарбоновые кислоты³⁰.

Среди более очевидных недостатков раскрытия живописи жидкими составами упомянем их способность увлекать растворенные нежелательные материалы вглубь пористых основ произведений (камня, штукатурки, дерева и других), откуда их сложно или невозможно извлечь.

Относительно недавно была выявлена химическая реактивность красок³¹, вызванная растворителем. Она обусловлена присутствием реакционных групп в частично деградировавших лакокрасочных пленках. Ее также расценивают как потенциально опасный побочный эффект расчисток³². В настоящее время накоплены отдельные сведения о влиянии расчистки растворителем на химические процессы, протекающие в масляной краске³³. Было показано, что на их скорость заметно влияет относительная влажность воздуха, усиливающая молекулярное движение. Влага пластифицирует краску, вызывая ее набухание, и стимулирует ее химические изменения. При относительной влажности воздуха 40% может значительно ускориться гидролиз сложных эфиров и образование таких продуктов разложения, как комплексы ионов металлов и длинноцепочечных насыщенных жирных кислот³⁴. В частности, деградация цинковых белил (ZnO)³⁵, широко употребляемых художниками, связана с распадом ZnO³⁶ и образованием таких

²⁸ Fife G.R. et al. 2015. DOI: 10.1002/mrc.4164

²⁹ Hedley G. et al. 1990. DOI: 10.1179/sic.1990.35.s1.022; Burnstock A. et al. 1992. DOI: 10.2307/1506344; McGlinchey C.W. et al. 1990. DOI: 10.1557/PROC-185-93; Mecklenburg M.F. et al. 2004. DOI: 10.1557/PROC-852-003.1; Erhardt D. et al. 2005. DOI: 10.2307/25487732; Prati S. et al. 2019. DOI: 10.1039/C9NJ00186G; Fife G.R. et al. 2015. DOI: 10.1002/mrc.4164

³⁰ Baij L. et al. 2020. DOI: 10.1186/s40494-020-00388-x

³¹ Baij L. et al. 2019a. DOI: 10.1186/s40494-019-0273-y; Baij L. et al. 2018. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00890

³² Baij L. et al. 2019a. DOI: 10.1186/s40494-019-0273-y

³³ Phenix A. et al. 2001. DOI: 10.1179/sic.2001.46.Supplement-1.47; New insights into the cleaning of paintings... 2013. DOI: 10.5479/si.19492359.3.1; Kahrin K. et al. 2009. DOI: 10.1016/j.saa.2009.08.051; Baglioni P. et al. 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-813910-3.00009-4; Gels in the conservation of art. 2017.

³⁴ Baij L. et al. 2019a. DOI: 10.1186/s40494-019-0273-y; Baij L. et al. 2018. DOI: 10.1002/anie.201712751

³⁵ Artist's pigments: A handbook of their history and characteristics. 1986.

³⁶ Baij L. et al. 2019b. DOI: 10.1039/C9RA06776K

комплексов³⁷. При ускоренном старении в течение 22 дней, которому были подвергнуты экспериментальные выкраски цинковых белил, их поверхность становилась все более матовой, желтела, а в слое происходил гидролиз сложных эфиров льняного масла, высвобождение свободных жирных кислот и, в конечном счете, образование цинковых мыл.

Наконец, нельзя сбрасывать со счетов и то, что многие органические растворители токсичны для человека и окружающей среды³⁸, а их использование создает проблему утилизации отходов.

Накоплены некоторые сведения о влиянии жидких расчищающих составов на слои акриловой эмульсионной краски. В последнее время реставраторы (Р. Волберс и сотрудники), пытаясь уменьшить набухание слоя акриловой краски или вымывание из нее оригинальных компонентов, сосредоточились на регулировании pH, электропроводности и ионной силы водосодержащих расчищающих составов³⁹.

И все же современные знания о влиянии растворителей на физико-химические процессы, протекающие в краске *одновременно*, но с разной интенсивностью, ограничены. Отсутствуют и комплексные процедуры для надежной оценки безопасности расчистки. Все это крайне затрудняет обоснованный выбор методики. Поэтому возобладало мнение, что воздействие растворителя на живопись должно быть сведено к минимуму как по количеству, так и по времени. Один из способов добиться этого – изменение консистенции жидких расчищающих составов.

³⁷ Hageraats S. et al. 2019. DOI: 10.1021/acs.analchem.9b02443; Baij L. et al. 2018. DOI: 10.1002/anie.bao201712751

³⁸ Pascoe M. 1980.

³⁹ Dillon C.E. et al. 2014. DOI: 10.1179/2047058412Y.0000000076

2. Иммобилизация жидких расчищающих составов

Неуправляемость жидких составов при нанесении традиционными способами (тампоном, кистью или в компрессе) – следствие их консистенции и низкой вязкости. Очевидно, что сделать расчистку более щадящей для произведения и более безопасной для окружающей среды и реставратора можно, иммобилизовав эти составы. Иммобилизация позволит ограничить расчищающее действие по площади, составы будут меньше проникать внутрь произведения и меньше испаряться⁴⁰. Известный старый способ иммобилизации – загущение воском. Однако практика показала, что воскодержащие пасты непросты в применении, но главное – их остатки крайне трудно удалить.

В XX веке научный скептицизм по поводу критериев безопасности и эффективности раскрытий стимулировал поиск более щадящих расчищающих средств и процедур⁴¹. За последние десятилетия реставрация радикально изменилась. Этому способствуют развитие нанотехнологий и открытия физической и коллоидной химии, предложившей реставраторам новые методы и материалы, которые позволяют преодолеть ограничения традиционных реставрационных методик, снизить стоимость и длительность работ. Универсальность новых решений в сочетании с широкой палитрой новейших реставрационных материалов дает возможность безопасно и эффективно работать с произведениями разной типологии, исполненными в разных техниках, принадлежащими разным эпохам (от классики до современности) и культурам.

Среди инновационных реставрационных материалов большую популярность приобрели гелеобразные системы или высоковязкие полимерные дисперсии⁴². Они используются для укрепления, расчистки и защиты произведений искусства. Часть из них позволяет иммобилизовать жидкие расчищающие составы.

Первый шаг в этом направлении был сделан в 80-х годах XX века, когда Ричард Волберс предложил использовать в качестве загустителей препараты полиакриловой кислоты⁴³. Чуть позднее в практику вошли производные эфиров целлюлозы, наибольшее распространение получила гидроксипропилцеллюлоза (марка *Klucel G*). Консистенция этих материалов напоминает желе (ил. 2), их большим достоинством является хорошая адгезия к шероховатым поверхностям. Затем список иммобилизующих веществ стал расти.

⁴⁰ Burnstock A. et al. 1996.

⁴¹ Khandekar N. 2000. DOI: 10.1179/sic.2000.45.s3.003

⁴² Baglioni P. et al. 2014. DOI: 10.1016/j.cis.2013.09.008; Baglioni P. et al. 2015. DOI: 10.1007/s00339-015-9364-0

⁴³ Wolbers R. 2000; Byrne A. 1991. DOI: 10.1179/bac.1991.17.3-4.001



Ил. 2. Носители желеобразной консистенции:

1. Носитель на основе полиакриловой кислоты (*Carbopol Ultrez 10*)
(doi: 10.1021/la804306w);
2. Носитель на основе гидроксипропилцеллюлозы (*Klucel G*)
(doi: 10.1016/j.jcis.2018.10.025)

Такие вещества часто называют гелями⁴⁴, но с химической точки зрения по отношению ко многим из них это определение неточное. Вероятно, более уместно называть их согласно функции – *носителями* расширяющих составов.

Расчистки с помощью носителей стали радикальным шагом вперед по сравнению с традиционными методами. Однако первые носители, принятые реставраторами, имеют ограничения. Одно из главных – невозможность полного удаления носителя по завершении работы⁴⁵. Его остатки приходится смывать органическими растворителями и водосодержащими составами⁴⁶. Ситуация оказывается абсурдной: к носителю обращаются, когда нужно избежать нанесения на произведение свободных растворителей, но избавиться от остатков носителя удается, лишь промывая поверхность именно такими растворителями. Кроме того, завершающая промывка оказывает дополнительную физико-химическую и механическую нагрузку на объект реставрации. Но самое неприятное заключается в том, что на фактурных и пористых поверхностях она малоэффективна⁴⁷, полного удаления остатков носителей на основе полиакриламида или производных целлюлозы с таких поверхностей достичь не удается⁴⁸.

Однако проблема заключается не только в остатках носителя. Для безопасной расчистки важна его способность удерживать

⁴⁴ Bertolucci S. et al. 2001.

⁴⁵ Solvent gels for the cleaning of works of art... 2004; Stulik D. et al. 2002.

⁴⁶ Domingues J.A.L. et al. 2013. DOI: 10.1021/la3048664; Casoli A. et al. 2013. DOI: 10.1007/s10570-013-9975-6; Volk A. et al. 2014. DOI: 10.1007/978-3-319-10100-2_26; Burnstock A. et al. 2000b. DOI: 10.1179/sic.2000.45.Supplement-1.34

⁴⁷ Burnstock A. et al. 1996.

⁴⁸ Burnstock A. et al. 2000a; Casoli A. et al. 2014. DOI: 10.1007/s11356-014-2658-5

жидкость в больших количествах, но высвободить ее очень ограничено. Именно скупое высвобождение расчищающего состава позволяет избежать его растекания. Кроме того, минимальное количество растворителя на поверхности – залог того, что он мало диффундирует вглубь произведения, следовательно, слабо повлияет на оригинальные слои и не увлечет за собой растворенные нежелательные материалы. Наконец, высокое удержание расчищающего средства в матрице носителя ограничивает испарение растворителя, что делает расчистку, во-первых, более эффективной, а во-вторых, менее токсичной. Последнее особенно важно. Необходимость сохранения окружающей среды была осознана обществом и наукой не сразу, но в настоящее время требования экологической безопасности любой сферы деятельности, использования малотоксичных и экологически чистых продуктов становятся все более императивными.

Очень важно, чтобы носитель обладал макропористой структурой. Именно она позволяет расчищающей жидкости перемещаться в толще его пласта, что существенно повышает эффективность расчистки.

По всем этим показателям препараты полиакриловой кислоты и эфиры целлюлозы – не самые удачные носители.

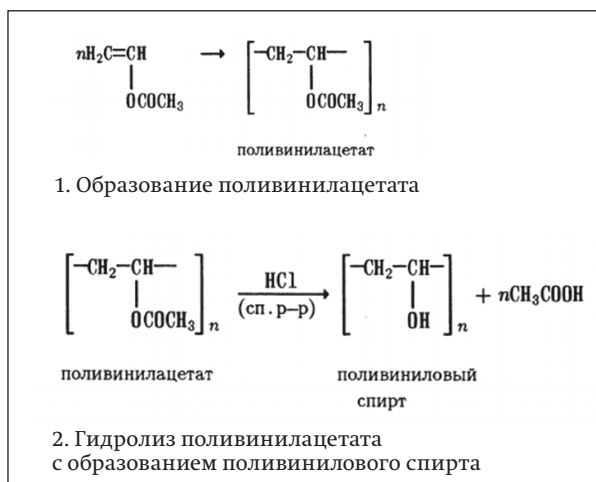
Стремление преодолеть эти недостатки побудило к многочисленным научным изысканиям, результатом которых стало расширение палитры носителей. Эти исследования продолжаются, но даже имеющийся ныне ассортимент позволяет выбирать носитель для ювелирной настройки реставрационной методики, добиваться его точнейшего соответствия как задаче, стоящей перед реставратором, так и свойствам реставрируемого объекта.

3. Гидрогели на основе поливинилового спирта

В текущем столетии в реставрацию пришло целое семейство носителей, изготовленных на основе поливинилового спирта (ПВС), впервые опубликованного Вилли О. Геррманном и Вольфрамом Хенелем в 1927 году⁴⁹. Это водорастворимый длинноцепочечный полимер. Первым этапом его синтеза является полимеризация винилацетата. Затем из синтезированного поливинилацетата (он может иметь разную молекулярную массу) путем гидролиза, проводимого при щелочных значениях pH и приводящего к отщеплению ацетата, получают вещество, называемое поливиниловым спиртом (ил. 3). Гидролиз поливинилацетата обычно не доводится до завершения. Частично гидролизированный поливинилацетат – полимер, в котором содержатся как спиртовые / гидроксильные группы, так и О-ацетильные группы, сохранившиеся от негидролизованного винилацетата. Варьируя условия синтеза можно получить молекулы с различными соотношениями ацетильных и спиртовых / гидроксильных групп. Иными словами, одно и то же вещество можно назвать поливинилацетатом с 50% степенью гидролиза или поливиниловым спиртом (ПВС), содержащим 50% остатков ацетильных звеньев. При степени гидролиза > 50% полимер чаще называют поливиниловым спиртом (хотя истинным спиртом следовало бы называть полимер, в котором не осталось ни одного ацетильного остатка, то есть гидролизированный на 100%), а при степени гидролиза < 50% обычно говорят о поливинилацетате. Эту расплывчатость терминологии следует учитывать при чтении зарубежной литературы, посвященной рассматриваемой теме.

Ил. 3.

Этапы синтеза
поливинилового
спирта (ПВС)



⁴⁹ Herrmann W.O. et al. 1927. DOI: 10.1002/cber.19270600733

В продаже имеется широкий диапазон поливиниловых спиртов с разной степенью гидролиза и разными молекулярными массами. Оба эти показателя влияют на химические свойства ПВС, его растворимость и способность к образованию кристаллитов (мелких кристаллоподобных структур), которые, как будет показано ниже, играют важнейшую роль в формировании матрицы носителя⁵⁰. Таким образом, существует возможность выбрать тот тип ПВС, свойства которого будут лучше всего способствовать решению задачи, возникающей перед реставратором в каждом конкретном случае.

В 70-х годах XX века начали изучать методы приготовления химически сшитых гидрогелей ПВС, была детально изучена реакция «сшивания» цепей этого полимера, а также взаимосвязь между процессом «сшивания», концентрацией ПВС и временем гелеобразования⁵¹.

С рубежа XX–XXI веков интерес к этому старейшему и хорошо изученному материалу стремительно рос, что неудивительно – многообразие применений гидрогелей на основе ПВС изумляет. Оно объясняется их свойствами: химической стабильностью, нетоксичностью, биосовместимостью, неиммуногенностью, простотой в обработке, упругостью, гибкостью, механической прочностью, высокой пористостью, которая определяет их высокое водопоглощение, высокое водоудержание и контролируемое высвобождение воды. Кроме того, некоторые из них способны к самовосстановлению (ил. 4) и обладают памятью формы (ил. 5)⁵². Наконец, они недороги.

Гидрогели ПВС соответствуют требованиям, предъявляемым к биомедицинским полимерам. Их используют для доставки лекарств к органам и тканям, причем механизм высвобождения из них лекарственных средств дает возможность значительно продлить время действия препарата, снизив его дозировку. Например, длительное высвобождение инсулина позволяет создавать лекарства пролонгированного действия для пациентов с сахарным диабетом.

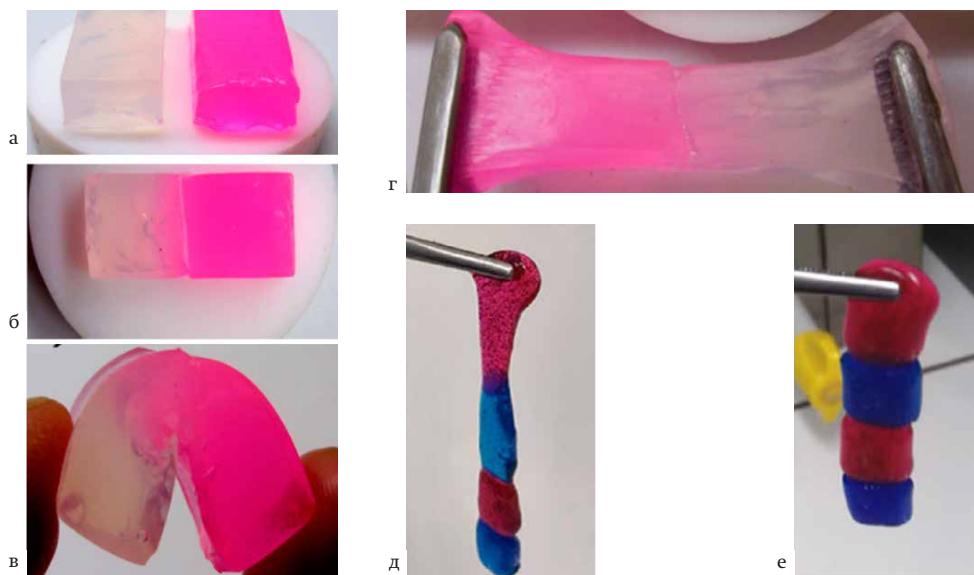
После десятилетий исследований, благодаря прогрессу исследовательских технологий, применение гидрогелей ПВС необыкновенно расширилось. Их стали применять для 3D-печати ткане-инженерного материала⁵³. Гидрогели ПВС, структурно похожие на хрящ и выдерживающие большие нагрузки, могут служить разновидностью инновационного бесклеточного имплантата – быть заменителями суставного хряща

⁵⁰ Hassan C.M. et al. 2000a. DOI: 10.1007/3-540-46414-X_2

⁵¹ Peppas N.A. 1975. DOI: 10.1002/masp.1975.021761125; Peppas N.A. et al. 1976b. DOI: 10.1002/pol.1976.170140216; Peppas N.A. et al. 1977a. DOI: 10.1002/app.1977.070210704; Peppas N.A. et al. 1977b. DOI: 10.1002/jbm.820110309

⁵² Zhang H. et al. 2012. DOI: 10.1021/mz300451r; Wang M. et al. 2021. DOI: 10.1155/2021/2225426

⁵³ Chen Z. et al. 2019. DOI: 10.1002/adfm.201900971; Thavornnyutikarn B. et al. 2014. DOI: 10.1007/s40204-014-0026-7



Ил. 4. Примеры самовосстановления гидрогелей ПВС:
 а). Гидрогель ПВС (35% ПВС) приготовлен методом замораживания / оттаивания; один из двух фрагментов окрашен родамином для наглядности;
 б). Совмещение «встык» двух фрагментов гидрогеля (время контакта – 12 часов при комнатной температуре);
 в). Проверка прочности «срачивания» фрагментов гидрогеля на изгиб;
 г). Проверка прочности «срачивания» фрагментов гидрогеля растяжением (doi: 10.1021/mz300451g);
 д). Проверка прочности «срачивания» четырех фрагментов гидрогеля ПВС/Б методом подъема (3% ПВС, 0,6% буры); фрагменты окрашены в разные цвета для наглядности;
 е). Проверка прочности «срачивания» четырех фрагментов гидрогеля ПВС/Б + агароза методом подъема (3% ПВС, 0,6% буры, 1% агарозы); фрагменты гидрогеля окрашены в разные цвета для наглядности (doi: 10.1186/s40494-020-00447-3)



Исходная форма	Распрявленный образец	Через 10 мин	Через 20 мин	Через 30 мин	Через 45 мин
<u>ПРИ ПОГРУЖЕНИИ В ВОДУ</u>					

Ил. 5. Примеры «памяти формы» у гидрогеля ПВС под действием растворителя (doi: 10.1155/2021/2225426)

или каркасами для его регенерации, их используют для изготовления раневых повязок (ил. 6) и даже биопротезов клапанов сердца⁵⁴. Сходство гидрогелей ПВС с мягкими тканями человека по составу, структуре и свойствам, а также биологическая устойчивость к старению делают их потенциальными кандидатами для тканевой инженерии – изготовления искусственного стекловидного тела, искусственных роговицы и радужной оболочки.

Способность гидрогелей ПВС к самовосстановлению и присущая им память формы делают их пригодными и для 4D-печати, то есть для создания таких материалов, которые под воздействием внешних факторов (температуры, света, внешней силы или pH) могут изменяться со временем, которое в данном случае рассматривается как четвертое измерение.

Суперабсорбенты многоразового использования, с высокой эффективностью удаляющие загрязняющие вещества и ионы тяжелых металлов из сточных вод, опресняющие морскую воду, разделяющие масла и воду, – все это гидрогели ПВС. Упомянем также косметические средства, упаковочные материалы, клеи, синтетические волокна, сырье текстильной промышленности, добавки для пищевой промышленности, агенты гидропоники в сельском хозяйстве, суперконденсаторы, колориметрические датчики, биосенсоры, материалы мягкой робототехники, основу электронной кожи... Это далеко не полный список применений гидрогелей ПВС.

⁵⁴ Wan W.R. et al. 2002. DOI: 10.1002/jbm.10333



Ил. 6. Примеры применения гидрогелей ПВС в биомедицине:

1. Искусственная вертлужная впадина, изготовленная из гидрогеля ПВС;
 2. Искусственный хрящ ушной раковины, изготовленный из гидрогеля ПВС;
 3. Биоадгезивная раневая повязка на основе гидрогеля ПВС
- (doi: 10.1155/2021/2225426)

В конце первого десятилетия XXI века ПВС, давно известный реставраторам как удачное связующее для грунтов, предстал в новой роли – как вещество, на основе которого можно создавать носители для жидких расчищающих составов⁵⁵.

⁵⁵ Carretti E. et al. 2004. DOI: 10.1021/la0495175

4. Носители на основе поливинилового спирта, сшитого бурой (ПВС/Б)

Концентрированный водный раствор ПВС (степень гидролиза > 98%) при комнатной температуре превращается в опалесцирующий гель. Его образование обеспечивают слабые внутри- и межмолекулярные водородные связи. Такой гель вязок и обладает плохими механическими свойствами.

Для получения прозрачных гелей ПВС, обладающих высокой механической прочностью и содержащих большое количество воды, необходимо создать идеальную по структуре трехмерную полимерную сетку. Этого добиваются различными методами (физическим, химическим, радиационным) «сшивания» полимерных цепей, происходящего при различных условиях. В реставрации применяют носители, образованные путем физического и химического «сшивания» полимерных цепей ПВС.

ПВС образует гелеобразные системы при добавлении в его раствор сшивающего агента (например, буры, ванадата, сульфида сурьмы). При добавлении в раствор ПВС буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) формируется трехмерная сетка поливинилового спирта / борат (ПВС/Б)⁵⁶. Вначале, когда концентрация ПВС в водном растворе превышает порог гелеобразования, бора вступает в реакцию этерификации с двумя соседними спиртовыми / гидроксильными группами, расположенными на одной полимерной цепи. Затем происходит повторная этерификация с другим набором спиртовых / гидроксильных групп, которые могут находиться либо на той же полимерной цепи, либо на других близкорасположенных полимерных цепях (ил. 7). Механизм образования сложных эфиров бората со спиртовыми / гидроксильными группами, имеющимися на полимерных цепях (или механизм «сшивания» полимерных цепей бурой), называют «ди-диол» – в нем участвуют два диольных звена и один ион бората⁵⁷. Образующиеся эфирные связи значительно прочнее, чем водородные связи. В результате такого «сшивания» в растворе ПВС образуется структура, подобная каркасу⁵⁸. Эта структура иммобилизует жидкость. Однако растворитель, введенный в сетку гелеобразного материала ПВС/Б, сохраняет многие свойства свободной жидкости.

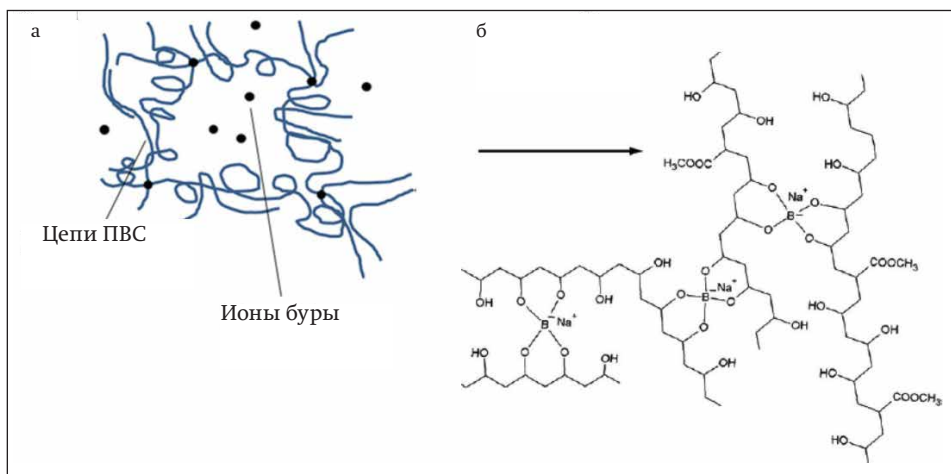
В последние десятилетия системы ПВС/Б были широко изучены аналитическими методами, выяснены их структура и свойства.

Частота «сшивок» в системе ПВС/Б велика, поэтому носитель ПВС/Б обладает достаточной пластичностью.

⁵⁶ Schultz R.K. et al. 1969. DOI: 10.1021/ma60009a014; Rietjens M. et al. 2005. DOI: 10.1002/ejic.200400674

⁵⁷ Cheng A.T.Y. et al. 1981. DOI: 10.1002/app.1981.070261134

⁵⁸ Lin H.L. et al. 2005. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.04.074



Ил. 7. Структура гидрогеля ПВС:

а). Схема строения геля ПВС/Б (doi: 10.1186/s40494-015-0053-2);

б). Химическое строение геля ПВС/Б

Механизм и специфическая природа поперечной «шивки» зависят от концентраций ПВС и буры, от их соотношения⁵⁹, от pH и температуры⁶⁰.

Повышение концентрации полимера приводит к формированию более упругих гелей. Наименьшая концентрация ПВС (степень гидролиза 75%), необходимая для формирования протяженной трехмерной сетки, составляет 3%. Система с 3% ПВС обладает упругостью⁶¹, позволяющей без усилия, легко снимать ее с расчищаемой поверхности, тогда как система с 2% ПВС слишком мягка⁶², удалять ее трудно (ил. 8). На упругость и стабильность носителя больше влияют молекулярная масса и концентрация полимера, чем концентрация буры⁶³. Доказано, что упругость систем ПВС/Б увеличивается с ростом концентрации ПВС с 2 до 3% и концентрации буры с 0,4 до 0,6%. С возрастанием концентрации буры количество поперечных связей также возрастает, что сначала ведет к формированию механически более упругого материала. Однако избыток буры может вызвать расслоение, образование двухфазной системы и отделение части жидкости из геля.

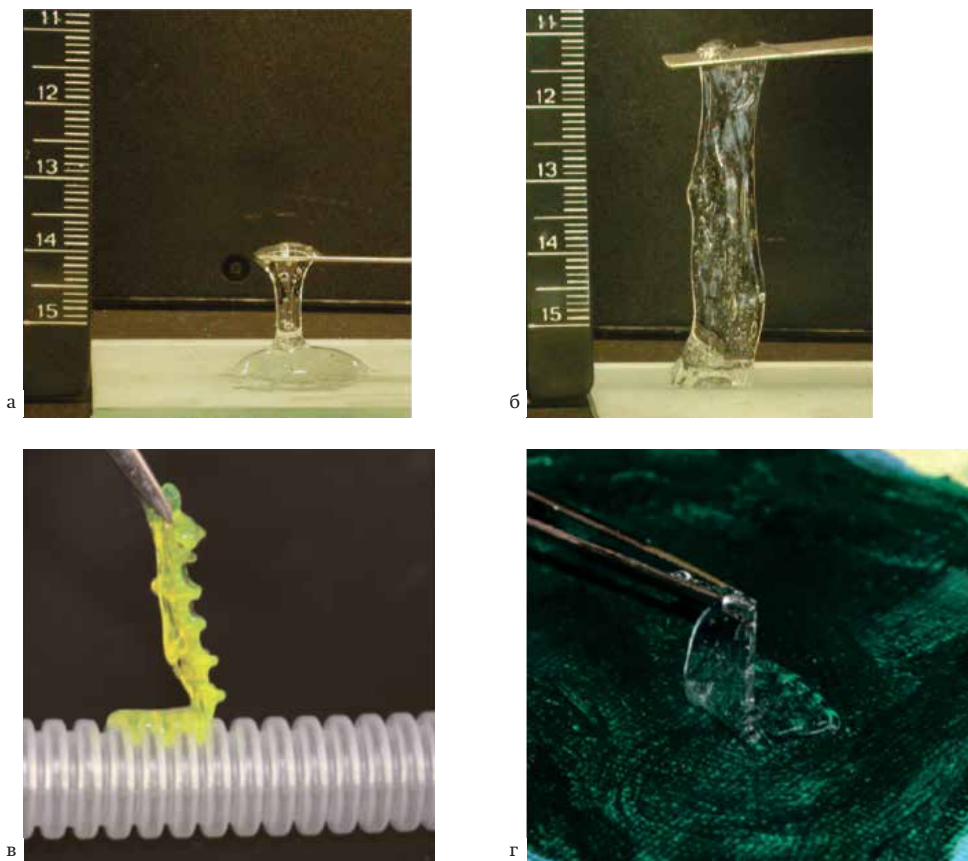
⁵⁹ Koike A. et al. 1995. DOI: 10.1021/ma00111a029

⁶⁰ Wu W.L. et al. 1990. DOI: 10.1021/ma00210a020

⁶¹ Juntanon K. et al. 2008. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2007.12.023; Wu L. et al. 2008. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2007.08.007; Chen C.Y. et al. 1997. DOI: 10.1016/S0032-3861(96)00765-3; Koike A. et al. 1995. DOI: 10.1021/ma00111a029; Wu W.L. et al. 1990. DOI: 10.1021/ma00210a020; Keita G. et al. 1995. DOI: 10.1016/0032-3861(95)90674-Q

⁶² Riedo C. et al. 2015. DOI: 10.1186/s40494-015-0053-2

⁶³ Angelova L.V. et al. 2011. DOI: org/10.1021/la202179e; Kanaya T. et al. 2006. DOI:10.1016/j.physb.2006.05.289



Ил. 8. Внешние характеристики гидрогелей ПВС:

- а). Пласт носителя ПВС/Б (2% / 0,4%),
загруженный 20% водным раствором 1-пропанола;
б). Пласт носителя ПВС/Б (3% / 0,6%),
загруженный 20% водным раствором 1-пропанола (doi: 10.1021/la804306w);
в). Отслоение носителя ПВС/Б (подкрашен зеленым красителем для наглядности)
с текстурной поверхности (doi: 10.1179/2047058413Y.0000000112);
г). Отслоение носителя ПВС/Б с гладкой поверхностью (doi: 10.1021/la2015786)

Формирование геля сильно зависит от рН. Упругие системы могут образовываться только при $\text{pH} > 7,5-8$. Снижение рН не позволяет получить стабильный гель – система остается вязкой жидкостью, а при $\text{pH} > 9-10$ она становится жесткой⁶⁴.

⁶⁴ Angelova L.V. et al. 2015a. DOI: 10.1179/2047058413Y.000000011210.1179/2047058413Y.0000000112

Температура, при которой сетка теряет прочность, значительно повышается при увеличении концентрации ПВС, а концентрация «сшивающего» агента гораздо менее важна, поскольку формирование трехмерной структуры в большей степени определяется перекрыванием (своего рода «запутыванием») полимерных цепей, чем их поперечным «сшиванием» бурой⁶⁵.

Носители ПВС/Б обладают способностью к самовосстановлению, то есть к спонтанному образованию новых связей, когда старые связи оказываются разорванными. С реологической точки зрения, носители ПВС/Б – не гели⁶⁶, а вязкоупругие дисперсии с динамической сеткой. Именно непрочность связей между ионами бора и спиртовыми / гидроксильными группами, расположенными на цепях ПВС, – причина способности пласта к самовосстановлению. Энтальпия образования (– 35 кДж/моль) и расщепления этих связей низка⁶⁷, следовательно, «сшивки» неустойчивы – они легко формируются, столь же легко разрушаются и могут быть легко преобразованы. Кроме того, подвижность цепей ПВС и свободных ионов бората еще больше облегчает образование связей между соприкасающимися фрагментами носителя, что и ведет к самовосстановлению⁶⁸.

Принцип приготовления носителя ПВС/Б состоит в следующем. Готовят 4% раствор буры в воде. В этот раствор добавляют ПВС (степень гидролиза 99%, молекулярная масса 124–186 кДа), доводя его концентрацию до 2%. Все операции проводят при перемешивании, при температуре 90°C, в течение 3-х часов⁶⁹. При приготовлении необходимо использовать колбу с так называемым обратным холодильником – несложным приспособлением, позволяющим сохранить концентрацию веществ в растворе даже при его длительном кипячении, что достигается путем конденсирования паров и возврата конденсата в реакционную среду.

Прозрачность полученного носителя позволяет зрительно контролировать течение расчистки. Носитель способен удерживать большое количество расчищающего состава, ограничивая его проникновение вглубь объекта и растекание по поверхности, отчасти и по вертикальной, что особенно важно для работы с настенной живописью. В начале

⁶⁵ Kanaya T. et al. 2006. DOI: 10.1016/j.physb.2006.05.289; Kjørniksen A.L. et al. 1996. DOI: 10.1021/ma960094q

⁶⁶ Burchard W. 1990; Almdal K. et al. 1993. DOI: 10.1016/0966-7822(93)90020-I; Bagliioni P. et al. 2013. DOI: 10.1021/la304456n; Angelova L.V. et al. 2011. DOI: 10.1021/la202179e; Angelova L.V. 2013.

⁶⁷ Sinton S.W. 1987. DOI: 10.1021/ma00176a018

⁶⁸ Cai G. et al. 2017. DOI: 10.1002/advs.201600190; Wang Z. et al. 2016. DOI: 10.1039/C6TA08018A; Lu B. et al. 2017. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02279.1021/acssuschemeng.6b02279

⁶⁹ Lazidou D. et al. 2019. DOI: 10.1007/s12520-019-00917-1

внедрения этого носителя в практику считалось, что он не требует завершающих промывок или механического удаления остатков (об этом см. ниже).

Применение

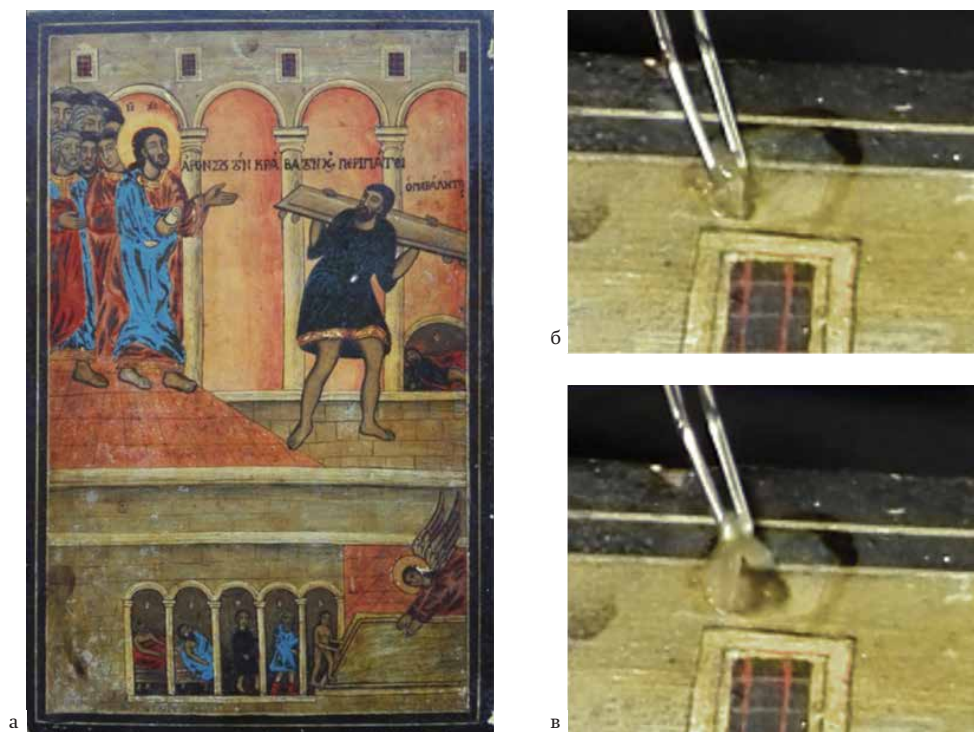
В некоторых случаях носитель ПВС/Б сам может служить расчищающим средством за счет того, что в нем имеется свободная вода. В эксперименте носитель ПВС/Б (без введенных в него органических растворителей) комнатной температуры, нанесенный шпателем на 30 секунд на свежие лаки, не оказывал на них никакого действия. Это неудивительно, поскольку природные смолы нерастворимы в воде. Однако с состаренными, окислившимися лаками дело обстоит совсем иначе. При старении лака его pH снижается, в нем образуются полярные гидрофильные соединения, в том числе карбоновые кислоты, следовательно, для его растворения подходит более полярный растворитель, чем растворитель, хорошо удаляющий свежую смолу⁷⁰. На экспериментальных образцах пласти ПВС/Б успешно удаляли состаренные лаки, хотя эффективность этого действия изменялась от лака к лаку. После обработки носителем ПВС/Б мастикса, даммары, шеллака, сандарака и копала на экспериментальном образце оставался лишь их тонкий (порядка 10 мкм) слой / патина. Наличие этого слоя было положительным – он гарантировал интактность нижележащей краски. Мاستикс, даммару и шеллак удалось удалить полностью, от сандарака и копала сохранялись остатки. Однако канифольный лак, слой которого был наиболее тонким, удалился полностью, слой краски, лежавший под ним, серьезно пострадал, а пленка ПВС/Б частично сохранилась на обрабатываемой поверхности⁷¹.

Результаты этих опытов легли в основу методики, примененной при расчистке двух икон, написанных темперой и покрытых старым темным шеллаком. На икону «Исцеление расслабленного» (XIX в.; дерево, темпера; Церковь святого Георгия, Палеохора, Греция) носитель ПВС/Б укладывали при комнатной температуре с помощью шпателя и пинцета и снимали пинцетом через несколько минут. Снятая пленка носителя обрела выраженный коричневый цвет, а обработанный участок – былую яркость колорита (ил. 9).

На иконе «Деисус» (1837; дерево, темпера; Частное собрание) изображения были почти неразличимы под растрескавшимся слоем шеллака и обильными загрязнениями. Раскрытие этого произведения «вслепую» органическими растворителями сочли слишком рискованным. Нанесение состава ПВС/Б не дало эффекта – слой загрязнений был

⁷⁰ De la Rie E.R. 1988. DOI: 10.1179/sic.1988.33.2.53; De la Rie E.R. 1989. DOI: 10.1021/ac00196a003; Feller R.L. et al. 1975. DOI: 10.1179/019713675806156654

⁷¹ Lazidou D. et al. 2019. DOI: 10.1007/s12520-019-00917-1



Ил. 9. Раскрытие темперной живописи с помощью гидрогеля ПВС:
 а). Икона «Исцеление расслабленного» (XIX в.; дерево, темпера;
 Церковь святого Георгия, Палеохора, Греция). До раскрытия;
 б), в). Удаление пинцетом носителя ПВС/Б с живописной поверхности
 (doi: 10.1007/s12520-019-00917-1)

крайне плотным. Поэтому метод раскрытия модифицировали: пленки ПВС/Б нагревали термощпателем непосредственно на иконе. Известно, что этот носитель сохраняет вязкоупругие свойства при нагревании до 70°C. Пробы показали, что уже при нагреве до 40–50°C количество лака, адсорбированного носителем, возрастало, а дальнейшее повышение температуры не изменило эффективности расчистки. Шеллак и загрязнения были удалены с помощью пленки ПВС/Б, подогретой до 40–50°C⁷².

Другой пример – удаление с настенной росписи «Страшный суд» (Карло Карра; 1938–1939; гипсовая штукатурка, краски на яичном белке; Палаццо-ди-Джустиция, Милан) равномерного тонкого темно-серого слоя атмосферных загрязнений, состоящего из сажи / копоти. Художник

⁷² Lazidou D. et al. 2019. DOI: 10.1007/s12520-019-00917-1

использовал вещества, высокочувствительные к воде (гипс в грунте, яичный белок в качестве связующего красок). Пробные удаления поверхностных загрязнений показали: дистиллированная вода растворяет их, но, проникая в пористую структуру штукатурной основы, влечет набухание связующего и последующее локальное побеление поверхности. Чтобы избежать этих побочных эффектов, испробовали носитель ПВС/Б (степень гидролиза 75%). От носителя требовался хороший контакт с обрабатываемой поверхностью и высокие упругость и вязкость, позволяющие легко удалять его. Поэтому выбрали высокую концентрацию ПВС – 7%.

Полимер растворяли в воде при 85°C в течение 2-х часов, при перемешивании. Перед приготовлением носителя ПВС обильно промыли дистиллированной ледяной водой и высушили под вакуумом, чтобы удалить побочные продукты и свободные остатки ацетата. Затем по каплям медленно добавляли небольшие порции 4% водного раствора буры, при постоянном перемешивании. При добавлении буры состав загустевал в течение нескольких минут.

Систему наносили шпателем на 4 минуты. Из-за высокой вязкости носителя проникновение воды в пористую подложку было сведено к минимуму, а его пластичность позволяла легко и полностью снимать его пинцетом. После первой обработки на поверхности осталось некоторое количество темных загрязнений, которые удалось полностью удалить в результате повторного нанесения состава. Таким образом, описываемый метод давал возможность осуществлять выборочную расчистку – контролируруемую и постепенную⁷³.

И все же чаще носитель ПВС/Б применяют не в чистом виде, а загрузив его различными расчищающими составами. Чистый ПВС нельзя растворять в органических жидкостях из-за его высокой полярности. Однако, поскольку на основной цепи большинства марок ПВС сохраняются ацетильные группы, его удается растворять в довольно широком диапазоне смесей вода / растворитель, то есть использовать для приготовления носителей, загруженных небольшими порциями органической жидкости.

В 2009 году была изучена возможность введения в носитель ПВС/Б распространенных в реставрации органических растворителей – 1-пропанола, пропиленкарбоната, 1-пентанола, циклогексанона и 2-бутанола⁷⁴. Оказалось, что высоко-полярный пропиленкарбонат разрывает «сшивки» в трехмерной сетке носителя, вследствие чего пленка ПВС/Б разжижается. Но добавление четырех других растворителей делало пленку ПВС/Б более прочной; прочность увеличивалась при добавлении циклогексанона > 1-пентанола > 1-бутанола > 1-пропанола.

⁷³ Carretti E. et al. 2014. DOI: 10.1039/c4sm00355a

⁷⁴ Carretti E. et al. 2009. DOI: 10.1021/la804306w

Принцип приготовления системы ПВС/Б + 1-пропанол состоял в следующем. Буру предварительно растворяли в воде с последующим добавлением желаемого количества растворителя. Затем добавляли ПВС, который предварительно растворили в воде, при перемешивании и нагревании до 90°C в течение 3-х часов. Все операции следует проводить при перемешивании в колбе с обратным холодильником для предотвращения испарения летучих компонентов системы.

Применение

Экспериментальное удаление со стекла даммарного и мастичного лаков с помощью системы ПВС/Б + 20% 1-пропанола было успешным (исследовали ПВС со степенью гидролиза 80%, молекулярной массой 47,3 кДа).

Столь же успешно было удаление окисленных потемневших реставрационных лаков с картины «Святой Стефан» (Людовико Чиголи; начало XVII в.; дерево, масло; Музей курии, Церковь Санто-Стефано-аль-Понте, Флоренция). Лаки удаляли со светлых частей изображения (другие участки уже были раскрыты традиционными методами). В этом случае систему (4% ПВС / 1% Б + 30% 1-пропанола) наносили шпателем, через 4 минуты без труда снимали, после чего лак, потерявший связь с красочным слоем, удаляли сухим тампоном. Довыборку остатков лака провели, нанеся ту же систему повторно. В этом случае хороший результат был достигнут без применения свободных растворителей.

В этой же публикации описано успешное удаление с фресково-темперной стенописи (Лоренцо ди Пьетро Веккьетта; 1446–1449; Старая сакристия Госпиталя Санта-Мария-делла-Скала, Сиена) слоя реставрационного адгезива Paraloid B-72. Слой за 30 лет потемнел, а его глянцевый блеск существенно искажал живопись. Система ПВС/Б + 40% 1-пропанол (4% ПВС со степенью гидролиза 80%, молекулярной массой 47,3 кДа, 1% бура) достаточно прочно удерживалась на опытных образцах, размещенных вертикально. На стенопись ее наносили на 25 минут, затем снимали пинцетом. На обработанных участках было четко видно исчезновение глянцевого блеска, вызванного пленкой адгезива (ил. 10). Исследователи подчеркивали, что приготовление системы удавалось при комнатной температуре, а к подогреванию растворов буры и ПВС до 50°C они прибегли, чтобы ускорить достижение однородности их смеси⁷⁵.

Позднее носитель ПВС/Б (ПВС с такой же степенью гидролиза и такой же молекулярной массой) попробовали загрузить ацетоном⁷⁶. Буру (0,4%) растворяли в воде, затем добавляли ПВС (2%), после чего смесь перемешивали и 3 часа нагревали при 90°C с обратным холодильником. Полученный носитель медленно охлаждали до комнатной температуры,

⁷⁵ Natali I. et al. 2011. DOI: 10.1021/la2015786

⁷⁶ Carretti E. et al. 2010b. DOI: 10.1016/j.culher.2010.04.002



Ил. 10. Раскрытие стенописи с помощью гидрогеля ПВС:

а). Фрагмент стенописи (Лоренцо ди Пьетро Веккьетта; 1446–1449; штукатурка, фреска и темпера; Старая сакристия Госпиталя Санта-Мария-делла-Скала, Сиена);

б). Фрагмент стенописи. В отраженном свете (виден блеск пленки Paraloid B-72), с пробной расчисткой носителем ПВС/Б, загруженным 40% водным раствором 1-пропанола;

в). Фрагмент стенописи. В отраженном свете, после пробной расчистки носителем ПВС/Б (на обработанном участке блеск пленки Paraloid B-72 исчез) (doi: 10.1021/la2015786)

затем в него вводили желаемое количество ацетона и встряхивали с помощью вортекса (вид электромеханической мешалки) в течение 10 минут. Приготовленную систему выдерживали 48 часов, чтобы обеспечить удаление из носителя пузырьков воздуха.

Опасение, что быстрое испарение высоко летучего ацетона вынудит ограничивать экспозицию системы ПВС/Б + ацетон, оказалось неосновательным. Выяснилось, что за 5 минут (время, достаточное для эффективной расчистки) теряется не более 8% от всего добавленного ацетона, следовательно, за 5 минут расчищающая способность системы, содержащей 10 или 15% ацетона, почти не изменится.

Сначала систему ПВС/Б + ацетон опробовали на предметных стеклах, затем – на золоченой поверхности, нанеся шпателем и через 10 минут удалив пинцетом. С помощью аналитических методов исследования удалось доказать, что на позолоте нет остатков расчищающей системы. Пластичность системы (способность сохранять целостность при несильном механическом воздействии) позволяет легко и полностью удалять ее.

Систему ПВС/Б + 15% ацетона применили для раскрытия образа «Коронование Мадонны в окружении святых» (Нери ди Биччи; XV в.; дерево, темпера; Городской музей, Пеша, Италия). Живопись была покрыта двумя слоями коричневого шеллака. Верхний слой состоял

из сгустков, нижний – более равномерный – был прочно связан с краской. Пробы показали, что сгустки шеллака размягчаются при воздействии тампоном, смоченным смесью ацетона и бензилового спирта (10%), после чего их легко снять шпателем. Но удаление нижнего слоя шеллака составило проблему: на изображениях красных плащей святой Екатерины и святого Иеронима удаление шеллака с помощью тампонов, смоченных ацетоном, или бензиловым спиртом, или смесями ацетона и бензилового спирта в разных пропорциях, затрагивало киноварь, которая была чувствительна и к водосодержащим, и к полярным органическим жидкостям. Тактику изменили, заключив расчищающий состав в носитель ПВС/Б. При этом пришлось отказаться от смеси ацетона с бензиловым спиртом – при ее добавлении к носителю система становилась мутной и нестабильной. Однако добавление в носитель одного ацетона, при экспозиции не более 5 минут, позволило полностью размягчить шеллак и удалить его, не повредив слой киновари.

Интересен еще один опыт работы составом ПВС/Б (6% ПВС со степенью гидролиза 75%, 1% бура), загруженным смесью ацетон + вода в соотношении 30:70. Задачей было удалить темные слои лаков и реставрационных покрытий разного состава с картины «Возвращение рыбака» (Г.О. Таннер; 1917 и 1919; Смитсоновский музей американского искусства, Вашингтон). Картина исполнена на холсте в смешанной технике (экспериментальные смеси темперы, клеевых красок, смол) и характеризуется выраженной фактурой красочного слоя. Состав ацетон + вода в соотношении 30:70, будучи нанесен тампоном, не повлиял на потемневшее покрытие. При попытке раскрытия этим же составом, загруженным в носитель ПВС/Б, при экспозиции 1 минуту эффекта также не было. Однако при удлинении экспозиции до 4-х минут, покрытие размягчилось, его легко удалили тампоном со смесью изопропилового спирта с уайт-спиритом, которая сама по себе также была неэффективной. Оказалось, что носитель ПВС/Б способствует размягчению слоя старого покрытия, давая возможность успешно вести расчистку смесями растворителей, которые в свободном состоянии не действуют⁷⁷.

К сожалению, высокая гидрофильность ПВС не позволяет загружать в него малополярные органические растворители. Для приготовления носителей, в которые можно загружать значительные количества органического растворителя, на основной цепи полимера должно присутствовать много ацетильных групп, то есть он должен быть слабо гидролизованым. Полимеры ПВС, гидролизованные слабо, могут быть растворены в чистых полярных органических растворителях, таких как метанол, этанол, н-пропиловый и изопропиловый спирты, бензиловый спирт и другие жидкости. Начались исследования возможностей, предоставляемых ПВС с низкой степенью гидролиза.

⁷⁷ Angelova L.V. et al. 2013. DOI: 10.1179/2047058413Y.0000000112

В 2015 году было доказано, что при степени гидролиза ПВС 86–89% в носитель ПВС/Б удастся ввести больше органического растворителя⁷⁸. Однако для растворения буры (то есть для формирования самого носителя ПВС/Б) все же необходимо много воды, а такие системы, с одной стороны, не нужны в тех случаях, когда вода неэффективна, а с другой – опасны для водочувствительных поверхностей.

Понижая степень гидролиза еще более (фактически, применяя поливинилацетат (ПВА), «шитый» бурой, количества которой в этом случае очень малы), можно создать носители, в которых вода заменена органическим растворителем с высокой полярностью (метанол, диметилсульфоксид). Правда, такие составы очень трудно приготовить и, кроме того, в них всегда содержится остаточная твердая бура, что нежелательно для реставраторов. Другой вариант безводного носителя – носитель на основе низко гидролизованного ПВА, шитого триметилборатом. Главная проблема таких носителей – их крайне высокая чувствительность к воде, что определяет их нестабильность даже при нормальных атмосферных условиях⁷⁹.

Для получения стабильных безводных носителей на основе ПВС в качестве сшивающего агента применяют бензил-1,4-дихлороборную кислоту (БДБК), которая растворима и стабильна во многих органических жидкостях и соединяется со спиртовыми / гидроксильными группами низкогидролизованного ПВС в реакциях этерификации с образованием межцепочечных «сшивок».

Принцип приготовления такого носителя состоял в следующем. ПВС (степень гидролиза 40%, молекулярная масса неизвестна) промыли ледяной дистиллированной водой, профильтровали и высушили в вакууме (≈ 125 мм рт. ст.) при комнатной температуре. Затем приготовили его 6% раствор в 2-этоксипропанолу. Отдельно в 2-этоксипропанолу растворили БДБК (0,2%). Раствор БДБК переносили пипеткой в раствор ПВС при энергичном перемешивании в течение примерно 30 секунд. Заметное возрастание вязкости произошло менее чем за минуту. Прозрачный мягкий гомогенный состав оставался стабильным при комнатной температуре в закрытых флаконах не менее 5 суток.

Применение

Описанный состав помог в расчистке деревянного Бюста-реликвария (Италия; XVI в.; Собрание компании «Gold Leaf Studios», Вашингтон), покрытого клеевым золочением, програвированным до болюсного грунта. При поступлении на реставрацию золото и гравировка на реликварии были неразличимы под темным мутным лаком,

⁷⁸ Natali I. et al. 2011. DOI: 10.1021/la2015786

⁷⁹ Angelova L.V. et al. 2015b. DOI: 10.1039/c5sm00465a



Ил. 11. Раскрытие золоченой поверхности с помощью носителя ПВС/БДБК:
 а). Бюст-реликварий (Италия; XVI в.; дерево, левкас, золочение по болюсу; Собрание компании «Gold Leaf Studios», Вашингтон). Вид сзади;
 б). Фрагмент поверхности, покрытой темным мутным лаком; голубым контуром обведено место, выбранное для пробной расчистки;
 в). Обработка органогелем 6% ПВС в 2-этоксигэтаноле / 0,2% БДБК, время экспозиции – 10 минут;
 г). Обработка тампоном, смоченным в этаноле;
 д). Фрагмент поверхности после обработки; голубым цветом отмечено место расчистки (doi: 10.1021/acsami.7b09473)

который не реагировал на обработку тампоном с этанолом, но размягчился за 10 минут после нанесения шпателем на поверхность описываемого безводного носителя. Основную часть расчищающего состава сняли шпателем, а небольшие остатки – аккуратно прижав бумажное полотенце к поверхности. Удаление остатков было успешным, поскольку состав имеет свойство прочно прилипать к целлюлозным материалам. Размягченный лак сняли, аккуратно прокатав по поверхности тампон с этанолом. Золото и болюс в этом случае не повредились, а гравировка на реликварии стала хорошо различима (ил. 11).

Аналогичным образом, но заменив 2-этоксигэтанол на смесь этанола с водой в соотношении 95:5, приготовили состав для удаления записи с «Портрета мисс Беатрикс Листер» (Джошуа Рейнольдс; 1765; холст, масло; Национальная галерея искусств, Вашингтон). Запись состояла из смеси шеллака, олифы и пигмента и не удалялась тампоном, смоченным этанолом. На живописную поверхность шпателем нанесли безводный носитель, слегка прижав его через лист пленки (марка Mylar

(BoPET (Biaxially-oriented polyethylene terephthalate), Melinex, Hostaphan) – пленка на основе синтетического полиэфирного волокна (полиэтилен-терефталата / лавсана), производитель *DuPont*), чтобы увеличить контакт с записью и замедлить испарение растворителя. Через 5 минут воздействия гель аккуратно удалили ватным тампоном, стараясь не касаться поверхности картины. Слой записи набух. Его осторожно, без нажима соскребли заточенной бамбуковой шпажкой, а затем его остатки, имевшие вид крошки, смели с поверхности кистью⁸⁰.

Повысить совместимость носителя ПВС/Б с органическими растворителями можно, добавив в него полиэтиленгликоль (ПЭГ) – водорастворимый, биосовместимый, термопластичный полимер⁸¹. Добавки ПЭГ способствуют увеличению размера пор⁸² и размягчению носителя. Эффект размягчения может быть полезен, если, например, для расчистки нужно использовать ацетон. Как было описано выше, при добавлении ацетона носитель ПВС/Б становится более жестким⁸³, это создает неудобство при работе – такую систему трудно распределять тонкими слоями. В этих случаях добавление ПЭГ облегчает обработку поверхностей. Кроме того, носители ПВС/Б + ПЭГ меньше прилипают к поверхности и их легче удалить, чем носитель ПВС/Б⁸⁴, а добавление 1% ПЭГ (молекулярная масса 35 кДа) к носителю ПВС/Б повышает его способность удерживать жидкость.

Принцип приготовления состава ПВС/Б + ПЭГ состоит в следующем. Необходимое количество ПВС (степень гидролиза 86–89%, молекулярная масса 100 кДа) и ПЭГ нагревали в дистиллированной воде при 70–80°C, при перемешивании, до полного растворения. ПВС и ПЭГ не смешиваются полностью⁸⁵, поэтому для получения стабильной и прозрачной композиции крайне важно их идеальное растворение в обычном растворителе. Если полного растворения не происходит, гели получаются непрозрачными и быстро претерпевают синерезис – уплотнение пространственной структуры сетки с уменьшением объема геля и выделением из него жидкости. 6% буры растворяли в дистиллированной воде. Затем раствор буры, при комнатной температуре и интенсивном перемешивании, добавляли к раствору полимера до получения желаемой конечной концентрации – 0,6%. При добавлении буры загущение

⁸⁰ Duncan T.T. et al. 2017. DOI: 10.1021/acsami.7b09473

⁸¹ Riedo C. et al. 2015. DOI: 10.1186/s40494-015-0053-2; Riedo C. et al. 2017.

⁸² Zhang Y. et al. 2011. DOI: 10.1080/03602559.2010.551443; Lian Z. et al. 2012. DOI: 10.1002/app.38544

⁸³ Carretti E. et al. 2009. DOI: 10.1021/la804306w; Natali I. et al. 2011. DOI: 10.1021/la2015786

⁸⁴ Riedo C. et al. 2021. DOI: 10.3390/heritage4010019

⁸⁵ Mishra R. et al. 1999. DOI: 10.1016/S0014-3057(98)00283-3; Lai W.C. et al. 2004. DOI: 10.1002/app.20097

происходит мгновенно. Если рецептура включает присутствие еще какого-либо растворителя, его вводят в остывший раствор полимера – так удается предотвратить интенсивное испарение растворителя. Готовые составы выдерживали 2 дня для удаления из них пузырьков воздуха. Протестированные гели содержали 3% ПВС, 0,6% буры, различные количества ПЭГ и воду, или смесь воды с ацетоном в соотношении 7:3.

Применение

Систему ПВС/Б + ПЭГ, включающую 30% ацетона, протестировали на предмет ее способности удалить с высокопористого известняка пленку Paraloid B-72. В первую очередь исследователей интересовало отсутствие остатков системы по завершении обработки, а также способность удерживать в себе ацетон, что гарантировало удаление Paraloid B-72 без риска его проникновения в поры камня. Во время расчистки носитель теряет и воду, и загруженный в него растворитель, но при недолгой экспозиции (2–5 минут) испарение жидкости весьма незначительно, поэтому оно не вызывает резких изменений реологических свойств. Кроме того, во время испытаний состав покрывали предметным стеклом, предотвращая испарение жидкостей.

Носитель ПВС/Б + ацетон (без добавки ПЭГ) был мало эффективен для удаления Paraloid B-72. Ацетон легко растворяет пленку Paraloid B-72, но вода впитывается в массу камня, и растворенный Paraloid B-72 вместе с нею мигрирует в его поры. Иная картина возникает, когда расчистку проводят составом, содержащим 1% ПЭГ. Его добавление улучшает способность носителя удерживать ацетон в своем объеме, что предотвращает быстрое проникновение в камень. Было выяснено, что состав лучше всего удерживает жидкость при концентрации ПЭГ = 1%. Система с добавлением ПЭГ успешно удалила Paraloid B-72 при экспозиции 4 минуты. Систему удаляли пинцетом.

Что касается загрузки в описываемый носитель 2-пропанола, было отмечено, что эксплуатационные свойства носителя не меняются, при условии, что концентрации ПЭГ не превышают 3%.

Замечено, что поверхность, обработанная носителем с добавлением ПЭГ, высыхает быстрее и на ней не возникает помутнения, которое наблюдается при обработке носителем ПВС/Б. Предполагается, что помутнение возникает из-за сохранения в частично растворенном покрытии некоторого количества воды и/или растворителя⁸⁶.

⁸⁶ Riedo C. et al. 2021. DOI: 10.3390/heritage4010019

5. Недостатки носителя ПВС/Б

Появление носителя ПВС/Б стало значительным шагом вперед в развитии методик расчисток с помощью иммобилизованных растворителей. Носитель ПВС/Б имеет очевидные преимущества перед традиционными загустителями на основе полиакриламида или целлюлозы⁸⁷. Однако он имеет и ряд недостатков.

1. Практика показала, что при длительной экспозиции носители ПВС/Б иногда стекают по поверхности⁸⁸.

2. При незначительном механическом воздействии носители ПВС/Б склонны скользить по поверхности. Этому предложены два объяснения. Согласно первому, при воздействии носителем происходит растворение верхнего слоя поверхности, который, став жидким, вызывает скольжение. Другое объяснение: из-за кислотной природы состарившейся краски pH снижается, а кислая среда изменяет баланс ионов бора, ответственных за «сшивание» трехмерной сетки носителя, из-за чего носитель разжижается в месте контакта с «кислой» поверхностью⁸⁹.

3. Вязкая, как бы слизистая консистенция носителя ПВС/Б не позволяет разрезать его на фрагменты определенной формы, то есть применять для выборочной расчистки.

4. Та же «мягкая» консистенция носителя ПВС/Б является причиной сохранения его остатков на обработанной поверхности после удаления основной массы состава. Эта проблема стала очевидной совсем недавно. Публикации до 2021 года утверждали, что носитель удаляется полностью. Этот вывод делали, опираясь на результаты контроля с помощью инфракрасной спектроскопии методом нарушенного полного внутреннего отражения с Фурье-преобразованием (ATR-FTIR). Однако значительно более чувствительный и избирательный метод – пирролизная газовая хроматография с масс-спектрометрией (Py-GC/MS) в режиме мониторинга одиночных ионов (SIM) – обнаружил остаточные количества носителя ПВС/Б (3% ПВС (степень гидролиза 86–89%, молекулярная масса 100 кДа) + 0,6% буры). На лабораторных образцах было выяснено, что носитель ПВС/Б, содержащий ПЭГ, оставляет меньше остатков, чем ПВС/Б без ПЭГ, но, все же, добавление ПЭГ не снимает проблему полностью. Эта же проблема была выявлена и на реальных произведениях живописи.

В частности, при удалении темного пожелтевшего лака с «Портрета знатной дамы» (Неизвестный художник, пьемонтская школа; рубеж XVII–XVIII вв.; Частное собрание, Италия) с помощью носителя ПВС/Б + ПЭГ, загруженного 30% ацетона, было отмечено, что после экспозиции 2 минуты и снятия пинцетом основной массы носителя количество его остатков превышало 0,1 мг. При экспозиции более 10 минут на поверхности оставалось

⁸⁷ Casoli A. et al. 2014. DOI: 10.1007/s11356-014-2658-5

⁸⁸ Angelova L.V. et al. 2011. DOI: 10.1021/la202179e

⁸⁹ Angelova L.V. et al. 2013. DOI: 10.1179/2047058413Y.0000000112

значительное количество остатков ПЭГ. Остатки не были различимы глазом, порог чувствительности метода Фурье-ИК-спектроскопии также не позволял обнаружить их. После промывания поверхности ватными тампонами, смоченными гексаном (по мнению реставраторов, увлажненные тампоны позволяли обработать поверхность бережнее, менее механически повреждая ее, чем, если бы процедура осуществлялась сухими тампонами), следов расчищающего состава не обнаружили.

Второй случай, когда реставраторы столкнулись с проблемой удаления остатков носителя, – раскрытие от темного старого лака крупного (365×200 см) образа «Мадонна с Младенцем, ангелами и святыми Франциском Сальским и Карло Борromeо» (Рокко Команедди; 1792; Церковь Сан-Филиппо-Нери, Биелла, Италия), написанного маслом на холсте. Лак лучше всего растворялся этанолом. Для его удаления 15% этанола загрузили в носитель ПВС/Б + ПЭГ. При пробных экспозициях 2, 3, 4 и 5 минут выяснилось, что независимо от времени экспозиции, удаляется лишь часть лака. Для его полного удаления потребовалось дважды повторить нанесение по 2,5 минуты. Необходимость несколько раз обработать произведение крупного формата существенно удлиняло время реставрации, но методика имела и положительную сторону – при однократном нанесении расчищающей системы была гарантирована интактность красочного слоя. После снятия шпателем основной массы носителя на живописи обнаружили его остатки. Минимальное количество носителя, обнаруживаемое с помощью метода Py-GC/MS, составляло около 2 мкг, что не удастся определить с помощью Фурье-ИК-спектроскопии. После дополнительного промывания тампонами с уайт-спиритом остатков носителя не было обнаружено и более чувствительным методом Py-GC/MS в режиме SIM.

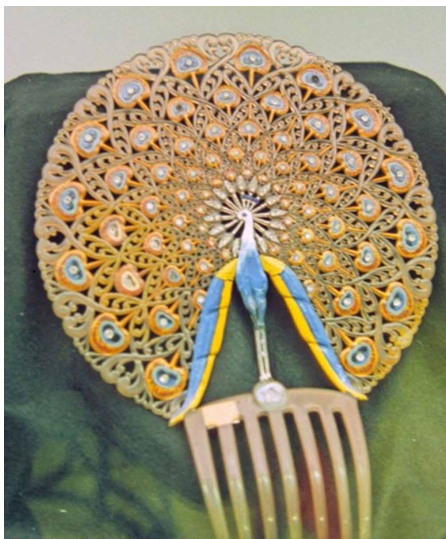
Опираясь на результаты этих исследований, рекомендовали промывать поверхность ватными тампонами с органическими растворителями после удаления носителя. Было подчеркнуто, что количество остатков зависит не только от типа носителя и растворителей, которые он содержит, но и от характера живописной поверхности и состояния ее сохранности. Иными словами, при работе на фактурной, пористой поверхности плюсы и минусы обращения к носителю ПВС/Б следует тщательно взвешивать⁹⁰.

5. Носитель ПВС/Б не очень хорошо удерживает расчищающие составы. Исследование методом ЯМР показало, что количество воды, проникающей в красочную пленку при использовании носителя ПВС/Б, не отличается от ее количества при работе увлажненными и хорошо отжатыми ватными тампонами (правда, исследователи рассматривали только случай расчистки водой акриловых красок)⁹¹.

⁹⁰ Riedo C. et al. 2021. DOI: 10.3390/heritage4010019

⁹¹ Angelova L.V. et al. 2015c. DOI: 10.1016/j.microc.2015.09.012

Эксперименты, проведенные в 2017 году, косвенно подтвердили недостаточное удержание растворителя в носителе ПВС/Б. Носитель, предложенный, в первую очередь, для расчистки живописи, окрашенного дерева и камня, привлек внимание и как средство для расчистки поверхностей из пластмасс, в частности, одной из наиболее распространенных в искусстве и дизайне – полиметилметакрилата (ПММА)⁹². Пластиковые предметы, производившиеся массово или созданные знаменитыми художниками, со временем стали коллекционировать из-за их редкости, необычного дизайна (ил. 12), или значения как культовых произведений искусства. Термопластичность ПММА, позволяющая без труда придавать ему различные формы, и его прозрачность привлекали таких художников, как Крейг Кауфман, Йоко Оно, Джон Чемберлен, Дональд Джадд, а также известные дизайнерские компании, такие как «Kartell» и «Guzzini» (ил. 13). Художественная ценность такого рода произведений зависит от их сохранности, а уход за этими абсолютно прозрачными предметами непрост⁹³. Они неустойчивы к физическим повреждениям. Их трудно расчищать, поскольку любые изменения поверхности очень заметны. Неслучайно Хелен Пашгян (Helen Pashgian) – представитель художественного движения «Light and Space» («Свет и пространство»), возникшего в Калифорнии в шестидесятые годы, которая активно работала с этим материалом, – заметила: «Если на любой из этих работ есть царапина... она – единственное, что вы видите»⁹⁴. Аморфная природа ПММА определяет его уязвимость для растворителей, которые могут вызвать его растрескивание⁹⁵ и привести к потере прозрачности, нередко составляющей зерно художественного образа (ил. 14). Наиболее распространенными механизмами изменения свойств



Илл. 12. Декоративный гребень для волос (1910; целлулоид; Собрание Колина Уильямсона, Центр Гетти, Лос-Анджелес) (doi: 10.1179/2047058413Y.0000000125)

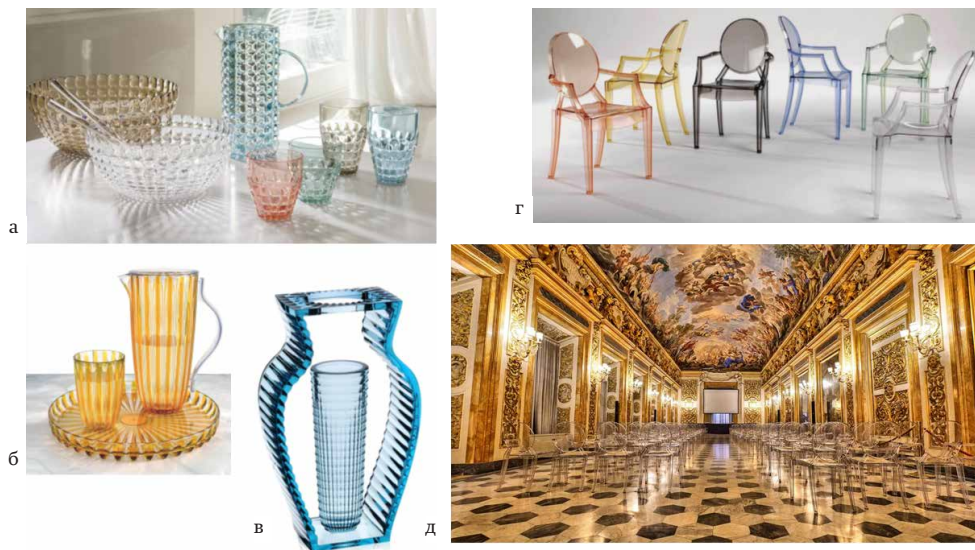
привлекали таких художников, как Крейг Кауфман, Йоко Оно, Джон Чемберлен, Дональд Джадд, а также известные дизайнерские компании, такие как «Kartell» и «Guzzini» (ил. 13). Художественная ценность такого рода произведений зависит от их сохранности, а уход за этими абсолютно прозрачными предметами непрост⁹³. Они неустойчивы к физическим повреждениям. Их трудно расчищать, поскольку любые изменения поверхности очень заметны. Неслучайно Хелен Пашгян (Helen Pashgian) – представитель художественного движения «Light and Space» («Свет и пространство»), возникшего в Калифорнии в шестидесятые годы, которая активно работала с этим материалом, – заметила: «Если на любой из этих работ есть царапина... она – единственное, что вы видите»⁹⁴. Аморфная природа ПММА определяет его уязвимость для растворителей, которые могут вызвать его растрескивание⁹⁵ и привести к потере прозрачности, нередко составляющей зерно художественного образа (ил. 14). Наиболее распространенными механизмами изменения свойств

⁹² Sale D. 1993; Waentig F. 2008.

⁹³ Rivenc R. et al. 2011.

⁹⁴ Kavda S. et al. 2017. DOI: 10.1557/adV.2017.249

⁹⁵ Akhurst S. 2008; Shashoua Y. 2008. DOI: 10.4324/9780080878782



Ил. 13. Образцы дизайна фирмы «Guzzini»:

а), б). Наборы столовой посуды

Образцы дизайна фирмы «Kartell»:

в). Ваза;

г). Стулья серии «Louis Ghost» (хрусталь);

д). Обстановка стульями серии «Louis Ghost» (хрусталь) музейфицированного пространства галереи в Палаццо Медичи-Риккарди (Флоренция)

(прозрачности, механической прочности и т. д.) ПММА являются химические процессы гидролиза сложноэфирных связей⁹⁶. Эти явления часто происходят одновременно⁹⁷ и могут затрагивать либо основную цепь, либо боковые группы молекул полимера⁹⁸. Растворители могут растворить полимер или привести к экстракции его компонентов. Поэтому очень важно добиться контроля над их действием. Гели рассматривали как надежных помощников в достижении этой цели, сводящих к минимуму риск растворения материала⁹⁹.

Носитель ПВС/Б (ПВС (степень гидролиза 80%) – 5%, бура – 1%) был испробован для ограничения действия растворителей (этанола, изопропанола, петролейного эфира) на макетах современного ПММА (производитель «Goodfellow», Великобритания) при экспозиции 5 и 60 минут

⁹⁶ Wiles D.M. 1993.

⁹⁷ Wypych G. 2013.

⁹⁸ Lister T. et al. 2004.

⁹⁹ Carretti E. et al. 2010a. DOI: 10.1021/ar900282h; Wolbers R. 2000.



Ил. 14. Хелен Пашгян.

Произведения, созданные из синтетических полимерных материалов:

а). Фрагмент экспозиции «Колонны и настенные скульптуры» в Ace Gallery (Бeverly-Хиллз, 2012)

(<https://hyperallergic.com/48319/helen-pashgian-ace-gallery-beverly-hills/>);

б). Фрагмент экспозиции выставки «Невидимый свет» в Музее искусств (Лос-Анджелес, 2014)

(<https://fristartmuseum.org/exhibition/helen-pashgian-light-invisible/>);

в). Фрагмент экспозиции выставки «Хелен Пашгян: сферы и линзы» в Галерее Lehmann Maupin (Нью-Йорк, 2021)

(<https://www.galleriesnow.net/shows/helen-pashgian-spheres-and-lenses/>);

г). «Без названия» (2018)

(<https://lacmaonfire.blogspot.com/2024/04/laxs-secret-kunsthalle-surveys-light.html>);

д). «Без названия» (2020)

(<https://newyorkarttours.com/blog/art,artist,contemporary,critic,exhibition,gallery,newyork,photography,sculpture,tour,visualart/helen-pashgian/>)

и сравнен с эффективностью других носителей. ПВС/Б привлекал простотой приготовления. Перед нанесением на макет его разравнивали в пласт толщиной 2 мм между двумя предметными стеклами. Удаление пласта не составило трудностей – его приподнимали или сдвигали тefлоновым шпателем, а затем ватными тампонами, смоченными теплой водой. Сам по себе пласт не оказал никакого действия на поверхность. Обработка пластинами, загруженными растворителями (их вводили в виде смеси растворитель + дистиллированная вода в пропорции 2:8), дала иной эффект. Загруженный этанолом пласт ПВС/Б удерживал растворитель лучше, чем загустители *Carbopol*, *Pemulen* или носитель на основе агара; он легко и без остатка удалялся с обрабатываемой поверхности, контакт

с ним не привел к потертостям, не вызвал набухания красочного слоя. Однако после обработки изменение массы макета оказалось больше, чем после обработки свободными растворителями, а потеря массы – важный показатель сохранности ПММА. Потеря массы вызывается местным растворением и экстракцией летучих примесей ПММА под действием растворителя¹⁰⁰, а также экстракцией в пласт носителя непрореагировавшего мономера метилметакрилата (ММА), который сохраняется в массе ПММА из-за незавершенных реакций свободнорадикальной полимеризации. В пласт носителя мигрируют и низкомолекулярные фракции ПММА. Механизмы воздействия носителя ПВС/Б на ПММА еще нуждаются в пояснении, но полученные результаты показывают, что удержание растворителя этим носителем не очень велико¹⁰¹.

6. От носителя ПВС/Б стали отказываться и из-за выявления рисков для здоровья реставратора, связанных с наличием буры¹⁰². Кроме того, было высказано предположение, что такие носители не совершенно безопасны для произведений, на которых их применяют. Было обнаружено, что не все ионы бора, присутствующие в носителе ПВС/Б, задействованы в «шивках» – немалая их часть присутствует в несвязанном виде и в форме борной кислоты. Снижение концентрации буры при приготовлении носителя не уменьшает количества свободных ионов бора, а просто приводит к получению менее прочных гелей. Бура будет присутствовать в любой жидкости, выделяющейся из носителя, и может оседать на обработанных поверхностях. Поскольку бура в водных растворах в присутствии перекиси водорода может образовывать разновидности пербората, а при высоких концентрациях образовывать кристаллические высолы на поверхности живописи, существует риск для артефакта. Правда, разработчики реставрационных носителей ПВС/Б исходили из предположения, что в обычных музейных условиях (в отсутствие перекиси водорода) и при тех концентрациях буры, которые используются для формирования носителя ПВА/Б, таких реакций не происходит¹⁰³.

Поиски усовершенствованных носителей продолжились. Оказалось, что альтернативные составы на основе ПВС можно получить и без использования буры.

¹⁰⁰ Choi J.O. et al. 1988. DOI: 10.1116/1.58407; Çaykara T. et al. 1999. DOI: 10.1016/S0141-3910(99)00008-7doi:10.1016/S0141-3910(99)00008-7

¹⁰¹ Kavda S. et al. 2017. DOI: 10.1557/adV.2017.249

¹⁰² Baglioni M. et al. 2021. DOI: 10.3390/molecules26133967

¹⁰³ Angelova L.V. et al. 2013. DOI: 10.1179/2047058413Y.0000000112

6. Высоковязкие дисперсии на основе ПВС, приготовленные без дополнительных «сшивающих» агентов

6.1. Носители на основе ПВС, полученные методами «полива» или замораживания / оттаивания

Двумя распространенными процедурами получения гелеподобных систем на основе ПВС без добавления «сшивающих» агентов являются метод «полива» (при нем раствор полимера выливают на плоскую поверхность формы и дают растворителю испариться) и метод попеременного замораживания / оттаивания¹⁰⁴.

При методе «полива» слой водного раствора ПВС выдерживают в печи 12 часов при температуре 50°C в потоке азота, чтобы добиться полного испарения жидкости. Испарение воды ведет к образованию в пленке небольших зародышей кристаллитов, которые действуют как связующие звенья в полимерной сетке. Полученные пленки стекловидны. При повторном насыщении очищенной водой они превращаются в гибкие пласти толщиной около 1 мм. Минимальная концентрация ПВС, необходимая для получения пленок методом «полива», должна быть не ниже 3%. Пластичные и механически прочные пленки получают при концентрациях 6–12%. Испарение молекул воды, происходящее при изготовлении пленки методом «полива», не может привести к образованию крупных пор. Такие пласти не имеют пор микронного масштаба (ил. 15а). Вода в них удерживается за счет так называемой молекулярной пористости – набухание пласта происходит из-за увеличения пространства между полимерными цепями, с которыми вода сильно связана, из-за чего она ведет себя как связанная вода. Пласт, полученный из 9% раствора ПВС методом «полива», имеет гладкую, однородную, плотную поверхность. После промывания в очищенной воде такие пласти хранят в заполненных водой контейнерах¹⁰⁵.

В настоящее время распространен способ получения пласта ПВС, состоящего из физически «сшитых» полимерных цепей, путем одного или нескольких циклов замораживания / оттаивания раствора полимера¹⁰⁶ (ил. 15б).

Звешенное количество ПВС в течение 2-х часов растворяют в дистиллированной воде при 100°C, при непрерывном перемешивании в колбе с обратным холодильником, который препятствует испарению воды.

¹⁰⁴ Otsuka E. et al. 2009. DOI: 10.1002/app.30546; Hassan C.M. et al. 2000a. DOI: 10.1007/3-540-46414-X_2; Peppas N.A. 1976a. DOI: 10.1016/0014-3057(76)90004-5

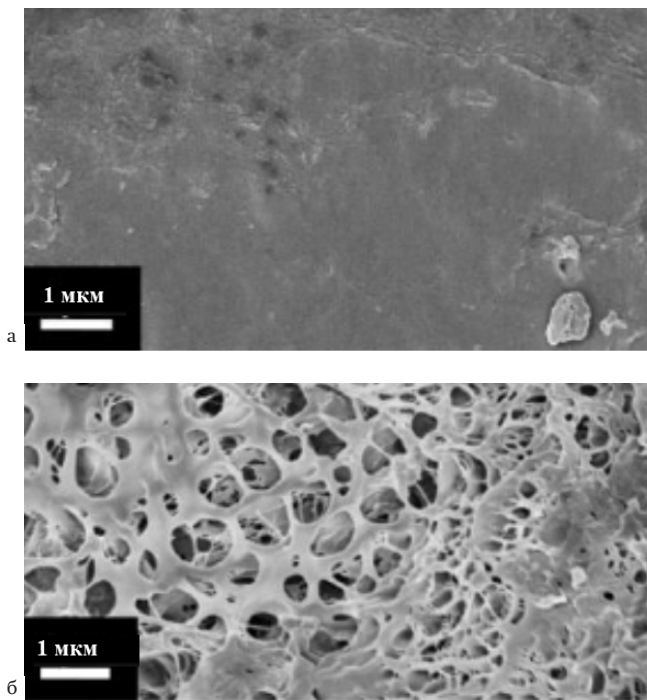
¹⁰⁵ Bonelli N. et al. 2018. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.10.025

¹⁰⁶ Lozinsky V.I. et al. 1986. DOI: 10.1007/bf01410304; Hassan C.M. et al. 2000a. DOI: 10.1007/3-540-46414-X_2; Hassan C.M. et al. 2000b. DOI: 10.1021/ma9907587; Kumar A. et al. 2010. DOI: 10.1016/S1369-7021(10)70202-9

Ил. 15. Структуры носителей на основе ПВС, приготовленных разными методами:

а). Структура носителя на основе ПВС, полученного методом «полива»;

б). Структура носителя на основе ПВС, полученного методом трехкратного замораживания / оттаивания (doi: 10.1016/j.jcis.2018.10.025)



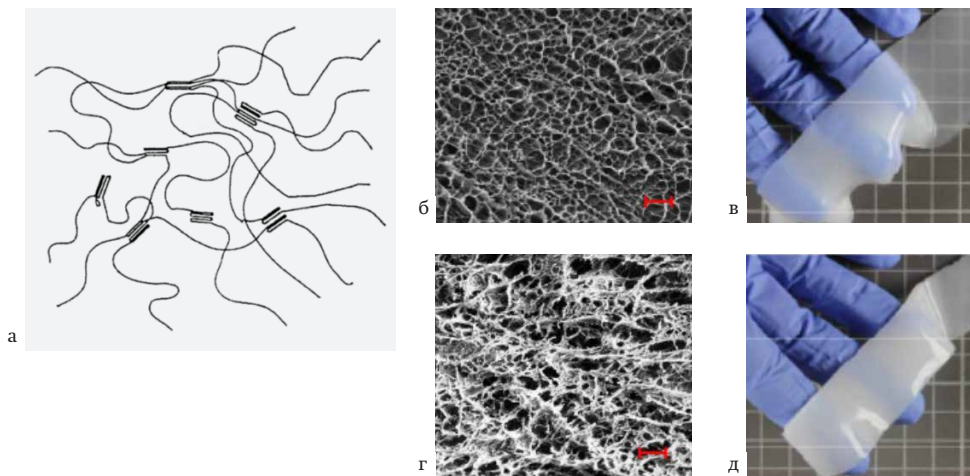
Полученные растворы ПВС охлаждают до комнатной температуры и разливают в формочки из полистирола слоями толщиной около 2 мм. Образцы замораживают при -23°C в течение 8 часов, после чего дают им оттаять в течение 16 часов при комнатной температуре (около 25°C). После формирования пластов, их на 7 дней помещают в дистиллированную воду, которую меняют раз в сутки. Таким путем достигают вымывания тех цепей ПВС, которые не были задействованы в формировании трехмерной сетки. Пласты хранят в контейнерах, наполненных очищенной водой.

В начале 1970-х годов гелеобразный ПВС, приготовленный методом замораживания / оттаивания, был предложен для биомедицины. В 2017 году носители на основе ПВС (степень гидролиза 89%), полученные методом замораживания / оттаивания, были представлены реставраторам¹⁰⁷.

Больше всего на структуру такого носителя влияют концентрация ПВС и количество циклов замораживания / оттаивания. При замораживании из-за давления, оказываемого замерзающей водой, раствор разделяется на фазу, богатую полимером, и лед¹⁰⁸.

¹⁰⁷ Mastrangelo R. et al. 2017. DOI: 10.1039/c7cp02662e

¹⁰⁸ Peppas N.A. et al. 1991. DOI: 10.1016/0168-3659(91)90007-Z



Ил. 16. Носители на основе ПВС, приготовленные методом замораживания / оттаивания:

а). Схема структуры трехмерной сетки носителя на основе ПВС, приготовленного методом замораживания / оттаивания (длинные цепи полимера шиты «складчатыми» кристаллитами) (doi: 10.1007/3-540-46414-X_2);

б). Структура носителя на основе ПВС, приготовленного однократным замораживанием / оттаиванием (фотографии под электронным микроскопом, красным показан масштаб 1 мк);

в). Пласт носителя на основе ПВС, приготовленного однократным замораживанием / оттаиванием;

г). Структура носителя на основе ПВС, приготовленного трехкратным замораживанием / оттаиванием (фотографии под электронным микроскопом, красным показан масштаб 1 мк);

д). Пласт носителя на основе ПВС, приготовленного трехкратным замораживанием / оттаиванием (doi: 10.1039/c7cp02662e)

В первой фазе образуются заполненные полимером плотные высокоупорядоченные области, которые становятся полимерными кристаллитами. Цепи полимера удерживаются в составе кристаллитов водородными связями¹⁰⁹. Кристаллиты действуют как связующие точки (точки соединения) в формирующейся трехмерной сетке носителя (ил. 16а).

Вторая фаза в замороженной системе – лед, после оттаивания льда на месте его кристаллов остаются пустоты – поры, заполненные оттаявшей жидкостью. Расположение пор повторяет дендритный рост кристаллов льда: от центральной ветви берут начало новые

¹⁰⁹ Hassan C.M. et al. 2000a. DOI: 10.1007/3-540-46414-X_2

нити, расположенные перпендикулярно друг другу. Носитель имеет небольшие удлиненные поры эллиптического сечения, которые ориентированы единообразно, как если бы лед рос ровными иглами вдоль осей, слегка наклоненных по отношению к поверхности пласта. Структура носителя упорядочена – поры собраны в псевдогексагональную упаковку (ил. 16б, в).

После первого цикла обработки раствор ПВС превращается в упругий пласт, способный полностью восстанавливать форму после снятия внешнего напряжения. Он не растекается под собственным весом, позволяя работать на вертикальных поверхностях. Гибкостью пластов обеспечивается их тесное прилегание к поверхностям, текстура которых не превышает 1 мм. Пласты легко и полностью удаляются после расчистки. Правда, они не очень прочно удерживают расчищающий состав (при контакте с фильтровальной бумагой отдают около 31 ± 5 мг/см²).

Увеличение числа циклов замораживания / оттаивания приводит к образованию более крупных пор, некоторые из них сливаются – в результате возникает неупорядоченная губкообразная структура¹¹⁰. Вода, расширяясь с каждым циклом замораживания, приводит цепи ПВС в тесный контакт друг с другом, поэтому зоны, богатые полимером, становятся все более плотными. С другой стороны, в зонах, бедных полимером, вода образует все более крупные кристаллы, на месте которых после размораживания остаются крупные поры (ил. 16г).

В гидрогелевой сетке вода находится в трех состояниях: свободном, слабо связанном и прочно связанном с сеткой¹¹¹. В зависимости от состояния вода имеет разную температуру замерзания: свободная вода замерзает при 0°C; вода, слабо связанная с сеткой, – при температурах ниже 0°C; а вода, сильно связанная с матрицей за счет водородных связей, вообще не замерзает в области температур, обычно используемых в эксперименте. Определенное количество воды, содержащейся в гидрогелях, независимо от количества циклов замораживания / оттаивания, ведет себя как свободная. Гели, пригодные для расчистки, должны содержать много свободной воды, поскольку лишь такая вода может «уступить свое место» расчищающей жидкости, вводимой в носитель (например, микроэмульсии), или тому нежелательному веществу, которое, растворив, удаляют с поверхности произведения.

Хотя плотные полимерные зоны, в которых вода прочно связана водородными связями с матрицей и ведет себя как сильно связанная вода (то есть практически не замерзает), набухают меньше, все же, повторные замораживания влекут дальнейшее разделение фаз и выдавливание воды из стенок пор¹¹². В результате, концентрация поли-

¹¹⁰ Lozinsky V.I. et al. 2008. DOI: 10.1134/S1061933X08020117

¹¹¹ Wolfe J. et al. 2002; Lin H. et al. 2012. DOI: 10.1002/APP.34971

¹¹² Peppas N.A. et al. 1991. DOI: 10.1016/0168-3659(91)90007-Z

мера в стенках повышается, они утолщаются и уплотняются¹¹³. Кроме того, растет и содержание кристаллитов в сетке, она становится более «сшитой»¹¹⁴. Сформировавшийся носитель лучше удерживает расчищающие водные составы (при контакте с фильтровальной бумагой выделяет около 15 ± 1 мг/см²), поэтому подходит для работы с очень чувствительными к воде материалами. К сожалению, меньшая гибкость пластов делает их пригодными только для обработки достаточно гладких поверхностей (ил. 16д).

В такие носители можно вводить различные водосодержащие смеси, а также микроэмульсии, позволяющие растворять гидрофобные загрязнения. Для этого пласт носителя на 12 часов погружают в микроэмульсию, которая медленно диффундирует в его толщу. Насыщение микроэмульсией не изменяет структуры носителя, а сами капли микроэмульсии сохраняют способность динамически взаимодействовать с расчищаемой поверхностью: растворять в себе загрязнения и, свободно перемещаясь через поры пласта, уносить растворенные вещества в его толщу¹¹⁵.

Подчеркнем: из растворов одинаковой концентрации при их высушивании или при попеременном замораживании / оттаивании формируются гидрогели, сильно отличающиеся по характеристикам. Трехкратное замораживание ПВС ведет к образованию в геле равномерно распределенных пор разного размера (от 1 мкм до нескольких сотен нанометров), тогда как гели, приготовленные методом «полива», не имеют пор с таким диапазоном размеров.

6.2. Носители на основе двух типов ПВС

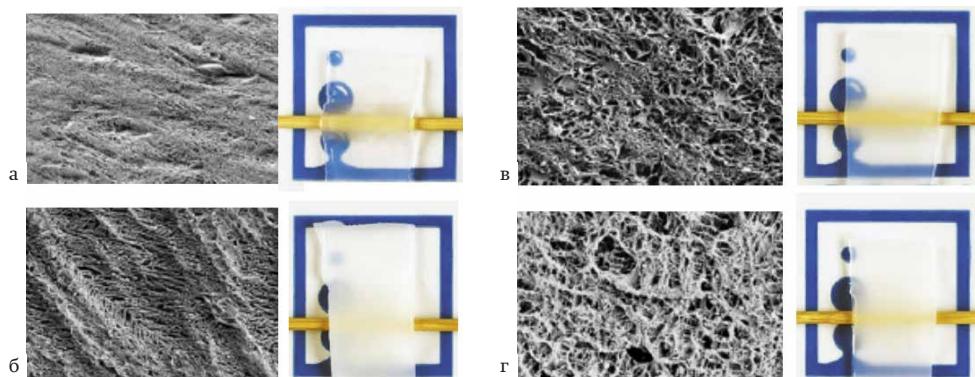
В 2020 году реставраторам была предложена еще одна модификация носителя на основе ПВС. Главной идеей было использование двух типов ПВС с существенно различающимися свойствами¹¹⁶. Один из них – Вм-ПВС – имеет высокую молекулярную массу (169 кДа) и степень деацилирования 98% (в результате замораживания / оттаивания именно из этого полимера формируется пласт). А второй – Нм-ПВС – обладает существенно меньшей молекулярной массой (100 кДа) и степенью гидролиза 88% и не образует гелевой фазы при криогенном воздействии. Раствор смеси этих двух полимеров замораживают, выдерживают необходимое время в замороженном состоянии и дают

¹¹³ Hatakeyema T. et al. 2005. DOI: 10.1016/J.TCA.2005.01.062; Holloway J.L. et al. 2013. DOI: 10.1039/C2SM26763B

¹¹⁴ Ricciardi R. et al. 2003. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00246-5

¹¹⁵ Baglioni M. et al. 2023. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.130857doi:10.1016/j.colsurfa.2022.130857

¹¹⁶ Mastrangelo R. et al. 2020. DOI: 10.1073/pnas.1911811117; Budhlall B.M. et al. 2003. DOI: 10.1021/ma030027d



Ил. 17. Структура носителей (фотографии под электронным микроскопом) и образцы пластов:

- а). Носитель на основе ПВХ, один цикл замораживания / оттаивания;
- б). Носитель на основе ПВХ, три цикла замораживания / оттаивания;
- в). Носитель на основе Вм-ПВС / Нм-ПВС, один цикл замораживания / оттаивания;
- г). Носитель на основе Вм-ПВС / Нм-ПВС, три цикла замораживания / оттаивания (doi: 10.1073/pnas.1911811117)

ей оттаять. Цепи Нм-ПВС сохраняют больше остатков винилацетата, то есть они более гидрофобны, поэтому «схлопываются» сами на себя, принимая сферическую форму. В результате Нм-ПВС образует капли диаметром от 2 до 20 мкм. Эти микрокапли рассеяны в золе Вм-ПВС. При замораживании такой системы сферические микрокапли Нм-ПВС удлиняются, служа порообразователем, в то время как Вм-ПВС формирует стенки пор. После размораживания образцов их тщательно промывают, чтобы удалить растворимые компоненты, не вошедшие в структуру пространственной полимерной сетки. После промывания системы в воде получают пористую сетку, напоминающую губку, с неупорядоченными, сообщающимися, подобно лабиринту, порами, размер которых колеблется от < 1 до 30 мкм^3 . Структура такой сетки существенно отличается от структуры сетки, полученной при замораживании ПВХ одного типа. Более крупные и удлиненные поры образуются ближе к поверхности пласта, а в его глубине поры сохраняют более сферическую форму и полидисперсность. Это можно объяснить тем, что на поверхности пласта замораживание протекает интенсивнее (ил. 17).

Полученные таким образом комбинированные носители позволяют добиться более эффективной расчистки, чем аналоги, состоящие только из Вм-ПВС. Более того, двухцепочечные носители свободны от многих ограничений, присущих жестким гелям. Опалесцирующие, гибкие и пластичные носители Вм-ПВС / Нм-ПВС, полученные после

однократного замораживания, хорошо адаптируются к неровностям поверхности, проникают в углубления фактуры и облегают ее выступы, следовательно, позволяют добиться однородной расчистки.

Расчистка с помощью носителя Вм-ПВС / Нм-ПВС, загруженного расчищающим составом (например, мицеллярным раствором), контролируется осмотическим балансом между взаимосвязанными порами: свежая расчищающая жидкость, свободно перемещаясь по взаимосвязанным порам в толще пласта, постоянно поступает на границу раздела носитель / расчищаемая поверхность и взаимодействует с последней¹¹⁷. Полимерная сетка удерживает мицеллы, предотвращая неконтролируемое растекание жидкого расчищающего агента. Своеобразному «вытягиванию» загрязнений и их накоплению в матрице носителя также способствует испарение воды с поверхности пласта, к которой вода без препятствий мигрирует сквозь лабиринт пор.

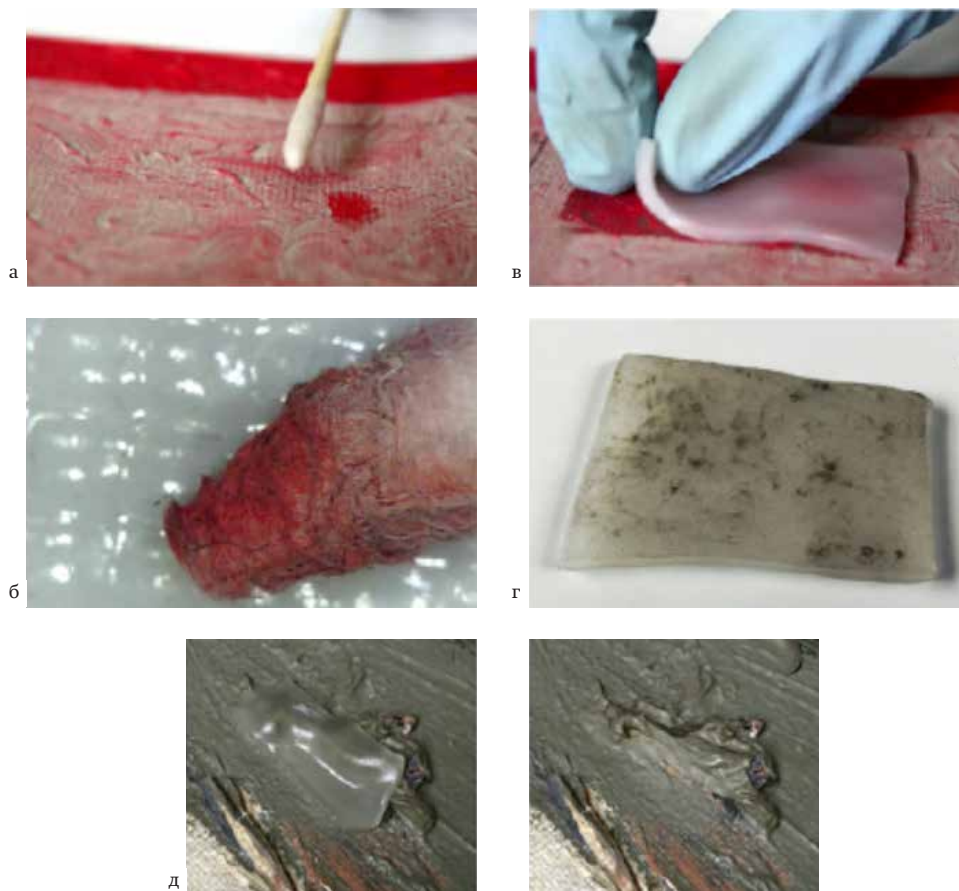
Постепенность высвобождения загруженных жидкостей позволяет управлять расчисткой, варьируя время экспозиции. Высокая пористость, взаимосвязанность пор и хорошие адгезионные свойства носителей Вм-ПВС / Нм-ПВС обеспечивают равномерное улавливание и удаление загрязнений даже с шероховатых поверхностей, углубления фактуры которых труднодоступны для более «жестких» гелей, изготовленных из агара или желатиновой камеди. Эти особенности, наряду с возможностью загрузки водных растворов и масляных микроэмульсий, сделали двухцепочечные носители Вм-ПВС / Нм-ПВС идеальным инструментом для расчистки, особенно – для произведений современной живописи.

Носители Вм-ПВС / Нм-ПВС – самые сложные и совершенные водные системы, доступные реставраторам в настоящее время¹¹⁸.

Приведем примеры успешных расчисток с помощью водного носителя Вм-ПВС / Нм-ПВС. Этот носитель без загрузки растворителями позволил за 1 минуту расчистить крайне непрочный и агрессивно фактурный красочный слой полотен «Двое» (1943–1945) и «Глаза в жару» (1946–1947) Джексона Поллока, хранящихся в венецианском Собрании Пегги Гуггенхайм. Удачное сочетание упругости и пластичности носителя, а также присущее ему постепенное высвобождение воды позволили удалить загрязнения бережно, что не удавалось при работе тампонами (их механическое воздействие и малое влагоудержание вели к потерям пигмента) (ил. 18). Поскольку расчистка происходила за счет контролируемого смачивания загрязнений и отделения их от поверхности, а не с помощью традиционных для реставрации растворителей, она была безопасной. Остатки загрязнений, размягченные после первой обработки, легко удалили, промокнув поверхность носителем

¹¹⁷ Pensabene Buemi L. et al. 2020. DOI: 10.1186/s40494-020-00420-0

¹¹⁸ Casini A. et al. 2023. DOI: 10.1007/s11431-022-2348-7



Ил. 18. Пробы раскрытий с применением носителя Вм-ПВС / Нм-ПВС и без него:
 а). Удаление искусственных загрязнений тампоном, смоченным составом: 98,88% вода + 0,03% триаммоний цитрат + 1,09% Bis-Tris (буфер), доведение до pH 6–7 соляной кислотой;
 б). Тампон затрагивает чувствительный к воде слой кадмия красного;
 в). Удаление искусственных загрязнений пластом носителя Вм-ПВС / Нм-ПВС (один цикл замораживания / оттаивания), загруженного тем же составом;
 г). Пласт носителя Вм-ПВС / Нм-ПВС, впитавший искусственное загрязнение;
 д). Процесс удаления реальных загрязнений (плотное прилегание пласта носителя Вм-ПВС / Нм-ПВС к фактурной поверхности) и раскрытый от загрязнений участок живописи (doi: 10.1073/pnas.1911811117)

Вм-ПВС / Нм-ПВС, изготовленным в форме мягкого «ластика». При этом пигмент не отделялся от поверхности. Продолжительность работы существенно сократилась по сравнению с работой свободными растворителями, проводившейся под микроскопом. Аналитически было определено, что на поверхности нет остатков расчищающей системы¹¹⁹.

В 2020 году носитель Вм-ПВС / Нм-ПВС (соотношение между Вм-ПВС (степень гидролиза 98%, молекулярная масса 160 кДа) и Нм-ПВС (степень гидролиза 88%, молекулярная масса 100 кДа) = 3:1) однократного замораживания загрузили наноструктурированной жидкостью (она включала воду, этиловый спирт, додецилсульфат натрия, 2-бутанол и метилэтилкетон), которая и свободно диффундирует через его сетку, и взаимодействует со стенками пор. Эту систему применили при реставрации картины Пабло Пикассо «Студия» (1928; холст, масло; Собрание Пегги Гуггенхайм, Венеция)¹²⁰. На полотне преобладает белая краска. Фигуры очерчены контурами, исполненными черным карандашом. Контурные углублены в слой краски. Этот эффект возник, когда автор существенно переработал картину – упрощая композицию и палитру, записал большие площади масляными белилами, аккуратно обойдя контуры.

Пикассо не планировал покрытие полотна лаком, но в 1969 году его сдублировали, используя воскосмоляную мастику, и покрыли поливинилацетатным лаком (марка АУАС). С годами лак потемнел. Вместе с воском, проступившим сквозь холст с оборота, он стал причиной накопления на поверхности атмосферных загрязнений. Колорит приобрел сероватый оттенок. Яркий белый цвет, избранный Пикассо, угас. Для размягчения слоев лака и воска приготовили листы носителя, которые перед работой загрузили наноструктурированной жидкостью (пласты погружали в нее на 24 часа). После извлечения пластов из наноструктурированной жидкости, ее излишки удалили с поверхности промокательной бумагой. Благодаря этому на поверхности картины, при наложении на нее пластов, не было свободной жидкости. Экспозиция, потребовавшаяся для набухания и размягчения слоев лака и воска, составила около 5 секунд. Загрязнения мягко сняли сухим ватным тампоном. Возможность выкраивать из упругих пластов куски нужных очертаний позволила удалить лак, аккуратно обойдя труднодоступные черные контуры, углубленные в белый фон. Затем на расчищенные участки на 1–2 секунды наложили тот же носитель с водой – таким способом, удалили возможные остатки додецилсульфата натрия (анионного ПАВ), который входил в состав наноструктурированной жидкости. Методика полностью исключила обращение к неиммобилизованным расчищающим составам даже на этапе промывки.

¹¹⁹ *Mastrangelo R. et al.* 2020. DOI: 10.1073/pnas.1911811117

¹²⁰ *Pensabene Buemi L. et al.* 2020. DOI: 10.1186/s40494-020-00420-0

6.3. Коммерческие материалы на основе ПВС (европейский проект NANORESTART)

Носитель Вм-ПВС / Нм-ПВС послужил прототипом для серии реставрационных материалов, разработанных флорентийским центром CSGI (Center for Colloid and Surface Science) в рамках финансируемого ЕС проекта NANORESTART (NANO materials for the RESToration of ART)¹²¹ 2015–2018 годов. Проект был посвящен разработке материалов, предназначенных для стандартных случаев расчистки произведений искусства, имеющих текстурированную поверхность или нерегулярную форму. Серию новых материалов назвали Nanorestore Gel® Peggy в честь собрания Пегги Гуттенхайм. Некоторые из этих материалов имеются в продаже¹²².

Гибкость и пластичность носителя Nanorestore Gel® Peggy-6 на основе ПВС, трехмерная сетка которого сформирована путем замораживания / оттаивания, обеспечивает хорошее прилегание к фактурным и трехмерным поверхностям. Этот носитель не очень прочно удерживает расчищающие составы (воду, водные растворы или наножидкости). Его выпускают в виде опалесцирующих пластов (размером примерно 10×15 см и толщиной около 2 мм), загруженных дистиллированной водой. Каждый пласт герметично запечатан в прозрачную пластиковую упаковку. Пласты легко разрезать ножницами, придавая им желаемые очертания. Перед укладкой на объект реставрации излишки жидкости с пласта нужно удалить каким-либо впитывающим материалом. Например, это можно сделать, поместив пласт между двух листов фильтровальной бумаги и слегка сдавив. После такой обработки пласт выглядит сухим. После укладки на реставрируемое произведение пласт слегка приглаживают от центра к краям рукой или каким-либо удобным инструментом, чтобы вытеснить пузыри воздуха. Экспозиция определяется эмпирически. Пласты можно использовать повторно, до пяти раз с каждой стороны (ил. 19а).

Вторая форма выпуска этого же носителя – Nanorestore Gel® Peggy-6 Gum. Это бруски объемом около 12 см³, которые можно разрезать (ил. 19б). С их помощью можно удалить или довыбрать поверхностные загрязнения за счет местного контролируемого увлажнения, дополненного легким механическим воздействием. Метод напоминает обработку своеобразным ультра-деликатным ластиком.

Ограничение действия расчищающего агента (вода, растворители, мицеллярные растворы, микроэмульсии и т. д.) лишь поверхностью объекта делает расчистку более избирательной и контролируемой, снижает риск повреждения оригинальных материалов. Носители обходят ограничения большинства традиционных гелей и загустителей – их способность

¹²¹ URL: <http://www.nanorestart.eu> (дата обращения: 27.03.2024).

¹²² URL: https://www.csgi.unifi.it/products/downloads/gelpg_ts_eng.pdf (дата обращения: 27.03.2024).



Ил. 19. Коммерческие носители на основе ПВС:

а). Пласт носителя

Nanorestore Gel® Peggy-6

(<https://artec.su/magazin/vendor/nanorestore/>);

б). Брусок носителя

Nanorestore Gel® Peggy-6 Gum

(<https://artec.su/magazin/product/gidrogel-v-forme-lastika-dlya-ochistki-poverhnosti-nanorestore-gel-r-pg6-gum/>)

удерживать жидкость высоко, они ограничивают ее неконтролируемое проникновение в «тело» произведения, их легко полностью удалять, не подвергая обрабатываемую поверхность механическому воздействию. Эти носители ограничивают испарение жидких растворителей, делая работу реставратора безопаснее.

В 2020 году описана расчистка культового произведения Роя Лихтенштейна «Whaam!» (1963; Галерея Тейт Модерн, Лондон)¹²³, состоящего из двух частей (каждая размером приблизительно 1,70×2 м). Последние 50 лет оно почти непрерывно экспонировалось. Автор сознательно отказался от покрытия живописи лаком и желал экспонировать ее без рам и остекления. В результате по периметру произведения, как это часто происходит с крупными полотнами, существующими без рам, накопились отпечатки пальцев, красочный слой был потерт, на нем сформировался глянцевый слой загрязнений. Лихтенштейн известен как художник, стремившийся использовать самые чистые и резкие цвета, поэтому загрязнения существенно

искажали его замысел, пригасив яркие краски, и замаскировали многочисленные детали изображения. В 1992 году сам Лихтенштейн признал, что его картины привлекают загрязнения¹²⁴.

Картина нуждалась в удалении равномерного желто-серого слоя загрязнений и отпечатков пальцев, разбросанных по краям обоих полотен, в возвращении цвету изначальной яркости без нарушения

¹²³ Mastrangelo R. et al. 2020. DOI: 10.1073/pnas.1911811117; Bartoletti A. et al. 2020a. DOI: 10.1186/s40494-020-0350-2

¹²⁴ Tate public records: research: artists: conservation interviews TG 23/1/1/111, Jo Crook interview with Roy Lichtenstein, New York studio, 26 May 1992.

авторских тональных отношений, а также в устранении глянцевого блеска поверхности.

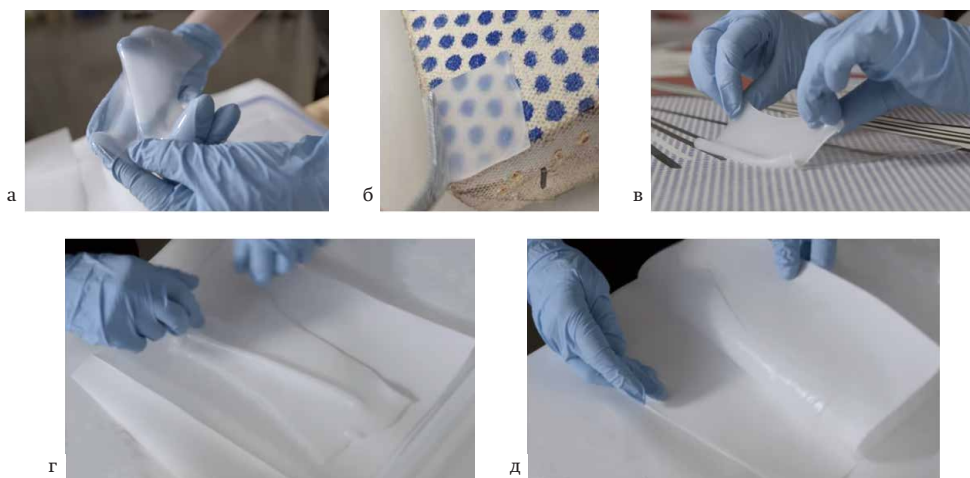
Прецедентов расчисток работ Лихтенштейна немного. Поэтому после вспомогательных исследований, оценки рисков и опробования новых технологий была разработана методика расчистки этой очень чувствительной поверхности.

Сведение к минимуму рисков, связанных с раскрытием, представляло особую трудность. Предпринимавшиеся ранее попытки расчистки произведения были неудачными, поскольку художник использовал по отдельности и в смесях три типа красок: масляно-алкидные (они имели матовую поверхность); с олифой в качестве связующего (достаточно матовые) и акриловые краски марки *Magna* (их матовость или глянецность зависят от количества слоев). Краска *Magna* была разработана в конце 1940-х годов Леонардом Бокуром и Сэмом Голденом. Ее связующим является гомополимер н-бутилметакрилата, растворенный в скипидаре, а аналитическое исследование выявило, что на картине Лихтенштейна в этой краске имеются и примеси воска. Каждая из трех примененных художником красок обладает индивидуальной чувствительностью к растворителям. Исследователи не могли опереться на чей-либо предыдущий опыт – сведений о расчистке растворителями живописи, исполненной красками *Magna*, мало, хотя из отчета о более ранней реставрации «Whaam!» известно, что эти краски растворяются углеводородными растворителями и уязвимы при длительном воздействии водой.

Обработка губками или прокатывание ватным тампоном грозили повреждением слоя пигмента и изменением блеска поверхности. Кроме того, произведение отличалось общей хрупкостью, механические воздействия для него опасны, поэтому не годились и методы сухой расчистки. В итоге, для удаления загрязнений оставались лишь водные составы. Их решили применять, заключив в носитель.

Носитель Nanorestore Gel® Peggy-6 оказался оптимальным выбором – он гибок и пластичен, отлично прилегает к расчищаемой поверхности (следовательно, позволяет равномерно удалять нежелательные слои), эффективно «впитывает» загрязнения, не затрагивая оригинальной живописи. Этот носитель достаточно прозрачен, поэтому реставраторы могут видеть, что происходит на произведении. Наконец, при его применении расчистка протекает постепенно, мягко, с минимальным механическим воздействием.

Вначале, для того чтобы снизить вероятность образования ореолов, листы Peggy-6 готовили нестандартных размеров (примерно 70×40 см). Однако оказалось, что один реставратор не может успешно оперировать столь крупными листами. Кроме того, листы имели тенденцию ломаться под собственным весом. Поэтому обратились к листам стандартных размеров (15×20 см), выпускаемым производителем. Стандартные листы применяли, не разрезая (ил. 20).



Ил. 20. Этапы реставрации диптиха «Whaam!» (Рой Лихтенштейн; 1963; холст, смешанная техника; Галерея Тейт Модерн, Лондон) с помощью носителя Nanorestore Gel® Peggy-6:

а). Носитель, извлеченный из упаковки (<https://www.tate.org.uk/art/artworks/lichtenstein-whaam-t00897/conserving-whaam>);

б). Носитель, наложенный на картину (<https://www.tate.org.uk/about-us/projects/nanorestart/reviving-whaam>);

в). Удаление пласта носителя;

г), д). Осушение пласта носителя, извлеченного из кюветы с раствором триаммоний цитрата, с помощью двух листов нетканого материала из микроволокна марки *Evolon* (<https://www.tate.org.uk/art/artworks/lichtenstein-whaam-t00897/conserving-whaam>)

В эксперименте обработка тампоном, смоченным раствором ПАВ (в этом исследовании тестировали два ПАВ: марку ECOSURF® EH-6 и марку BIO-SOFT® BS2), концентрация которого была $> 0,5\%$, сопровождалась вспениванием ПАВ на поверхности краски (особенно для красок *Magna*), но в гелях концентрацию ПАВ можно было поднять до 1% , причем вспенивание было минимальным. С другой стороны, добавление в носитель Peggy-6 неионных ПАВ в концентрациях $\geq 0,75\%$ приводило к тому, что пласты становились скользкими, с ними было трудно обращаться, уменьшался их контакт с поверхностью.

Для расчистки предпочли триаммоний цитрат. Наиболее эффективны были его концентрации $0,75\%$ и 1% , но при концентрации 1% наблюдались изменения блеска красочной поверхности, что свидетельствует о повреждении верхнего слоя краски, а также отмечалось слабое смывание пигмента. Поэтому для разных участков живописи использовали разные концентрации триаммоний цитрата. Экспозиция

составляла 1 минуту, после чего следовал этап удаления возможных остатков триаммоний цитрата с помощью того же носителя Reggy-6, загруженного лишь дистиллированной водой. Экспозиция также составляла 1 минуту.

Основную трудность, которую не удалось разрешить, составила расчистка изображений «текстовых пузырей», широко применяемых в комиксах. Эти области окрашены лимонно-желтым кадмием, не имеют ровной тональности, в них много оттенков в силу присутствия смесей масляных красок и красок *Magna*, обладающих различной чувствительностью к воде, растворителям и механическим воздействиям. Нанесение на эти области пласта Reggy-6 за 45 секунд приводило к частичному впитыванию пигмента в пласт и небольшому побелению поверхности. Не найдя подходящей методики, от обработки этих изображений отказались, предполагая, что удастся сбалансировать контраст между нерасчищенными текстовыми пузырями и остальной поверхностью.

Работать с пластинами носителя следует в перчатках. Промытые в дистиллированной воде пластины поместили на ночь в емкость с расчищающими жидкостями. Для обработки областей, воспроизводящих печатный принт (т. н. точки Бена Дея), и мазков красками *Magna* носители загрузили 0,75% раствором триаммоний цитрата, для расчистки белой алкидной грунтовки фона – 2% раствором триаммоний цитрата. Перед наложением каждый пласт был плотно сжат между двумя листами нетканого материала марки *Evolon*, изготовленного из микроволокна. Таким способом с поверхности пластов удаляли избыток жидкости. После этой процедуры пласт, казавшийся почти сухим, аккуратно укладывали на слой алкидного грунта на 2 минуты. За это время пласт начал слегка подсыхать, между ним и поверхностью образовывались небольшие воздушные карманы. Для их ликвидации пласт осторожно прижимали пальцем и ладонью. При расчистке тех областей алкидной грунтовки (для нее требовалась более высокая концентрация триаммоний цитрата), которые находились в непосредственной близости к мазкам *Magna* или масла, более чувствительным к триаммоний цитрату, гель наносили через шаблон, вырезанный из пленки *Mylar*. Этот шаблон защищал чувствительный красочный слой. По завершении обработки пласт аккуратно скатывали с поверхности и укладывали на бумагу *Evolon* для повторного нанесения другой (чистой) его стороной. Сразу после этого расчищенную поверхность промывали от возможных остатков расчищающего состава. Для этого вновь применили пластины Reggy-6, загруженные лишь дистиллированной водой (экспозиция составила 2 минуты). После этого поверхность оставили для естественного просыхания.

Каждый пласт после использования с обеих сторон помещали в дистиллированную воду на 24 часа. За это время воду меняли дважды,

чтобы облегчить удаление впитавшихся загрязнений. Пласты повторно использовались до пяти раз в зависимости от количества впитавшегося загрязнения. Пласт выбрасывали, когда он становился слишком загрязненным и/или когда он начинал рваться при манипулировании им. После многократного использования гели можно высушить (если использовался, например, 50% спирт, нужно пользоваться вытяжным шкафом) и выбросить как обычные отходы. В общей сложности для расчистки произведения размерами чуть менее 14 м² было израсходовано около 150 пластов; при наличии разработанной методики расчистка потребовала около 90 дней.

Удаление загрязнений привело к общему осветлению живописи, повышению насыщенности и яркости цветов, усилению контраста между черными и белыми участками композиции. На большинстве цветов было отмечено легкое повышение блеска поверхности, который, вероятно, является естественным блеском слоев краски. Остатков носителя Peggy-6 обнаружено не было.

Хотя носители серии Peggy были разработаны для расчистки произведений современного искусства, чувствительных к водным расчищающим составам¹²⁵, уже к 2020 году Nanorestore Gel® Peggy-6 применили для удаления сажи со стенописи XV века в Церкви святого Лаврентия (Скамструп, Дания)¹²⁶. Проблема закопченных росписей в Скандинавии стоит остро. Несколько сотен церквей до середины XX века отапливались угольными печами¹²⁷, а свечи возжигают и ныне¹²⁸. В скамstrupском храме роспись выполнена по известковой побелке *al secco*. Письмо напоминает акварель, белый фон играет в художественном решении заметную роль, и именно на нем сажа очень заметна (ил. 21). Быстро загрязнявшуюся стенопись в прошлом часто промывали водой и губками, что приводило к проникновению сажи в поры штукатурки, откуда ее трудно извлечь. В таких условиях существования росписи сводов особенно уязвимы – загрязнение разрушает их физически и способствует развитию на них микрофлоры¹²⁹.

Работа химическими методами на ослабленной живописи может привести к потере пигмента из-за механического истирания тампонами. Кроме того, этим методом трудно добиться равномерности расчистки – загрязнения задерживаются в микротрещинах и в следах

¹²⁵ Cardaba I. et al. 2020. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104311; Bonelli N. et al. 2018. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.10.025; Bartoletti A. et al. 2020a. DOI: 10.1186/s40494-020-0350-2; Mastrangelo R. et al. 2020. DOI: 10.1073/pnas.1911811117

¹²⁶ Segel K. et al. 2020. DOI: 10.1080/00393630.2020.1790890

¹²⁷ The effects of air pollution on the built environment. 2003. DOI: 10.1142/p2543; Legnér M. 2012.

¹²⁸ Pagels J. et al. 2009. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2008.10.005

¹²⁹ Biology in the Conservation of Works of Art. 1991; Sterflinger K. et al. 2013. DOI: 10.1007/s00253-013-5283-1



а



б



в

Ил. 21. Раскрытие стенописи (XV в.; известковый грунт, живопись *al secco*) в Церкви святого Лаврентия (Скамструп, Дания):
 а). Церковь святого Лаврентия (Скамструп, Дания);
 б). Фрагмент стенописи. До раскрытия от загрязнений;
 в). Фрагмент стенописи. После удаления загрязнений

от кисти, которой наносили побелку, в то время как выступы фактуры расчищаются чрезмерно. Расчистка с помощью компрессов также имеет недостатки: компрессы трудно закрепить на сводах, экспозиция достаточно продолжительная, сохраняется риск образования ореолов и остатков. Например, на известковых материалах трехзамещенный цитрат аммония, эффективный для удаления неорганических и органических веществ, может создать проблемы¹³⁰. Очень опасен и избыток воды, которая инициирует подвижность солей в штукатурке¹³¹.

Nanorestore Gel® Peggy-6 оказался удачным для обработки сводов¹³². Межмолекулярное притяжение между носителем и пористой стеной обеспечивает хорошую адгезию пластов, но при этом не препятствует легкому и полному удалению системы, позволяя отказаться от прокладывания

¹³⁰ Gervais C. et al. 2010. DOI: 10.1179/sic.2010.55.3.164

¹³¹ Vergès-Belmin V. et al. 2011. DOI: 10.1179/204705811X13159282692923

¹³² Eriksson H. et al. 2017.

между пластом и стеной листов японской бумаги или нетканого материала. Гибкость пластов Nanorestore Gel® Peggy-6 позволяет обрабатывать неровные поверхности. Этот носитель удерживает много расчищающего состава и выделяет его скупно – следовательно, не происходит впитывания, быстрого испарения и потеков по сводам, расчистка затрагивает только поверхность. Оптимальный результат был получен при загрузке пластом раствором 5% трехзамещенного цитрата аммония. Адгезия стойких загрязнений за 90 секунд была ослаблена, они набухли. Сажа удалась вместе с пластом носителя. После его снятия поверхность обработали влажной абсорбирующей виниловой губкой *Saugwunder*. Было замечено, что расчистка только этими губками или весьма распространенными у реставраторов Северной Европы губками *Yellow Akapad soft* № 404101 дала худшие результаты – загрязнений было удалено меньше, а рельеф фактуры оказался сглажен. Губка *Yellow Akapad* состоит из вспененного желтого (или бежевого – у марки *White Akapad*) активного слоя, изготовленного на основе бутадиен-стирольного каучука и пластификатора (смесь «сшитых» натуральных масел – касторового и рапсового), мягко вулканизированных в определенных условиях. При работе активный слой постоянно распадается / разрушается, благодаря чему губка постепенно «очищается». Обработка губкой позволяет получить расчистку без полос, разводов и помутнений; эффективность действия видна по загрязнению, окрашивающему активный слой; конструкция, снабженная ручкой, пластична, обеспечивает высокую производительность и удобство работы. Однако губка *Akapad* может оставлять на поверхности маслянистые следы, гидрофобизируя ее, способствуя образованию конденсата и последующему повреждению живописного слоя. Кроме того, в будущем обработка гидрофобной поверхности составами на водной основе может оказаться затруднительной, а само масло со временем может пожелтеть¹³³.

В Церкви святого Лаврентия (Скамструп, Дания) первые пробы удаления сажи проводили на белом фоне, на котором загрязнение особенно заметно, и на котором удобнее, чем на полихромной поверхности, количественно оценить эффективность расчистки. Далее исследовали возможность удаления загрязнений с красочных слоев¹³⁴.

В 2021 году были опубликованы результаты расчистки ослабленных красочных слоев (черные контуры и окраска желтым цветом) в Церкви селения Конгстед (Дания) (ил. 22). Носитель *Nanorestore Gel® Peggy-6*, загруженный раствором трехзамещенного цитрата аммония, после трех экспозиций по 90 секунд без всякого механического воздействия уменьшил загрязнения на 86,3%, причем черные линии рисунка практически не пострадали, утрата желтого пигмента составила 0,2%, а сглаживание рельефа составило 2%. Обычно в таких случаях применяли губку *Akapad*.

¹³³ Brajer I. et al. 2021.

¹³⁴ Segel K. et al. 2021.



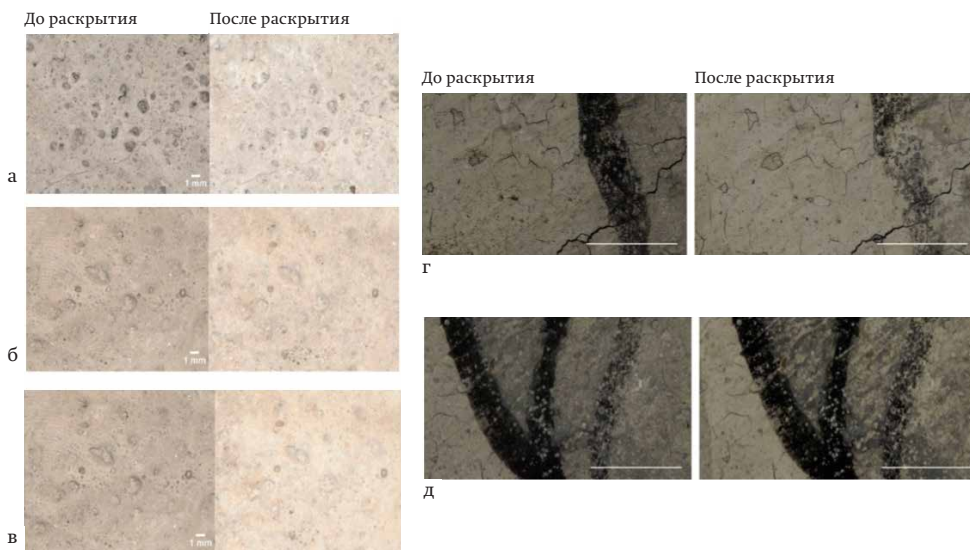
Ил. 22. Раскрытие стенописи (около 1430 г.; известковый грунт, живопись *al secco*) в Церкви селения Конгстед (Дания): а). «Коронование терновым венцом» (роспись свода). До раскрытия; б). «Коронование терновым венцом». После удаления слоев сажи

Однако в описываемом случае губка (по сравнению с носителем Nanorestore Gel® Peggy-6) уменьшила загрязнения лишь на 85,2% и только после пятикратной обработки, причем большая часть черного пигмента была удалена, желтая краска утрачена на 4%, а рельеф сглажен на 6% (ил. 23).

В том же году носителем Nanorestore Gel® Peggy-6 работали в Церкви в Сильвакре (Швеция). Там расчищали стенопись XVI века, которая постепенно накопила загрязнения после ее раскрытия от побелки, проведенного в 1950-х годах. Носитель Nanorestore Gel® Peggy-6 применили только для расчистки ослабленных красочных слоев. Тонкие пласты носителя, замоченные в дистиллированной воде более 12 часов, расправляли на ладони и наносили на свод с небольшим приглаживанием от центра к краям для вытеснения воздуха (ил. 24). Эта процедура требовала навыка. Удовлетворительная расчистка

достигалась примерно через 3 минуты без образования остатков. Степень расчистки не изменилась на участках, где листы геля укладывали внахлест. Обработка этим носителем хорошо сочеталась с расчисткой традиционными химическими методами, примененными на белом известковом фоне, который был прочен¹³⁵. К сочетанию методик, самому по себе нежелательному, побудила высокая стоимость носителя Nanorestore Gel® Peggy-6. Правда, его пласты можно использовать повторно – минимум пять раз с каждой стороны. Но по мере того, как пласт насыщается загрязнениями, возрастает риск их распространения самим реставрационным материалом. Поэтому при повторном использовании пласты нужно промывать. В Сильвакре пласты использовались по меньшей мере шесть раз – около 14 м² поверхности было расчищено 50–60 листами. Подчеркнем: через 2,5 года после расчистки побочных эффектов отмечено не было.

¹³⁵ Eriksson H. et al. 2018.



Ил. 23. Пробные раскрытия стенописи (около 1430 г.; известковый грунт, живопись *al secco*) в Церкви селения Конгстед (Дания).

На известковой побелке фона:

а). Обработка губкой *Akarad*;

б). Обработка носителем *Nanorestore Gel® Peggy-6*;

в). Обработка носителем *Nanorestore Gel® Peggy-6* с загрузкой 5% раствором триаммония цитрата

На красочном слое:

г). Обработка губкой *Akarad*;

д). Обработка носителем *Nanorestore Gel® Peggy-6*

(<https://www.icom-cc-publications-online.org/4271/Removing-soiling-from-medieval-lime-based-wall-paintings-with-water-loaded-Nanorestore-Gel-Peggy-6>)

К 2021 году этот носитель, загруженный дистиллированной водой, показал очень хорошие результаты раскрытия (оценены визуально) ослабленных и поврежденных высолами готических росписей (около 1450 г.) в Церкви Вознесения (селение Хейльсе, Дания) (ил. 25). Отсутствие остатков и минимальные повреждения чувствительных поверхностей привели к признанию этого метода одним из лучших инструментов, доступных ныне для расчистки стенописи¹³⁶.

В 2022 году в Американском музее естественной истории в Нью-Йорке была завершена расчистка опорного столба, вырезанного из красного кедра, который поддерживал вход в Дом вождя из рода Путгласса. Дом находился в деревне Комкотес племени

¹³⁶ Brajer I. et al. 2021.



Ил. 24. Фрагмент стенописи «Адам и Ева» (XVI в.; Церковь в Сильвакре, Швеция).

В процессе удаления поверхностных загрязнений носителем Nanorestore Gel® Peggy-6 и после раскрытия (Eriksson H. et al. 2018)

Нухалк – коренных жителей долины Белла-Кула в канадской провинции Британская Колумбия на тихоокеанском побережье¹³⁷. Отцом хозяйина дома был знаменитый Большой вождь Путласс, который защищал территории племени от военных конфликтов и лесозаготовительных разработок, объединил и сохранил народ, несмотря на перемещение и вымирание населения, вызванное колонизацией и связанной с ней эпидемией оспы.

Столб высотой более 3,5 м был изготовлен в начале XIX века. Он полностью расписан белым, синим, зеленым, красным и черным цветами. Такие архитектурные детали были частью впечатляющего зрелища: деревня встречала приезжающих полностью раскрашенными фасадами и полихромной резьбой по дереву. На столбе сверху изображена человекоподобная голова, ниже – ворон с распахнутыми крыльями, которые обрамляют вход в дом (ил. 26). Столб отчасти напоминает монументальные резные изделия, распространенные на северо-западном побережье, которые называют «тотемными столбами». Столб долго находился на открытом воздухе. В 1909 году он был разобран, часть его попала в Музей естественной истории, где экспонировалась без витрины более 100 лет. До 1995 года в зале не было климат-контроля, экспонаты подвергались воздействию всех переменчивых условий окружающей среды, типичных для северо-востока США. Многие десятилетия большие

¹³⁷ Alcalá S. et al. 2022. DOI: 10.1016/j.culher.2022.02.002



Ил. 25. Раскрытие стенописи (около 1450 г.; известковый грунт, живопись *al secco*) в Церкви Вознесения (Хейельсе, Дания):

а). Композиция «Сотворение Евы»;

б). Фрагмент композиции «Сотворение Евы», раскрытый от сажи и высолов с помощью носителя Nanorestore Gel® Peggy-6 (www.icom-cc-publications-online.org/4292/Two-common-dry-mechanical-cleaning-methods-for-lime-based-wall-paintings--The-problem-of-residues)

окна (от пола до потолка) не имели штор. Соседство мусоросжигательного предприятия, угольное отопление, городская и промышленная деятельность привели к скоплениям на поверхности столба сажи. Популярность музея, принимающего множество посетителей, способствовала накоплению пыли. Пыль и грязь были многократно зафиксированы на хрупких слоях краски, покрывающих поверхность, различными реставрационными покрытиями, состав которых по большей части не был документирован.

С 2017 года в связи с реконструкцией зала, посвященного Северо-западному побережью, началась кампания расчистки шести резных расписанных фигур. Анализ показал, что зеленая окраска на крыльях ворона, площадь каждого из которых составляет около 2 м², расположенных в нижней части столба по бокам от входа, состоит из смеси прусской синей и желтого пигмента, возможно, желтого хрома, она нанесена непосредственно на дерево, без грунта. Эта окраска затемнена почти до неразличимости более поздним покрытием. Оно состоит из слоя пожелтевшей нитроцеллюлозы, поверх которой лежит толстый слой поливинилэтилаля (марка *Alvar*) – его нанесли, стремясь защитить нижнюю часть резьбы, доступную посетителям. Это покрытие не реагировало на расчищающие составы, успешно применяемые в других местах. Например, с большей части поверхности столба нитроцеллюлоза была без труда удалена с помощью традиционных эмульсий, которые давно используют для расчисток масляной живописи. Эти эмульсии загустили



Ил. 26. Раскрытие красочных слоев на опорном столбе Дома вождя племени Нухалк (XIX в.; Американский музей естественной истории, Нью-Йорк):

а). Дом вождя племени Нухалк в деревне Комкотес (Британская Колумбия, Канада). На снимке начала XX века запечатлен резной расписной опорный столб у входа;

б). Фрагмент того же столба в постоянной экспозиции Американского музея естественной истории в Нью-Йорке (красной рамкой выделена часть столба (крыло), обработанная наноструктурированной жидкостью, заключенной в носитель Nanorestore Gel® Peggy-6);

в). Фрагмент столба (крыло) после раскрытия от загрязненного покрытия из поливинилацетата;

г). Фрагмент частично расчищенной поверхности крыла
(doi: 10.1016/j.culher.2022.02.002)

с помощью ксантановой камеди. Максимальное количество растворителя в них составляло 10%. Однако покрытие, состоящее из поливинилэтилаля, удалить такими эмульсиями оказалось невозможно. Увеличение в них доли растворителя до 20% приводило к набуханию и покрытия, и оригинальной окраски. Диметилсульфоксид (ДМСО) и смесь ДМСО + этилацетат в соотношении 3:7 по массе также растворяли и покрытие, и краску.

Однако наноструктурированная жидкость, заключенная в носителе Nanorestore Gel® Peggy-6, обеспечила контролируемое и успешное раскрытие. Наноструктурированные водосодержащие

жидкости – микроэмульсии типа «масло в воде» – разработаны недавно. Эти жидкости содержат до 25–30% органических растворителей, диспергированных в воде, и одно или несколько ПАВ. Благодаря совместному действию органических растворителей и ПАВ, а также наличию большого количества воды, такие составы могут обеспечивать мягкую и контролируруемую расчистку не за счет растворения нежелательного слоя (как это происходит при работе органическими растворителями), а за счет его набухания и следующего за ним де-смачивания расчищаемой поверхности¹³⁸. Де-смачивание – процесс, противоположный смачиванию / растеканию жидкости по поверхности. При нем в набухшей пленке «зарождаются» и увеличиваются изолированные полости, вокруг которых образуются полимерные ободки, а при разрыве этих ободков формируются отделенные от поверхности капли полимера. Механизм де-смачивания оптимален для удаления полимерных пленок с пористых подложек.

В случае столба из Дома вождя племени Нухалк гибкие пластины носителя Nanorestore Gel® Peggy-6 загрузили наноструктурированной жидкостью, содержащей более 70% воды, а также анионное ПАВ, 1-пентанол, пропилен-карбонат и этилацетат в разных соотношениях. Загруженные пластины осторожно прижимали к поверхности рукой в перчатке, удаляя из-под них воздушные пузыри, чтобы они плотно охватили трехмерную резьбу. При этом пластины прилегали и к углублениям формы. Экспозиция менее 6 минут вела к набуханию материала, но удалялся он с трудом. С другой стороны, увеличение экспозиции до 10 минут приводило к размягчению и покрытия, и оригинальной зеленой краски, которая удалялась вместе с ним. Оптимальной была признана экспозиция 6 минут – в этом случае чужеродный слой набух и стал мягким, его удалось снять механически – с помощью кусочка сухой косметической губки из пенополиуретана. Небольшие площади раскрытия (менее 5×7 см) замедляли работу, но попытка расчищать более крупными участками не удавалась, поскольку набухшие полимеры начинали повторно затвердевать до того, как их снимали. В некоторых местах (выбоины, царапины, глубокая резьба) пластины Nanorestore Gel® Peggy-6 не смогли прилечь к поверхности плотно, следовательно, не размягчили нежелательный слой. В отдельных местах их повторно нанесли на 1 минуту, а в других случаях применили похожую на ластик форму того же геля – Peggy-6 Gum. Брусочки этого материала имеют толщину около 1 см, их можно разрезать скальпелем и получить заостренный конец. Их насыщали тем же расчищающим составом и наносили локально на 1 минуту. В конце обработки остатки

¹³⁸ Raudino M. et al. 2015. DOI: 10.1021/acsami.5b00534; Baglioni M. et al. 2017. DOI: 10.1039/C7CP02608K; Baglioni M. et al. 2018b. DOI: 10.1002/anie.201710930; Baglioni M. et al. 2020. DOI: 10.1021/acsami.0c06425

расчищающего состава удаляли, накладывая на расчищенный участок на 1–2 минуты пласт Nanorestore Gel® Peggy-6, пропитанный водой с pH 7,5. После этого бережно раскрытую, неповрежденную поверхность высушили губкой из пенополиуретана. Сравнимого по успешности результата не дал никакой другой метод расчистки.

В 2021 году были опубликованы результаты исследований, целью которых была разработка методики расчистки росписи, украшающей Большую аудиторию Университета Осло¹³⁹. Ансамбль, общей площадью около 220 м², был исполнен Эдвардом Мунком в 1911–1916 годах. Цикл включает 11 панно на холстах, выполненные в технике масляной живописи на клее-меловом грунте. Автор отказался от покрытия произведений лаком, желая добиться тонких эффектов матовости, специфической насыщенности колорита, особой текстуры. Со временем выяснилось, что живопись беззащитна перед осаждением загрязнений из окружающей среды, колебаниями влажности и температуры. Обнаженный меловой грунт и красочный слой мелятся, загрязняются, они крайне чувствительны к воде.

Безопасное удаление въевшихся поверхностных загрязнений с пористой и водочувствительной живописи маслом, не имеющей защитного лакового слоя, представляет серьезную проблему. Традиционные методы (например, чистящие ластик, губки, кисти, увлажненные ватные тампоны) на таких поверхностях часто малоэффективны, а механическое воздействие и действие растворителей ведут к неравномерному удалению загрязнений, могут сделать поверхность шероховатой, недопустимо изменить блеск и насыщенность цветов, наконец, обернуться потерей пигмента¹⁴⁰. В таких случаях нужны новые методы и материалы. Это насущно и для росписи Мунка, неоднократно подвергавшейся расчисткам (в том числе, в 2009–2011 годах, хлебным мякишем и безлактозными полиуретановыми губками (производитель «Arkivprodukter», Ridabu, Норвегия)), в результате которых ее внешний вид и состояние ухудшились.

В рамках проекта Munch Aula Paintings Project (MAP) были проведены пробные расчистки искусственных загрязнений на ускоренно состаренных макетных образцах масляной краски, нанесенной на клее-меловой грунт и не покрытой лаком. Макеты были установлены вертикально, чтобы имитировать расположение оригинальной живописи. Среди опробованных методов и материалов носитель Nanorestore Gel® Peggy-6 показал хорошие результаты. Перед использованием пласти погружают на 24 часа в дистиллированную воду, после чего в течение, как минимум, 12 часов загружают выбранным чистящим составом (в случае живописных панно Эдварда Мунка это

¹³⁹ Stoveland L.P. et al. 2021. DOI: 10.1186/s40494-021-00599-w

¹⁴⁰ Green T. 1990.

был 1% раствор лимонной кислоты, оттитрованный NaOH до pH 6,5). Перед нанесением пластов на расчищаемые поверхности, излишки влаги промокнули двойным слоем ткани *Evolon*. После этого пласты на ощупь стали сухими и прохладными. Как рекомендовано в технических паспортах¹⁴¹, все время экспозиции пласты были закрыты пленкой *Melinex*®, которую прижали к ним для предотвращения высыхания и обеспечения равномерного контакта с красочным слоем. Однако, несмотря на заявленную производителем способность удержания чистящих растворов в матрице и предназначение этого материала для расчистки умеренно водочувствительных поверхностей, лишенных лака¹⁴², исследователи столкнулись с проблемой: удержание жидкости оказалось недостаточным – пласты *Nanorestore Gel*® *Peggy-6* оставляли ореолы. Их появление сочли побочным эффектом самой техники проведения проб – кусочки носителя были малы (2,5×2,5 см). Было высказано предположение, что более крупные площади предоставят больше возможностей для контроля ореолов, как это было достигнуто при вышеописанной расчистке полотен Роя Лихтенштейна из лондонской Галереи Тейт Модерн¹⁴³. Другой метод борьбы с этой проблемой – более тщательное осушение поверхности пластов. Отмечено, что двухминутное промокание уменьшило выраженность ореолов.

В 2021 году для расчистки деревянной статуи Хапи – бога разлива Нила (1550–1069 гг. до н. э.; Музей Египта, Турин) были успешно применены два носителя из линейки *Nanorestore Gel*® *Peggy* – *Nanorestore Gel*® *Peggy-6* и *Nanorestore Gel*® *Peggy-5*. Во время этой работы аналитическими методами было установлено, что темный коричневый слой, покрывающий скульптуру, связующим которого является гуммиарабик, это – оригинальное покрытие. Поверх него лежали загрязнения, которые визуальнo почти не отличались от него. Трехмерная, шероховатая, пористая, чрезвычайно хрупкая поверхность со сложной стратиграфией и нерегулярной морфологией делала расчистку трудной. Материалы египетской археологической живописи часто так чувствительны к воде, что на них невозможно вести расчистку даже традиционными гелями на основе агарозы. Но пласты Вм-ПВС / Нм-ПВС – вязкоупругие, гибкие, с хорошей адгезией к текстурированным поверхностям, со слабым смачиванием – позволили безопасно удалить загрязнения. Оптимальные

¹⁴¹ CSGI: NANORESTORE Gel® Peggy Technical Sheet. – URL: [http:// www. csgi. unifi. it/ produ cts/ downl oads/ geldry_ ts_ eng. pdf](http://www.csgi.unifi.it/produc ts/downl oads/geldry_ ts_ eng. pdf) (2019) (дата обращения: 27.03.2024).

¹⁴² Bartoletti A. et al. 2020a. DOI: 10.1186/s40494-020-0350-2; Bartoletti A. et al. 2020b. DOI: 10.1186/s40494-020-00378-z; Mastrangelo R. et al. 2020. DOI: 10.1073/pnas.1911811117; Eriksson H. et al. 2017; Bonelli N. et al. 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.10.025; Pensabene Buemi L. et al. 2020. DOI: 10.1186/s40494-020-00420-0; Baglioni M. et al. 2018a. DOI: 10.1021/acssami.8b01841

¹⁴³ Bartoletti A. et al. 2020a. DOI: 10.1186/s40494-020-0350-2

результаты были получены при двукратном (90 секунд + 90 секунд) нанесении Nanorestore Gel® Peggy-6, хотя небольшие остатки загрязнений потребовали довыборки. Для этого применили носитель Nanorestore Gel® Peggy-5 Gum (в виде ластика, позволяющего бережное и точечное механическое воздействие, об этой модификации носителя см. ниже). Ластик протестировали на сухой (после полного испарения воды, выделенной пластами Nanorestore Gel® Peggy-6) и влажной (сразу после снятия пластов) поверхности. Сухая поверхность выдерживала механическую обработку лучше, чем влажная и размягченная. Подчеркивалось, что ластик не следует сильно сдавливать, чтобы не провоцировать чрезмерный выброс воды. Наилучшие результаты были получены при предварительной мягкой обработке скульптуры полиуретановыми губками, частично удалившими загрязнения, с последующим нанесением пластов Nanorestore Gel® Peggy-6 и завершающей довыборкой загрязнений¹⁴⁴.

Этот опыт практической реставрации подводит к еще одному вопросу – модификации носителей на основе ПВС путем добавления вспомогательных веществ.

¹⁴⁴ *Manfreda N. et al.* 2021. DOI: 10.3390/coatings11111335

7. Носители на основе ПВС, модифицированные вспомогательными добавками

7.1. Носители на основе ПВС с добавлением поливинилпирролидона

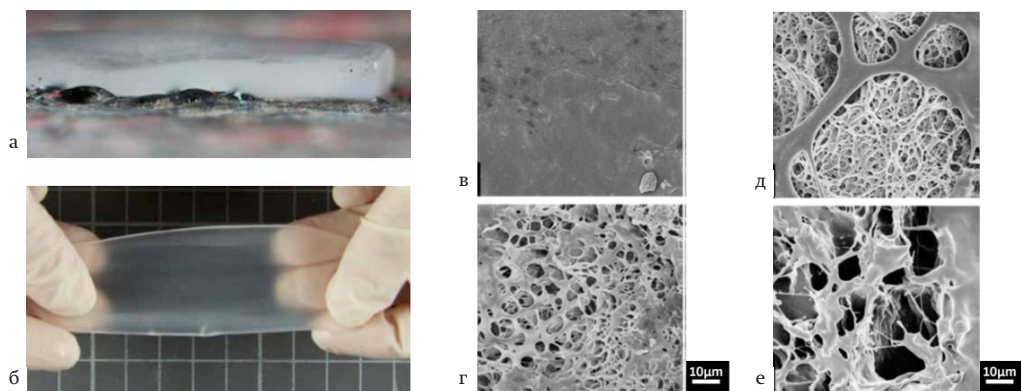
Носители на основе ПВС могут приобретать дополнительные качества при добавлении высоко гидрофильного полимера поливинилпирролидона (ПВП) (*ил. 27*).

Носитель ПВС/ПВП готовят путем растворения в дистиллированной воде порошка ПВС (степень гидролиза 98–99%, молекулярная масса 146–186 кДа) при температуре 95°C, в колбе с обратным холодильником, чтобы избежать испарения воды во время нагрева. Минимальная концентрация ПВС, необходимая для получения гидрогелевых пластов методом «полива», составляет > 3% по массе. Однако эластичные и механически прочные пленки получают при концентрациях ПВС в диапазоне 6–12% по массе. После полного растворения ПВС к нему добавляют ПВП (молекулярная масса ~130 кДа) и перемешивают раствор при 80°C в течение 4-х часов до достижения полной его однородности. Пузырьки воздуха, включившиеся в полученную смесь при перемешивании, удаляют за 15 минут ультразвуковой обработки короткими импульсами. Приготовленные растворы разливают тонкими слоями в формочки, после чего подвергают высушиванию с последующей загрузкой водой (метод «полива») или циклам замораживания / оттаивания.

Для получения пластов носителя методом «полива» формочки с раствором полимера в течение 12 часов выдерживали при 50°C в потоке азота для достижения полного испарения жидкости. Полученные прозрачные стекловидные пленки повторно насыщали дистиллированной водой, получая эластичные пласты толщиной около 1 мм. После промывания в дистиллированной воде пласты можно хранить в контейнерах, заполненных дистиллированной водой. При испарении воды во время высушивания в пласте образуются поры¹⁴⁵. Структура носителя ПВС/ПВП (в соотношении 3:1), изготовленного методом «полива», отличается обилием взаимосвязанных пор, размер которых колеблется от сотен нанометров до нескольких микрон. Вода, содержащаяся в этих порах, ведет себя как свободная вода. Чем выше количество ПВП в исходном растворе полимера, тем больше образуется пор и, соответственно, тем больше свободной воды содержит пласт.

Для приготовления носителей методом замораживания / оттаивания формочки, содержащие водные растворы ПВС/ПВП, замораживали 8 часов при –23°C, с последующим оттаиванием в течение 16 часов при комнатной температуре. Эту процедуру повторяли трижды.

¹⁴⁵ Bonelli N. et al. 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.10.025



Ил. 27. Структуры носителей ПВС и ПВС/ПВП, полученных разными методами:
 а). Пласт носителя ПВС/ПВП, уложенный на неровную поверхность;
 б). Эластичный, полупрозрачный пласт носителя ПВС/ПВП (3:1), приготовленный трехкратным замораживанием / оттаиванием (показан на фоне сетки с ячейками 1×1 см).

Изображения (под электронным микроскопом) пластов гидрогелей, полученных методом «полива» (П) или замораживания / оттаивания (З/О):

в). ПВС (П);

г). ПВС/ПВП (в соотношении 3:1, П);

д). ПВС (трехкратное З/О);

е). ПВС/ПВП (в соотношении 3:1, трехкратное З/О)

(doi: 10.1016/j.jcis.2018.10.025)

Для предотвращения испарения воды во время оттаивания формочки герметично закрывали. Образовавшиеся пласты промывали и хранили в контейнерах, заполненных дистиллированной водой. При замораживании / оттаивании смеси ПВС/ПВП (в соотношении 3:1) формируется пласт с порами, средний размер которых > 1 мкм. ПВП не участвует в процессе гелеобразования, но является порообразователем, когда частично вымывается при хранении оттаявшего пласта в воде. Подчеркнем, что поры в пласте ПВС/ПВП крупнее, чем поры в носителе Вм-ПВС / Нм-ПВС (в нем средний размер пор < 1 мкм), который изготовлен таким же методом замораживания / оттаивания.

При добавлении ПВП в раствор ПВС гидрофильные группы ПВП, взаимодействуя с цепями ПВС, уменьшают размеры кристаллических областей в геле. Поскольку механическую прочность полимерной сетке придают именно кристаллические участки, добавление ПВП позволяет получить более мягкие системы.

Носитель с соотношением ПВС/ПВП = 1:1, полученный методами «полива» или замораживания / оттаивания, для практического

применения не подходит. Он слишком хрупок, им трудно манипулировать, его непластичность препятствует успешной расчистке фактурных поверхностей. Однако жесткость пласта существенно снижается при уменьшении количества ПВП. Носитель, в котором соотношение ПВС : ПВП составляет 3:1, приготовленный тремя циклами замораживания / оттаивания, оказался наиболее подходящим для целей реставрации, поскольку лучше адаптировался к неровностям, типичным для живописи, то есть тем, размер которых ≥ 1 мм. Этим носителем в эксперименте удалось успешно удалить искусственные загрязнения с фактурной поверхности алкидной краски (исследовали киноварь, берлинскую лазурь, жженую слоновую кость и титановые белила, входящие в линейку *Giffin* производителя «Winsor & Newton») ¹⁴⁶.

Выяснено, что взаимосвязанные поры носителя ПВС/ПВП (соотношение 3:1), приготовленного в результате трех циклов замораживания / оттаивания, позволяют расчищающим жидкостям диффундировать от поверхности красочного слоя вглубь пласта, что способствует поглощению и/или отслоению загрязнений. Исследование выявило прямую связь между расчищающей эффективностью пласта и извилистым рисунком его пор. Очень привлекательным качеством было то, что расчистка таким носителем не потребовала каких-либо дополнительных механических воздействий, а контроль аналитическими методами доказал, что на обработанной поверхности нет остатков ПВП и ПВС.

Из смеси ПВС и ПВП состоят коммерческие носители марок *Nanorestore Gel® Peggy-5* и *Nanorestore Gel® Peggy-5 Gum*, в которых ПВП обеспечивает лучшее удержание в пласте жидкого расчищающего состава ¹⁴⁷. Правда, производитель в техническом паспорте указывает, что такие носители более жестки, чем носители серии *Nanorestore Gel® Peggy-6*.

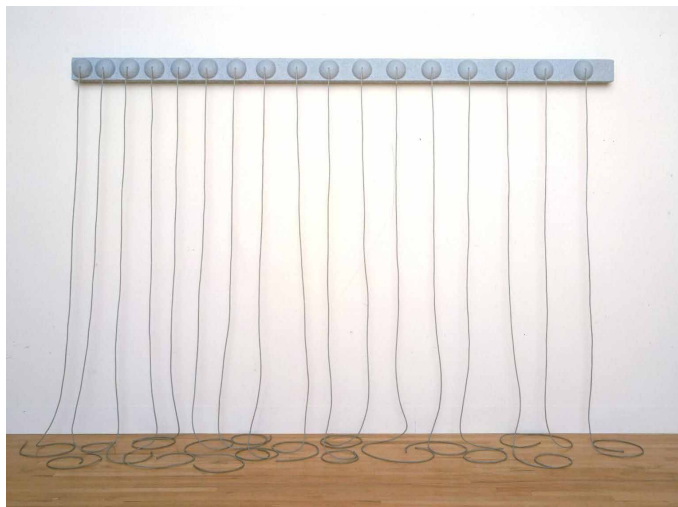
Этот носитель, будучи несколько модифицированным, оказался незаменимым материалом для реставрации настенной скульптуры «*Addendum*» (1967; Галерея Тейт Модерн, Лондон), созданной Евой Хессе для выставки «*Art in Series*». Материалы современных произведений искусства могут быть самыми различными, иногда – неожиданными. Более того: изначально задуманный автором способ демонстрации произведений может в буквальном смысле содействовать их повреждению и разрушению. Описываемое произведение – один из ярких примеров такого экспонирования (ил. 28).

Инсталляция состоит из узкого прямоугольного ящика (доски хвойных пород дерева, склеенные между собой клеем ПВА). На ящике смонтированы 17 полусфер, изготовленных из разрезанных пополам резиновых шариков. Полусферы расположены в ряд с увеличивающимися

¹⁴⁶ Bonelli N. et al. 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.10.025

¹⁴⁷ Mastrangelo R. et al. 2023. DOI: 10.1021/acsami.3c03239

Ил. 28. Скульптура
«Addendum»
(Ева Хессе; 1967;
Галерея Тейт
Модерн, Лондон)
(<https://www.tate.org.uk/art/art-works/hesse-addendum-t02394>)

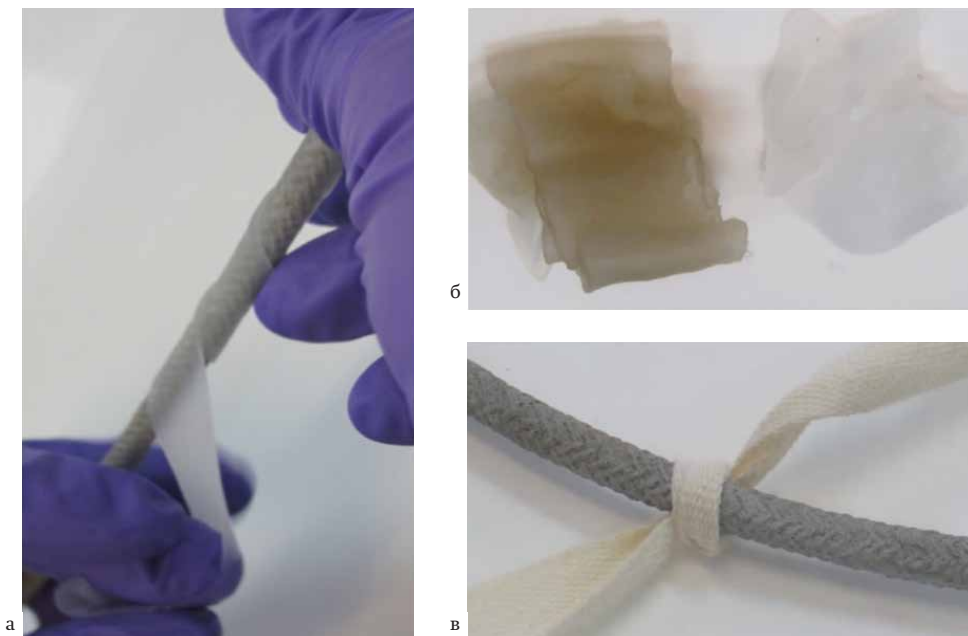


интервалами. Ящик и полусферы покрыты фактурным слоем папье-маше (целлюлоза с высокой текстурой, смешанная с клеем ПВА), окрашенного двумя слоями (темно-серым нижним и светло-серым верхним) смеси титановых белил, марса черного и наполнителя (гипса), связующим служит дисперсия сополимера полиэтилакрилат-метилметакрилата (ПЭА-ММА), современный аналог – Primal®AC-35. Поверх окраски нанесено прозрачное покрытие на основе поливинилацетата.

Из центров полусфер выходят хлопчатобумажные шнуры, общая длина которых составляет около 51 м, по весу и диаметру они аналогичны шнурам для оконных рам. Шнуры также окрашены одним слоем светло-серой краски и покрыты прозрачными слоями поливинилацетата и поли-*N*-бутил-акрилат-метилметакрилата (ПБМА-ММА – акриловый дисперсионный сополимер). Авторское экспонирование предполагает, что ниспадающие шнуры складываются на полу в подвижные свободные петли. Довольно быстро такое экспонирование привело к загрязнению, потемнению и пожелтению их нижней части, что разрушило авторский замысел, поскольку известно, что после возвращения в Нью-Йорк, в 1965 году, Хессе отказалась от полихромии, обратившись к оттенкам серого и черного. Скульптура «Addendum» изначально задумывалась как монохромно-серая.

Обильные загрязнения оказались стойкими, особенно сильно они въелись в шнуры. В 2012–2013 годах было установлено, что микроэмульсии на основе уайт-спирита эффективны для расчистки¹⁴⁸. Однако дальнейших исследований этих систем не проводилось, поскольку на поверхностях, окрашенных синтетическими полимерами, обработка

¹⁴⁸ Ormsby B. et al. 2016. DOI: 10.1080/01971360.2015.1120406



Ил. 29. Расчистка поверхности скульптуры Евы Хессе «Addendum»:
 а). Полосы носителя TT14 thin спирально оборачивают вокруг шнура (тонкий гибкий пласт хорошо повторяет неровности поверхности, прозрачность пласта позволяет видеть течение расчистки);
 б). Фрагменты носителя (слева – носитель, впитавший загрязнения; справа – чистый носитель);
 в). Фрагмент шнура в процессе расчистки (слева от хлопчатобумажной завязки – нерасчищенная поверхность, справа – расчищенная)
 (doi: 10.1186/s40494-020-00378-z)

водой и органическими растворителями создает риск набухания и экстракции веществ с более низкой молекулярной массой, слои становятся более уязвимыми для удаления¹⁴⁹.

Основной целью последней реставрации было уменьшение количества загрязнений на всем арт-объекте. Нужно было нивелировать значительное различие тона между верхней частью и шнурами, но не нарушить сложной текстуры поверхности, различающейся на всем произведении; не спровоцировать вздутий или смещений волокон шнуров; не повредить оригинальные покрытия, которые (особенно в местах соприкосновения с полом) были изношенными и рыхлыми.

¹⁴⁹ Ormsby B. et al. 2006; Ormsby B. et al. 2007; Ormsby B. et al. 2009b. DOI: 10.1179/sic.2009.54. Supplement-1.29; Kampasakali E. et al. 2011. DOI: 10.1179/204705811X13110713013317

Необычность использованных материалов вынуждала прибегать к различным системам расчистки (ил. 29). Одним из главных качеств, необходимых для расчищающих составов, была гибкость – они должны были адаптироваться ко всем поверхностям произведения, несмотря на различия в их текстуре и в чувствительности к растворителям. Главной задачей стало найти носитель для расчистки шнуров, на которых слой изношенного оригинального покрытия легко удалялся в результате размягчения и механического воздействия, а загрязнения были значительно более въевшимися, чем на верхней части произведения. По замыслу реставраторов, вырезанные из носителя узкие полосы должны были обладать столь высокой пластичностью, чтобы их можно было спирально обернуть вокруг шнуров без необходимости использовать какие-либо приспособления / зажимы, препятствующие их самопроизвольному раскручиванию, что оборачивалось неравномерностью расчистки. Пласты носителя Peggy-6 и Peggy-5 обеспечивали лишь умеренный контакт с поверхностями и имели тенденцию раскручиваться. Преимуществом серии носителей Nanorestore Gel® Peggy-5 является возможность точной настройки их физических и механических свойств путем корректировки синтеза¹⁵⁰. На основе Nanorestore Gel® Peggy-5 была создана серия новых носителей, условно обозначенная как TT gel. Наиболее многообещающим оказался носитель TT14 thin. Эта версия гидрогеля Peggy-5 до сих пор производилась только в лабораторных условиях из-за необходимости длительной и сложной процедуры синтеза¹⁵¹.

Пласты этого носителя значительно тоньше, чем пласты Peggy-5 и Peggy-6, мягче, легче приспособляются к поверхности шнура, почти полностью прозрачны. TT14 thin был менее стойким, чем другие носители из серии Nanorestore Gel® Peggy, поэтому перед нанесением его требовалось осушать с помощью фильтровальной бумаги, покрытой слоем ткани марки *Evolon*. Этот носитель применили с наиболее перспективным расчищающим составом – смесь 0,75% ECOSURF™ EH-6 (неионогенное ПАВ) + 2% триаммония цитрата + 5% 2-пропанола.

Приготовленные листы носителя имели размер 15×10 см, их нарезали на полоски шириной примерно 5–10 мм и опускали на ночь в расчищающий раствор (так готовили носитель для самой расчистки) или в дистиллированную воду (так готовили носитель для удаления остатков расчищающего состава). Работа велась в перчатках. Полоски носителя извлекали из раствора и тщательно высушивали на слоях салфетки марки *Evolon* и фильтровальной бумаги, пока полоски не обретали липкую консистенцию. Полоски носителя TT14 thin оптимально прилипали к шнуру и к самим себе. Чем более они были осушены, тем лучше они прилепали к расчищаемой поверхности. Полосы спирально оборачивали вокруг

¹⁵⁰ Ormsby B. et al. 2019. DOI: 10.1007/978-3-030-19254-9_2

¹⁵¹ Bartoletti A. et al. 2020b. DOI: 10.1186/s40494-020-00378-z

шнуров, начиная с концов. Во время нанесения их слегка прижимали пальцами, чтобы добиться плотного прилегания к шнуру. На обоих концах обертывающих полос хлопчатобумажной завязкой отмечали границу обработанного участка. Высочайшая эффективность удаления загрязнений неизменно обеспечивалась за время не более 6 минут при минимальном механическом воздействии. По истечении времени экспозиции полосы раскручивали. На стороне, контактировавшей со шнуром, был виден отпечаток текстуры шнура, а поверхность пласта становилась равномерно темной. Это доказывало, что расчистка обрабатываемой площади произошла равномерно. На особенно загрязненных местах (например, на концах шнуров, соприкасающихся с полом) обработку повторили, чтобы удалить дополнительные загрязнения и/или выровнять тональность окрашенной поверхности. После раскрытия от загрязнений остатки расчищающего состава удаляли с той же экспозицией узкими полосами того же носителя, но загруженного только дистиллированной водой. При переходе к обработке соседнего фрагмента следили, чтобы место начала обертывания следующей полосой приходилось на край уже расчищенной области. Это гарантировало отсутствие пропусков в расчистке. Каждую полосу носителя использовали повторно (примерно три раза с обеих сторон). Перед повторным использованием полосы промывали, помещая на ночь в дистиллированную воду.

Обработка была успешной – удаление пожелтевшего слоя загрязнений в значительной степени восстановило холодный равномерно-серый оттенок шнуров, что способствовало восстановлению однородности окраски между частью, изготовленной из папье-маше, и шнурами. Обследования после реставрации показали, что побочных эффектов от применения носителя нет. Произведение, обретшее более аутентичный вид, вернулось в экспозицию в 2018 году. Его разместили вдали от вентиляционных отверстий кондиционеров и мест, более подверженных скоплению пыли. Однако было высказано опасение, что его снова потребуется расчищать. Была дана рекомендация проверять произведение каждые 1–2 года, чтобы выявить нежелательное накопление загрязнений, зависящее от частоты экспонирования.

7.2. Носители на основе ПВС, модифицированного себаценовой кислотой

Носители, состоящие из смеси поливиниловых спиртов, имеющих разные молекулярные массы и разные степени гидролиза (так называемые двухцепочечные носители Вм-ПВС / Нм-ПВС, в английской литературе – *tween gels*) – передовой реставрационный материал. Эти физические гели, приготовленные без использования сшивающих веществ, обладают оптимальными механическими и реологическими свойствами, типичными для гелей, «сшитых» химически. Однако они имеют ограничения.

Одно из важных ограничений заключается в том, что, будучи гидрогелями, они совместимы с ограниченным ассортиментом органических растворителей, что неудобно реставраторам, которые часто прибегают к таким растворителям и их смесям. Это подтолкнуло к мысли о создании других носителей – органогелей, состоящих из липофильных полимеров¹⁵².

Еще одна характеристика пластов Вм-ПВС / Нм-ПВС, которую желательно усовершенствовать, – способность включать в себя много жидкого расчищающего состава, но медленно и скупно отдавать его на границе раздела пласт / расчищаемая поверхность. Эти условия существенно повышают эффективность и безопасность расчистки.

Наконец, для реставрации нужны особые механические свойства пласта: гибкость, обеспечивающая равномерное прилегание к фактурным поверхностям, и механическая прочность, позволяющая по завершении обработки удалять его без остатка.

Нельзя забывать и о все более насущной потребности в экологически чистых, биосовместимых и биоразлагаемых материалах (ПВС разлагается крайне медленно), для изготовления которых желательно использовать возобновляемое природное сырье¹⁵³.

В 2024 году была представлена модификация, совершенствующая двухцепочечные носители на основе ПВС, приготовленные методом замораживания / оттаивания. Разработчики предложили соединять Вм-ПВС с Нм-ПВС, который предварительно химически модифицирован себациновой кислотой ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ – экологически чистым, возобновляемым веществом, извлекаемым из касторового масла). Эти же авторы предложили в качестве сырья не широко распространенный ПВС, синтезируемый на основе природного газа, а марки ПВС, изготавливаемые из биологического сырья по технологии «зеленой» химии (таковы, например, продукты производителя «Wacker»).

Принцип приготовления модифицированного Нм-ПВС таков: 15,0 г Нм-ПВС растворяли в 150 мл воды, полученный раствор смешивали с 7,14 мл (7,14 ммоль) 1М раствора себациновой кислоты в тетрагидрофуране. Смесь разливали по чашкам Петри и высушивали в духовом шкафу при 70°C в течение 48 часов. Полученные полимерные пленки нагревали до 120°C в печи, со скоростью нагрева примерно 1,5°C в минуту. Пленки вынимали из печи через 1 час и охлаждали до комнатной температуры.

Затем с 10% водным раствором модифицированного Нм-ПВС смешивали 10% водный раствор Вм-ПВС в соотношении 1:3 по массе. После двухчасового перемешивания при комнатной температуре смесь разливали по пластиковым формочкам и замораживали при -20°C в течение 16 часов. Полученные пласты размораживали при комнатной температуре и вымачивали в воде

¹⁵² Pianorsi M.D. et al. 2017. DOI: 10.1515/pac-2016-0908

¹⁵³ Baglioni M. et al. 2021. DOI: 10.3390/molecules26133967; Di Turo F. et al. 2021. DOI: 10.3390/su13073609

в течение недели, чтобы вымыть фракции ПВС, не включенные в сетку геля. Используя модифицированный Нм-ПВС с разной степенью гидролиза можно получить целое семейство гелей такого рода.

Авторы исследования подчеркивают, что новые гели, сохраняя хорошие механические и удерживающие свойства немодифицированных гелей Вм-ПВС / Нм-ПВС, более совместимы с растворителями различной полярности (ацетоном, 1-пентанолом, частично гидрофобными 2-бутанолом и диэтилкарбонатом). В некотором смысле эти гели занимают промежуточное положение между гидрогелями и органогелями, сохраняя наиболее важные свойства обоих классов, и позволяют, совершенствуя рецептуры, удалять слои различной гидрофильности / гидрофобности (загрязнения, копоть, состарившиеся покрытия, записи). Правда, сами разработчики, признав пласты, синтезированные на основе Вм-ПВС (степень гидролиза 99%) и Нм-ПВС (степень гидролиза 80%), химически модифицированного себациновой кислотой, наиболее удачными из нескольких опробованных вариантов, сосредоточились на расчистке, в которой действующим агентом был не органический растворитель, а водный раствор хелатора триэтиламин цитрата.

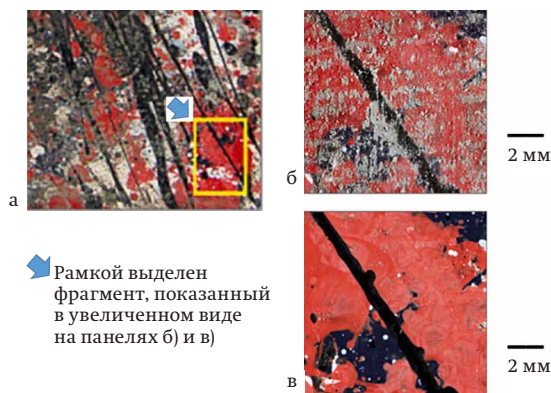
Среди положительных свойств новых носителей – снижение жесткости, позволяющее получить хорошее прилегание пласта к фактурным поверхностям, высокая адгезия к ним, а также прочность пласта, облегчающая работу им.

Новые носители сильно набухают и ограниченно высвобождают воду. Установлено, что при нанесении пласта на фильтровальную бумагу за 1 минуту высвобождалось около 5 мг/см², а при удлинении контакта до 5–10 минут (время выбрано, как достаточное для практического выполнения расчистки) выделилось 17–23 мг/см². Такое минимальное количество воды позволяет избежать чрезмерного увлажнения чувствительных к воде поверхностей.

При экспериментальном удалении искусственных загрязнений (смесь органических и неорганических частиц, взвешенных в нонане¹⁵⁴), нанесенных кистью на макеты, имитирующие фактурную поверхность современной живописи, также были получены обнадеживающие результаты.

Удаление поверхностных загрязнений с гладкой матовой белой алкидной краски (марка *Montana colors 94*), распыленной на гофрокартон, проводили с помощью носителей (размер пласта 3×2 см), которые перед работой в течение ночи загружали 5 мас.% водным раствором триэтиламин цитрата (соль лимонной кислоты, хелатор). Использовали пласты, осушенные фильтровальной бумагой. Общее время экспозиции составило 6 минут (поверхность обрабатывали трехкратно по 2 минуты, каждый раз через 1 минуту пласт переворачивали обратной стороной) и обеспечило практически полное удаление загрязнений. Загрязнения мигрируют внутри гелей, о чем свидетельствует потемнение пластов. Эффективность

¹⁵⁴ Wolbers R. 1992.



Рамкой выделен фрагмент, показанный в увеличенном виде на панелях б) и в)

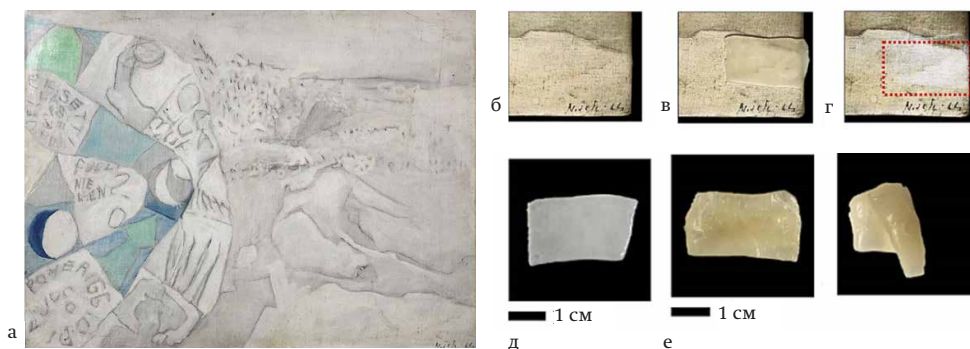
Ил. 30. Пробное удаление искусственных загрязнений (смесь органических и неорганических частиц, взвешенных в нонане) с макета фактурного красочного слоя: а). Вид поверхности макета; б). Фрагмент макета до обработки; в). Фрагмент макета после обработки (искусственные загрязнения удалены) (doi: 10.1179/2047058413Y.0000000112)

расчистки оценивали методом расширенного анализа изображений с помощью макросъемки и инфракрасной спектроскопии с двумерным преобразованием Фурье. Столь успешного удаления загрязнений добились без какого-либо дополнительного механического воздействия.

Для расчистки второго макета (коммерчески загрунтованный холст, покрытый слоем кадмия красного с алкидным связующим (производитель «Ferrario») и маслом (производитель «Winsor & Newton»), на котором имелись углубления и гребни фактуры размером 1–5 мм, потребовалась обработка, аналогичная вышеописанной (ил. 30). Загрязнения были удалены однородно, фактура красочного слоя не изменилась. Отсутствие на поверхности обеих проб загрязнений, а также остатков носителя и расчищающего агента было подтверждено аналитическими методами.

В более ранних публикациях эффективность расчистки носителями на основе ПВС объясняли наличием в пластах губчатой взаимосвязанной макропористости – крупные поры и микро-полости усиливают захват загрязнений на границе раздела пласт / красочный слой и их включение в пласт. Предполагалось также, что переносу растворенных загрязнений вглубь пласта дополнительно способствует испарение воды с внешней поверхности носителя, вероятно, в силу взаимосвязанности пор. Лучшая эффективность расчистки при обращении к новому носителю объясняется сочетанием нескольких факторов:

- 1) уменьшением среднего размера пор в геле, что может улучшить капиллярное всасывание в пласт;
- 2) лучшей адгезией пласта к поверхности;
- 3) несколько более высоким выделением воды, что способствует эффективному смачиванию расчищаемой краски;
- 4) большей способностью к набуханию в частично гидрофобных растворителях, что способствует удалению гибридных гидрофильно-гидрофобных загрязнений.



Ил. 31. Раскрытие картины «Болонская команда выиграла матч» (Гастоне Новелли; 1964; холст, смешанная техника; Собрание Пегги Гуггенхайм, Венеция):

- а). Картина «Болонская команда выиграла матч»;
 б). Фрагмент полотна до расчистки (локализация – нижний правый угол, над авторской подписью);
 в). Фрагмент полотна в процессе расчистки с применением носителя на основе ПВС, модифицированного себадиновой кислотой;
 г). Фрагмент полотна после расчистки;
 д). Пласт носителя на основе ПВС, модифицированного себадиновой кислотой (до расчистки);
 е). Пласт того же носителя (после расчистки)
 (doi: 10.1179/2047058413Y.0000000112)

Описанный носитель, загруженный 5% раствором триаммония цитрата, по методике, выверенной на макетных выкрасках, был успешно применен для расчистки картин из венецианской коллекции Пегги Гуггенхайм. Загрязнения на картинах «Болонская команда выиграла матч» (Гастоне Новелли; 1964; холст, смешанная техника) (ил. 31) и «Белая поверхность» (Энрико Кастеллани; 1977; холст, акриловые краски), а также слой состарившегося лака на полотне «Велосипедист» (Марио Сирони; 1916; холст, масло) затемняли изображения и вели к разрушению красочного слоя. Выраженная фактура живописи и ее чувствительность к растворителям сделали расчистку с помощью обычных растворителей, слабо удерживаемых полимерными загустителями или наносимых ватными тампонами, рискованной. Кроме того, традиционная расчистка в подобных случаях предполагает трудоемкую работу под микроскопом, которая гарантирует от повреждений красочного слоя. Работа новейшим носителем позволила эффективно удалить загрязнения и лак, восстановить колорит, не затронув красочный слой. Более того, метод существенно сократил время обработки¹⁵⁵.

¹⁵⁵ Bandelli D. et al. 2024a. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.11.093

7.3. Носители на основе ПВС с добавками агарозы

Другое вещество, добавление которого оптимизирует свойства носителя и делает его способным удовлетворить потребности конкретной расчистки, – агароза. Этот неионный полисахарид с высокой молекулярной массой является одним из двух компонентов агаровых гелей, в которых именно он обеспечивает гелеобразование. Агароза добывается из морских красных водорослей. При нагревании водного раствора выше 85°C глобулы агарозы начинают плавиться, образуются ее одиночные спирали. При охлаждении увеличивается вероятность образования двойных спиралей, а дальнейшее охлаждение приводит к формированию толстых пучков двойных спиралей, удерживаемых водородными связями, и образованию трехмерной сетки носителя. Этот процесс термообратим¹⁵⁶ (ил. 32).

Агарозные носители могут быть загружены различными расчищающими составами¹⁵⁷. К сожалению, малая эластичность пласта делает эти носители пригодными только для работы с плоскими гладкими поверхностями, а на неровных или трехмерных поверхностях неполный контакт пласта с объектом реставрации оборачивается неравномерной расчисткой¹⁵⁸. Эту проблему пытались решить, нанося теплый (около 40–45°C) гель кистью до формирования пласта. Однако такая обработка небезопасна – она может спровоцировать отслоение от основы хрупких красочных слоев. Кроме того, метод не подходит для термочувствительных материалов.

В фармацевтике и биомедицине улучшения механических свойств гидрогелей ПВС добиваются, смешивая их с полисахаридными гидрогелями¹⁵⁹. В 2019 году для решения реставрационных задач было предложено смешать гидрогель ПВС/Б (3% ПВС со степенью гидролиза 98,0–98,8%; 0,6% бура) с гораздо более жестким гидрогелем агарозы¹⁶⁰. 1% раствор агарозы повышает упругость носителя ПВС/Б без потери гибкости. Замечено, что при более высокой концентрации агарозы пласты ПВС/Б + агароза становятся жесткими. Это может быть связано с дополнительной сетью, образованной агарозой – при сравнении составов носителей ПВС/Б + агароза (3% ПВС, 1,5% агароза) и ПВС/Б + агароза (2% ПВС, 1,5% агароза) последний подвергся меньшей деформации. Это может указывать на то, что «шивки», образованные агарозой, более эффективны или более равномерно распределены в том случае,

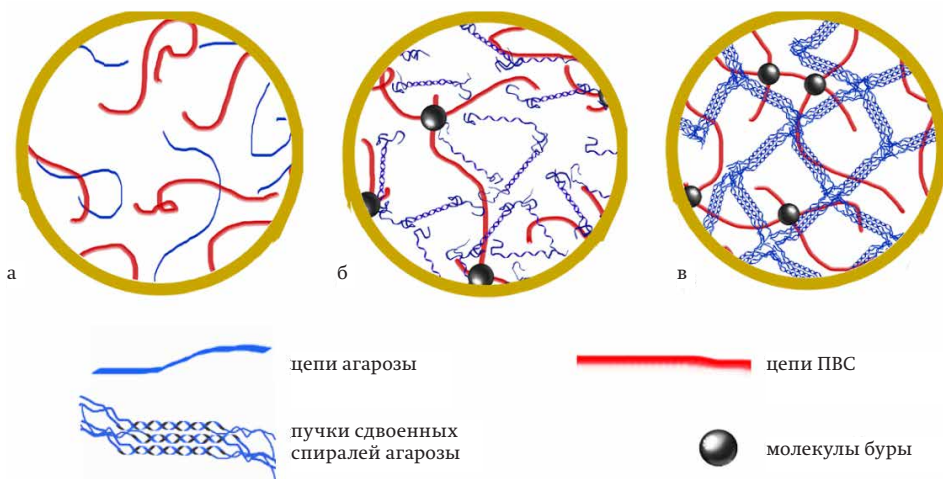
¹⁵⁶ Hsu H.-L. et al. 2011. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.04.117

¹⁵⁷ Smets A. et al. 2019. DOI: 10.14568/cp2018023; Miller Z. et al. 2017.

¹⁵⁸ Cremonesi P. et al. 2017; Bosch-Roig P. et al. 2017.

¹⁵⁹ Sousa A.M. et al. 2015. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.08.074; Alcântara M.T.S. et al. 2012. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.01.048; Varshney L. 2007. DOI: 10.1016/j.nimb.2006.11.101; Chiantore O. et al. 2001. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00327-X

¹⁶⁰ Al-Emam E. et al. 2019. DOI: 10.1186/s40494-019-0264-z

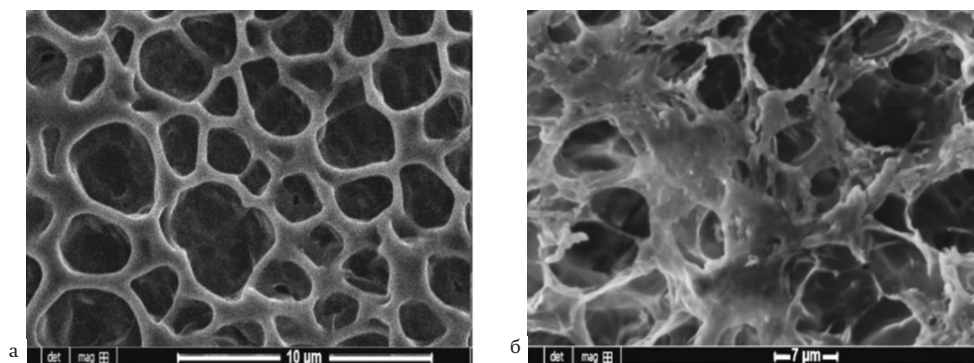


Ил. 32. Схематическое изображение процесса образования носителя ПВС/Б + агароза:

- а). Раствор ПВС + агароза при 90°C (свободно расположенные цепи агарозы и ПВС);
 б). Раствор ПВС/Б + агароза при 45°C (цепи ПВС шиты ионами бората, цепи агарозы собираются в двойные спирали);
 в). Пласт носителя ПВС/Б + агароза при 25°C (цепи ПВС шиты ионами бората, цепи агарозы, собранные в пучки двойных спиралей, формируют сетку носителя) (doi: 10.1186/s40494-020-00447-3)

когда концентрация ПВС/Б снижена. С другой стороны, при концентрации агарозы ниже 1%, характеристики пластов почти не отличаются от характеристик пластов исходного ПВС/Б.

Исходный раствор 10% ПВС готовили в дистиллированной воде при 100°C , в колбе с обратным холодильником, при постоянном перемешивании до получения прозрачного раствора. Для приготовления исходного 6% раствора буры ее растворяли в подогретой дистиллированной воде. Исходный раствор буры следует перемешивать перед каждым использованием, чтобы повторно растворить осажденные частицы. Носитель ПВС/Б + агароза был приготовлен с конечными концентрациями 3% ПВС, 1% агарозы и 0,6% буры. Как правило, добавление агарозы к ПВС/Б вызывает некоторое помутнение. Экспериментально установлено, что эластичные пласты, которые удобно укладывать, получаются при соотношении ПВС/Б : агароза – 3:1. Агароза свела к минимуму проблему синерезиса, возникающую при загрузке пластов ПВС/Б растворителями с низкой полярностью или хелаторами. Чем меньше размер пор в пласте, тем лучше он удерживает жидкости. Например, из-за небольшого размера пор 4% ПВС/Б



Ил. 33. Структура носителей (фотографии под электронным микроскопом):
 а) Пласт носителя 3% ПВС/Б (видны крупные поры);
 б) Пласт носителя 3% ПВС/Б + 1% агароза
 (толщина стенок пор увеличивается, их просветы уменьшаются)
 (doi: 10.1186/s40494-020-00447-3)

удерживает жидкость лучше, чем 3% ПВС/Б. При добавлении в рецептуру агарозы толщина стенок пор увеличивается, что приводит к уменьшению их просветов (ил. 33). Поэтому носители ПВС/Б + агароза (3% ПВС, 1% агароза) удерживают жидкость лучше, чем 3% ПВС/Б. Это относится и к носителям, загруженным растворителями.

Загрузка носителей ПВС/Б растворителями с низкой полярностью приводит к образованию более жестких пластов, что может быть связано с эффектом синерезиса. Включение органических жидкостей в системы ПВС/Б укрепляет трехмерную сетку носителя.

При экспериментальном отслаивании носителей от гипсовой плитки оба состава ПВС/Б (3% и 4%) прочно прилипали к плитке, оставляя после себя слой, но этого не происходило с носителем ПВС/Б + агароза (3% ПВС, 1% агароза). Такой пласт можно было снять неповрежденным. Пробы повторяли с составами, загруженными растворителями (ацетоном, этанолом, ксилолом), и снова носители без агарозы прилипали к гипсовым плиткам, а агарозосодержащие – нет.

Превосходная механическая прочность ПВС/Б + агароза может быть объяснена:

- (а) водородными связями, образующимися между системой ПВС/Б и цепями агарозы;
- (б) укреплением стенок пор (4% ПВС/Б имеет большое количество пор с меньшим размером, чем 3% ПВС/Б или 3% ПВС/Б + 1% агароза).

Стабильность гидрогеля в вертикальном положении крайне важна, особенно если его наносят на стену на длительное время. Растекание пласта не позволяет реставратору вести расчистку избирательно,

поскольку носитель достигает участков поверхности, обрабатывать которые не планировали. Состав ПВС/Б + агароза (3% ПВС, 1% агароза) обладает лучшей стабильностью формы в вертикальном положении, чем 4% ПВС/Б, а состав 3% ПВС/Б наиболее текуч. Носители, загруженные ксилолом, имеют лучшую стабильность формы, чем гидрогели, загруженные ацетоном и этанолом. Степень текучести также зависит от площади и/или толщины пласта.

Полученный носитель проявляет свойства самовосстановления, что может быть полезно при расчистке трехмерных объектов. В этом случае его пласт можно разрезать на кусочки и собрать их на производстве, обеспечив хороший контакт с поверхностью, включая все ее изгибы и углубления. Через несколько минут кусочки «срастаются», формируя единый пласт, покрывающий весь обрабатываемый участок. При необходимости носитель можно снова разрезать и отклеить частями, а обнажившиеся участки без спешки обработать ватным тампоном, удаляя набухшие / размягченные отложения. Кроме того, если кусочки гидрогеля еще не очень загрязнены и пригодны для использования, после первого применения они могут быть собраны вместе, чтобы снова слиться в цельный пласт, который можно разрезать для следующего применения.

Когда окрашенные кусочки двух носителей (3% ПВС/Б и 3% ПВС/Б + 1% агароза) были собраны вместе, они сливались в единый кусок в обычных условиях за 10 минут без всяких внешних воздействий. Это было подтверждено пробным вертикальным подъемом пластов¹⁶¹. Микроскопически скорость самовосстановления в гидрогеле ПВС/Б + агароза около 4 минут, что ниже, чем у гидрогеля ПВС/Б (около 2 минут). Это можно объяснить тем, что агароза препятствует подвижности цепей ПВС и ионов бората в сетке. Как правило, снижение скорости самовосстановления происходит при повышении концентрации ПВС и/или агарозы. Например, увеличение концентрации ПВС до 5% в системе ПВС/Б снижает скорость самовосстановления примерно до 4 минут по сравнению с 2 минутами для 3% ПВС/Б.

Описываемый носитель обладает рядом очень полезных свойств:

- высокая гибкость, способность адаптироваться к сложным поверхностям;
- хорошая адгезия;
- способность к самовосстановлению;
- сохранение формы при нанесении на поверхность в течение длительного времени;
- хорошее удержание жидкости, что важно при работе при высоких температурах и низкой относительной влажности;
- возможность использования смеси полярных и неполярных растворителей, хелаторов, растворов ПАВ – отдельно или в сочетаниях

¹⁶¹ Al-Emam E. et al. 2019. DOI: 10.1186/s40494-019-0264-z

(правда, концентрацию некоторых реагентов следует регулировать так, чтобы они были совместимы с носителем – например, при добавлении хелаторов и неполярных растворителей есть риск чрезмерного синерезиса).

В экспериментах по растворению состарившихся пленок адгезива Paraloid B-72¹⁶², широко применявшегося реставраторами в прошлом, носитель ПВС/Б + агароза поочередно загрузили несколькими смесями растворителей и двумя наноструктурированными жидкостями.

Добавление смесей 1-бутанол + ацетон, 1-бутанол + метилэтилкетон, 1-бутанол + этилацетат позволило успешно удалить Paraloid B-72. Две наноструктурированные жидкости (первая включала этилацетат, пропиленкарбонат, 1-пентанол, додецилсульфат натрия и воду¹⁶³, вторая – метилэтилкетон, 1-пентанол и воду¹⁶⁴) были менее эффективны. Кроме того, они не очень хорошо удерживались в носителе – из-за синерезиса пласты перед применением приходилось тщательно промокать, причем иногда расчищающая система прилипала к поверхности, оставляя тонкий слой. Ацетон (25%) был неэффективен.

Тесты показали, что очень важно верно подобрать время экспозиции. За 1 час пленка Paraloid B-72 растворялась лишь частично, становясь липкой, и ее удаление ватным тампоном повреждало красочные слои. Однако слишком длительная экспозиция (5 часов) на сильно пористой поверхности вела к высыханию носителя или к приклеиванию пласта к поверхности повторно высохшим Paraloid B-72. Наилучшими оказались следующие экспозиции: 3 часа для пластов, загруженных растворителями, и 5 часов для пластов, загруженных наноструктурированными жидкостями.

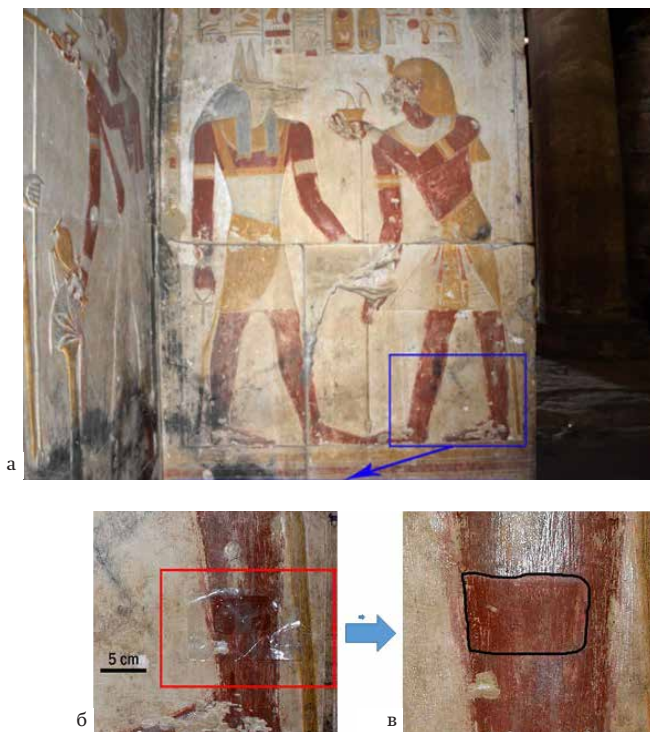
Работа с носителями ПВС/Б + агароза, загруженными расчищающими жидкостями, проста. Из пласта толщиной 2 мм с помощью шпателя вырезают кусочек 2×2 см, накладывают на поверхность, осторожно прижимают к ней для лучшего контакта с неровностями и покрывают пленкой, чтобы уменьшить испарение. После удаления пласта пинцетом размягченные остатки пленки Paraloid B-72 снимают сухим ватным тампоном. Важно осуществлять расчистку немедленно после снятия пласта, не допуская повторного затвердения Paraloid B-72. Лучший результат достигается, когда пласт приподнимают постепенно и расчищают открывающуюся поверхность частями.

Носитель ПВС/Б + агароза применили для удаления гидрофобной глянцевой темно-желтой пленки Paraloid B-72 с настенной декорации Храма фараона Сети I (1306–1224 гг. до н. э.) в Абидосе. Декорация

¹⁶² Chiantore O. et al. 2001. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00327-X

¹⁶³ Baglioni M. et al. 2012. DOI: 10.1039/c1nr10911a

¹⁶⁴ Brajer I. et al. 2014; Raudino M. et al. 2017. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00968; Raudino M. et al. 2015. DOI: 10.1021/acsami.5b00534



Ил. 34. Удаление гидрофобной глянцевой пленки Paraloid B-72 с настенной декорации Храма фараона Сети I (1306–1224 гг. до н. э.) в Абидосе:

а). Настенная декорация до раскрытия;
 б). Участок настенной декорации в процессе раскрытия (экспозиция 1 час);
 в). Участок настенной декорации после раскрытия (пленка Paraloid B-72 удалена, глянцевый блеск поверхности исчез) (doi: 10.1186/s40494-019-0264-z)

состоит из рельефов, расписанных красками на гуммиарабике, нанесенными прямо на камень или на слой штукатурки. Подъем грунтовых вод вызвал капиллярное увлажнение стен, с которых вода испарялась в жаркое время. Этот повторяющийся процесс в сочетании с гидрофобным характером поверхности привел к отслоениям штукатурки. Систему расчистки наносили на вертикальные поверхности с легким давлением, чтобы адаптировать к рельефам, и покрывали пленкой на 1 и 3 часа – оба времени контакта были достаточны для растворения Paraloid B-72. Пласты легко сняли, их цвет из белесого стал желтоватым. Нежелательный слой консолиданта осторожно удалили с живописи сухим ватным тампоном. Обработанные области становились матовыми, красочный слой при обработке не повреждался (ил. 34). Один из пластов был нанесен вторично в другом месте, он удалил Paraloid B-72 столь же успешно¹⁶⁵.

Двумя годами позднее этот носитель применили для удаления сажи с декорации святилища Осириса в Храме фараона Сети I (Абидос). Декорация представляет собой выполненные из известняка и песка рельефы, покрытые побелкой и окрашенные в технике *al secco*.

¹⁶⁵ Al-Emam E. et al. 2020. DOI: 10.1186/s40494-020-00447-3



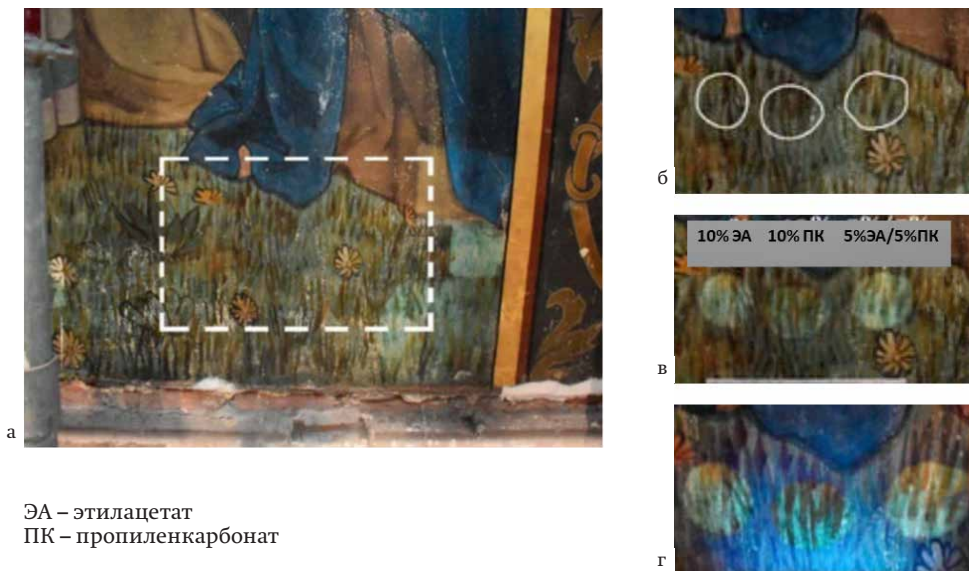
Ил. 35. Удаление сажи с декорации святилища Осириса в Храме фараона Сети I (Абидос):

- а). Два фрагмента носителя, уложенные «встык» на потолок;
 б). Удаление носителя примерно через 45 минут (произошло самовосстановление – фрагменты слились в единый пласт);
 в). Тот же пласт, уложенный обратной стороной на другой участок потолка;
 г). Удаление пласта после его второго применения (подсохший пласт частично приклеился к поверхности) (doi: 10.1186/s40494-020-00473-1)

Наслоения сажи появились в первых веках нашей эры, когда в храме обитали христиане, укрывавшиеся от гонений. Толстые слои сажи в основном состояли из частиц углерода размером около 2,5 мкм. Эти частицы были связаны маслянистыми материалами, которые адсорбировали из воздуха другие загрязнения и снизили паропроницаемость поверхности¹⁶⁶. В носитель ПВС/Б + агароза добавили 5% аммиака, 0,3% карбоната аммония и 0,3% этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), что позволило бережно удалить сажу с большей площади – с поверхности потолка и из имевшихся на нем трещин¹⁶⁷. Потребовавшиеся кон-

¹⁶⁶ Graue B. et al. 2011; Bader Abd El-Tawab N.A. et al. 2016.

¹⁶⁷ Al-Emam E. et al. 2021b. DOI: 10.1186/s40494-020-00473-1



ЭА – этилацетат
ПК – пропиленкарбонат

Ил. 36. Раскрытие композиции «Страшный суд» (Эрнст Ванте; 1898; капелла Колледжа святого Иоанна Берхманса, Антверпен):
 а). Изображение позема. Фрагмент композиции «Страшный суд» до реставрации (рамкой выделена область, на которой проводили пробные раскрытия);
 б). Белым контуром обведены места, выбранные для пробных раскрытий;
 в). Результаты раскрытий носителем ПВС/Б + агароза, загруженным:
 – 10% этилацетатом,
 – 10% пропиленкарбонатом,
 – смесью 5% этилацетата + 5% пропиленкарбоната
 (состав с 10% пропиленкарбоната признан оптимальным, два другие состава повлекли частичную потерю пигмента и обнажение белого грунта);
 г). Результаты раскрытий в отраженном свете (исчезновение глянцевого блеска поверхности) (doi: [org/10.3390/polym13162651](https://doi.org/10.3390/polym13162651))

центрации чистящих реагентов были существенно ниже тех, которые используют при работе компрессами, поэтому методика была менее опасна для исполнителя.

Повторное использование пластов удешевляет реставрацию. Однако оно рекомендовано только на плотной поверхности. Пористые поверхности активно поглощают из пласта жидкость, из-за чего его прочность снижается, отслаивание становится более трудным, возникает риск сохранения остатков носителя на памятнике (ил. 35).

Еще один пример работы носителями ПВС/Б + агароза – реставрация композиции «Страшный суд» (1898) кисти Эрнста Ванте (1872–1960)

в капелле Колледжа святого Иоанна Берхманса (Антверпен). Живопись исполнена красками, в состав связующего которых входят воск и олифа. Она лежит на многослойном грунте, содержащем свинцовые и цинковые белила и кальцит. Грунт, в свою очередь, нанесен на известково-песчаную штукатурку. Присутствие воска и олифы придает краске липкость, она темнеет, накапливая загрязнения из воздуха. Вторая проблема росписи – деградировавшее реставрационное покрытие – эмульсия поли-н-бутилакрилата-метилметакрилата / стирола. Полимер был нанесен лишь на отдельные участки композиции. Его пленка дополнительно затемнила колорит, детали росписи стали трудно различимыми, а поверхность – глянцевой. Попытки удаления покрытия скальпелем, обработкой горячим воздухом или ватными тампонами с растворителями повреждали красочный слой.

После предварительных проб наиболее успешным растворителем был признан пропиленкарбонат, а наиболее щадящим и контролируемым методом размягчения и удаления полимера – обработка пластинами носителя ПВС/Б + агароза (3% ПВС (степень гидролиза 98,0–98,8%, молекулярная масса 146–186 кДа) + 0,6% бура + 1% агароза), загруженными 10% пропиленкарбонатом. При работе на памятнике концентрацию агарозы увеличили до 1,5%, в результате пластины носителя стали лучше удерживать жидкость, их стало можно использовать трижды, прежде чем они темнели в результате поглощения лака. Кроме того, повысилась стабильность формы пластин, что сделало их подходящими для избирательных нанесений и более удобно укладываемыми. При экспозиции 10 минут коричневую пленку старого реставрационного покрытия удалось полностью удалить без повреждения живописи даже на очень чувствительных к любому механическому воздействию зелено-коричневых изображениях травы, написанных тонко и многослойно (ил. 36). В результате раскрытия удалось выявить первоначальный цвет росписи и блеск позолоченных деталей, ранее скрытый, стенопись обрела первоначальную матовость. Аналитические методы подтвердили отсутствие остатков носителя на обработанной поверхности¹⁶⁸.

7.4. Носители на основе ПВС с добавками крахмала

В последние годы центральной темой при разработке новых реставрационных материалов стал поиск высоко экологичных, долговечных, «зеленых» технологий¹⁶⁹. Исследователи, расширяя ассортимент носителей для расчищающих составов, особенно интересуются теми, которые можно производить из вторичного сырья¹⁷⁰, натуральных веществ и экологически чистых наноматериалов.

¹⁶⁸ Al-Emam E. et al. 2021a. DOI: 10.3390/polym13162651

¹⁶⁹ Sfameni S. et al. 2023. DOI: 10.3390/ijms24065472

¹⁷⁰ Passaretti A. et al. 2021. DOI: 10.3390/app11083405

В 2022 году была опубликована еще одна модификация носителя на основе ПВС. Разработчики подчеркивали актуальность полимерных материалов, которые эффективны при расчистке и одновременно полностью безопасны для окружающей среды и реставраторов¹⁷¹. Хотя ПВС биосовместим и нетоксичен, объемы его производства и потребления (несколько сотен тысяч тонн в год) все чаще вызывают проблемы из-за воздействия сброса отходов в воду¹⁷². Кроме того, ПВС мало биоразлагаем. Одно из решений, позволяющих снизить расход ПВС, – композитные полимерные сетки, в которых ПВС частично заменен широко доступным биоматериалом – рисовым крахмалом¹⁷³.

Рис – одна из наиболее выращиваемых культур в мире, его производится около 60 миллионов тонн в год¹⁷⁴, поэтому рисовый крахмал недорог и доступен. С химической точки зрения крахмал – натуральная смесь амилозы и амилопектина (соотношение – от 15:85 до 25:75). Размер молекул, структура и полидисперсность амилозы и амилопектина зависят от растительного сырья. Крахмал гипоаллергенен, его гранулы невелики по размеру, а пасты стабильны при замораживании / оттаивании. Сочетая его с синтетическими полимерами, удастся получить устойчивые носители экологичным способом замораживания / оттаивания.

При замораживании крахмал действует как пороген. При добавлении крахмала к раствору ПВС происходят структурные изменения в нано- и мезомасштабе: при соотношении ПВС : крахмал равном 1:1 два компонента после замораживания / оттаивания образуют в сетке гибридные точки соединений. Высказано предположение, что в роли порообразователя выступает амилопектин.

Структура, вязкость и упругость композита зависят от соотношения ПВС и крахмала. При соотношении ПВС : крахмал равном 1:1 или 1:2 пласти гибки и хорошо адаптируются к шероховатым поверхностям. Поры таких биокомпозитов, как правило, крупнее, чем у носителей, приготовленных только из ПВС, то есть они лучше улавливают и транспортируют в пласт загрязнения.

Эффективность расчистки с помощью биокомпозитных носителей ПВС / крахмал была оценена на макетах, крайне чувствительных к воде, в силу чего их расчистка традиционными средствами была слишком рискованна. Гели хорошо прилегают к фактуре и эффективно удаляют загрязнения, снимаясь по окончании операции без заметных остатков.

¹⁷¹ Wolbers R. 2000. P. 36–54; Samorì C. et al. 2016. DOI: 10.1002/slct.201601180

¹⁷² Huang K.Y. et al. 2015. DOI: 10.1155/2015/623492

¹⁷³ Rosciardi V. et al. 2022. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.12.145

¹⁷⁴ Bao J. et al. 2004. DOI: 10.1533/9781855739093.2.258

Заключение

Всякая реставрация – это момент встречи двух «индивидуальностей», каждая из которых крайне сложна. Первая «индивидуальность» – реставрируемый объект. В нем в свернутом виде сосуществуют личность его творца и та историческая эпоха, когда он был создан, с ее эстетическими концепциями, материалами, технологиями. Кроме того, эта первая «индивидуальность» несет на себе отпечаток прожитых ею лет. Вторая «индивидуальность» – ученый-реставратор. Помимо собственной личности, широты кругозора и уровня профессионализма, он – представитель своего времени, носитель его теоретических концепций, в его руках – новейшие материалы и технологии. Очевидно, что такого рода «встречи» уникальны, поэтому уникальна и всякая реставрация.

Несмотря на естественное желание практикующего реставратора иметь в распоряжении универсальные методы и материалы, позволяющие эффективно и безопасно работать с разными памятниками, общая тенденция в сфере сохранения культурного наследия в настоящее время – максимально индивидуализировать подход к объекту вмешательства. Изменить первую «индивидуальность» невозможно, но возможно совершенствовать материалы и методы наших дней.

С конца 1980-х годов на смену интуитивной прозорливости практикующего реставратора и традиционному методу проб и ошибок, с одной стороны, пришла качественно новая научная осведомленность об объекте реставрации, о протекающих в нем физико-химических процессах, о воздействии, оказываемом на него реставрационными материалами, а с другой – началось совершенствование методов и материалов реставрации на основе последних достижений естественных наук и нанотехнологий. Получать инновационные материалы – экологически безопасные, эффективные, тонко настроенные, высоко избирательные, позволяющие осуществлять временной и пространственный контроль вмешательства, минимизируя его, – стало возможно благодаря изначальному строгому и рациональному проектированию их функциональных свойств. В частности, появление широкой палитры передовых методологий и инновационных носителей для расчищающих составов революционно изменило операцию раскрытия живописи. Более того: усилия современных исследователей направлены не только на создание гибридных или нанокompозитных материалов, безопасных для здоровья человека и окружающей среды, но и на разработку и внедрение экологически чистых, так называемых «зеленых» процедур синтеза реставрационных материалов, на распространение безотходных производств «замкнутого цикла», на использование в качестве сырья природных полимеров на биологической основе (например, получаемых из агропромышленных отходов), а не ископаемого топлива.

Подлинно междисциплинарный характер реставрации проявляется, в частности, и в том, что она перестает быть лишь «потребителем» достижений науки. Неслучайно некоторые из новейших реставрационных материалов представляются их разработчиками как потенциально пригодные для применения в других сферах человеческой деятельности¹⁷⁵ – фармацевтике, доставке лекарств, пищевой промышленности, тканевой инженерии, сельском хозяйстве. Идя по этому пути, реставрация открывает новые горизонты, становясь все более изощренной и высокотехнологичной.

¹⁷⁵ *Bandelli D. et al.* 2024b. DOI: 10.1039/d3sc03909a

Таблица 1. Применение носителей на основе ПВС

№	Носитель	Расчищающий состав	Удаляемый слой
1	ПВС/Б	Вода	Потемневший слой шеллака
			Потемневший слой шеллака и загрязнения (обработка с подогревом до 30–40°C)
			Тонкий слой атмосферных загрязнений, состоящий из сажи / копоти, лежащий на водочувствительных красочном слое и штукатурке
		30% 1-пропанола	Потемневшие окисленные реставрационные лаки
		40% 1-пропанола	Потемневшая блестящая пленка Paraloid B-72, накопившая атмосферные загрязнения, лежащая на пористом основании
		15% ацетона	Слой коричневого шеллака, лежащего на непрочном слое киновари
		30% ацетон + 70% вода	Темные слои лаков и реставрационных покрытий разного состава, нанесенные на красочный слой, обладающий выраженной фактурой
2	ПВС/БДБК в 2-этоксиэтаноле	Без дополнительной загрузки	Темный мутный слой лака, скрывающий хрупкое золочение по болосу
3	ПВС/БДБК в смеси этанол + вода в соотношении 95:5	Без дополнительной загрузки	Прочный слой записи (пигмент на связующем шеллак + олифа)
4	ПВС/Б + ПЭГ	15% этанола	Темный слой окисленного лака
5	Вм-ПВС / Нм-ПВС, метод замораживания / оттаивания (однократно)	Вода	Поверхностные загрязнения, лежащие на фактурном, крайне водочувствительном красочном слое

Памятник	Ссылка на публикацию
Икона «Исцеление расслабленного» (XIX в.; дерево, темпера; Церковь святого Георгия, Палеохора, Греция)	<i>Lazidou D. et al. 2019.</i> DOI: 10.1007/s12520-019-00917-1
Икона «Деисус» (1837; дерево, темпера; Частное собрание)	<i>Lazidou D. et al. 2019.</i> DOI: 10.1007/s12520-019-00917-1
Стенопись «Страшный суд» (Карло Карра; 1938–1939; гипсовая штукатурка, краски на яичном белке; Палаццо-ди-Джустиния, Милан)	<i>Carretti E. et al. 2014.</i> DOI: 10.1039/c4sm00355a
«Святой Стефан» (Людовико Чиголи; начало XVII в.; дерево, масло; Музей курии, Церковь Санто-Стефано-аль-Понте, Флоренция)	<i>Natali I. et al. 2011.</i> DOI: 10.1021/la2015786
Стенопись (Лоренцо ди Пьетро Веккетта; 1446–1449; штукатурка, фреска и темпера; Старая сакристия Госпиталя Санта-Мария-делла-Скала, Сиена)	<i>Natali I. et al. 2011.</i> DOI: 10.1021/la2015786
«Коронование Мадонны в окружении святых» (Нери ди Биччи; XV в.; дерево, темпера; Городской музей, Пеша, Италия)	<i>Carretti E. et al. 2010.</i> DOI: 10.1016/j.culher.2010.04.002
«Возвращение рыбака» (Г.О. Таннер; 1917 и 1919; холст, экспериментальные смеси темперы, клеевых красок, смол; Смитсоновский музей американского искусства, Вашингтон)	<i>Angelova L.V. et al. 2013.</i> DOI: 10.1179/2047058413Y.0000000112
Бюст-реликварий (Италия; XVI в.; дерево, левкас, болюс, клеевое золочение; Собрание компании «Gold Leaf Studios», Вашингтон)	<i>Duncan T.T. et al. 2017.</i> DOI: 10.1021/acsami.7b09473
«Портрет мисс Беатрикс Листер» (Джошуа Рейнольдс; 1765; холст, масло; Национальная галерея искусств, Вашингтон)	<i>Duncan T.T. et al. 2017.</i> DOI: 10.1021/acsami.7b09473
«Мадонна с Младенцем, ангелами и святыми Франциском Сальским и Карло Борromeо» (Рокко Команедди; 1792; холст, масло; Церковь Сан-Филиппо-Нери, Биелла, Италия)	<i>Riedo C. et al. 2021.</i> DOI: 10.3390/heritage4010019
«Глаза в жару» (Джексон Поллок; 1946–1947; холст, масло и алкидные краски; Собрание Пегги Гуггенхайм, Венеция)	<i>Mastrangelo R. et al. 2020.</i> DOI: 10.1073/pnas.1911811117

№	Носитель	Расчищающий состав	Удаляемый слой
5	Вм-ПВС / Нм-ПВС, метод замораживания / оттаивания (однократно)	Вода	Поверхностные загрязнения, лежащие на фактурном, крайне водочувствительном красочном слое
		Наноструктурированная жидкость: вода + этанол + додецилсульфат натрия + 2-бутанол + метилэтилкетон	Воскосмоляная мастика, поливинилацетатный лак (марка АУАС), загрязнения
6	Nanorestore Gel® Peggy-6	0,75% водный раствор триаммоний цитрата, 2% водный раствор триаммоний цитрата	Поверхностные загрязнения, лежащие на чувствительном к водным составам и органическим растворителям красочном слое
		5% водный раствор триаммоний цитрата	Сажа на пористой штукатурке
			Сажа на пористой штукатурке и ослабленном красочном слое
		Вода	Поверхностные загрязнения, пыль на ослабленном красочном слое
			Поверхностные загрязнения, высолы на пористой штукатурке и ослабленном красочном слое
Наноструктурированная жидкость: >70% воды + анионное ПАВ + 1-пентанол + пропилен-карбонат + этилацетат	Слой поливинилэтилаля (марка Alvar), лежащий на крайне чувствительном к органическим растворителям красочном слое		
7	Nanorestore Gel® Peggy-5, модификация TT14 thin	Смесь: 0,75% ECOSURF™ EH-6 (неионогенное ПАВ) + 2% водный раствор триаммоний цитрата + 5% 2-пропанола	«Въевшиеся» поверхностные загрязнения на рыхлых, склонных к набуханию хлопчатобумажных шнурах и на изношенном оригинальном покрытии (лак на основе поливинилацетата и лак на основе сополимера поли-N-бутилакрилат-метилметакрилата)

Памятник	Ссылка на публикацию
«Двое» (Джексон Поллок; 1943–1945; холст, масло; Собрание Пегги Гуттенхайм, Венеция)	<i>Mastrangelo R. et al.</i> 2020. DOI: 10.1073/pnas.1911811117
«Студия» (Пабло Пикассо; 1928; холст, масло; Собрание Пегги Гуттенхайм, Венеция)	<i>Pensabene Buemi L. et al.</i> 2020. DOI: 10.1186/s40494-020-00420-0
«Whaam!» (Рой Лихтенштейн; 1963; холст, масляно-алкидные краски, краски на олифе, акриловые краски марки <i>Magna</i> с примесями воска; Галерея Тейт Модерн, Лондон)	<i>Bartoletti A. et al.</i> 2020. DOI: 10.1186/s40494-020-0350-2
Стенопись (XV в.; известковый грунт, живопись <i>al secco</i> ; Церковь святого Лаврентия, Скамstrup, Дания)	<i>Segel K. et al.</i> 2020. DOI: 10.1080/00393630.2020.179089 <i>Eriksson H. et al.</i> 2017.
Стенопись (XV в.; известковый грунт, живопись <i>al secco</i> ; Церковь селения Конгстед, Дания)	<i>Segel K. et al.</i> 2021. https://www.icom-cc-publications-online.org/4271/Removing-soiling-from-medieval-lime-based-wall-paintings-with-water-loaded-Nanorestore-Gel-Peggy-6 (дата обращения: 14.04.2024).
Стенопись (XVI в.; известковый грунт, живопись <i>al secco</i> ; Церковь в Сильвакре, Швеция)	<i>Eriksson H. et al.</i> 2018. https://drive.google.com/file/d/1-c9Xv38ZBtAp9cs2lrVw7yfqVdk6tvDI/view (дата обращения: 10.04.2024).
Стенопись (около 1425–1450; известковый грунт, живопись <i>al secco</i> ; Церковь Вознесения, Хейельсе, Дания)	<i>Brajer I. et al.</i> 2021. https://www.icom-cc-publications-online.org/4292/Two-common-dry-mechanical-cleaning-methods-for-lime-based-wall-paintings-The-problem-of-residues (дата обращения: 14.04.2024).
Опорный столб Дома вождя рода Путласса (начало XIX в.; резьба из красного кедра, роспись без грунта; Американский музей естественной истории, Нью-Йорк)	<i>Alcalá S. et al.</i> 2022. DOI: 10.1016/j.culher.2022.02.002
Скульптура «Addendum» (Ева Хессе; 1967; слой папье-маше на клее ПВА, нанесенный на дерево, резину и хлопчатобумажные шнуры, окраска двумя слоями (темно-серым нижним и светло-серым верхним) смеси титановых белил, марса черного и наполнителя (гипса) со связующим дисперсией сополимера полиэтилакрилат-метилметакрилата (ПЭА- ММА), защитное прозрачное покрытие на основе поливинилацетата; Галерея Тейт Модерн, Лондон)	<i>Bartoletti A. et al.</i> 2020. DOI: 10.1186/s40494-020-00378-z

№	Носитель	Расчищающий состав	Удаляемый слой
8	Nanorestore Gel® Peggy-5, Nanorestore Gel® Peggy-5 Gum	Вода	Слежавшиеся поверхностные загрязнения на пористой, крайне водочувствительной археологической древесине
9	Вм-ПВС / Нм-ПВС, модифицированный себадиновой кислотой	5% раствор триаммония цитрата	Поверхностные загрязнения на водочувствительном фактурном красочном слое
		5% раствор триаммония цитрата	Поверхностные загрязнения на водочувствительном фактурном красочном слое
		5% раствор триаммония цитрата	Окислившийся потемневший лак, лежащий на водочувствительном фактурном красочном слое
10	ПВС/Б + агароза	Смеси: 1-бутанол + ацетон, 1-бутанол + метилэтилкетон, 1-бутанол + этилацетат	Темная блестящая пленка Paraloid B-72, лежащая на пористой штукатурке
		Смесь: 5% аммиака + 0,3% карбоната аммония + 0,3% ЭДТА	Сажа, маслянистые материалы и загрязнения, адсорбированные из воздуха, лежащие на пористой штукатурке
		10% пропилен-карбонат	Поверхностные загрязнения, темное блестящее покрытие из эмульсии поли-N-бутилакрилата-метилметакрилата / стирола, лежащие на непрочном красочном слое

Памятник	Ссылка на публикацию
Статуя бога Хапи (1550–1069 гг. до н. э.; дерево, окраска, покрытие гуммиарабиком; Музей Египта, Турин)	<i>Manfreda N. et al.</i> 2021. DOI: 10.3390/coatings11111335
«Болонская команда выиграла матч» (Гастоне Новелли; 1964; холст, смешанная техника; Собрание Пегги Гутгенхайм, Венеция)	<i>Bandelli D. et al.</i> 2024. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.11.093
«Белая поверхность» (Энрико Каstellани; 1977; холст, акриловые краски; Собрание Пегги Гутгенхайм, Венеция)	<i>Bandelli D. et al.</i> 2024. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.11.093
«Велосипедист» (Марио Сирони; 1916; холст, масло; Собрание Пегги Гутгенхайм, Венеция)	<i>Bandelli D. et al.</i> 2024. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.11.093
Настенная декорация Храма фараона Сети I (1306–1224 гг. до н. э.; рельефы, расписанные красками на гуммиарабике по камню или тонкому известковому грунту; Абидос)	<i>Al-Emam E. et al.</i> 2020. DOI: 10.1186/s40494-020-00447-3
Декорация святилища Осириса в Храме Сети I (рельефы, окраска в технике <i>al secco</i> ; Абидос)	<i>Al-Emam E. et al.</i> 2021. DOI: 10.1186/s40494-020-00473-1
«Страшный суд» (Эрнст Ванте; 1898; многослойный грунт, содержащий свинцовые и цинковые белила, кальцит, краски со связующим, состоящим из смеси воска и олифы; капелла Колледжа святого Иоанна Берхманса, Антверпен)	<i>Al-Emam E. et al.</i> 2021. DOI: 10.3390/polym13162651

Список литературы

- Akhurst S. Design and sustainability // *Plastics: looking at the future and learning from the past. Papers from the conference held at the Victoria and Albert Museum (London, 23–25 May 2007)*. – London, 2008. P. 160–162.
- Alcalá S., Baglioni M., Alderson S., Neiman M., Clyde Tallio S., Giorgi R. The use of nanostructured fluids for the removal of polymer coatings from a Nuxalk monumental carving – exploring the cleaning mechanism // *Journal of Cultural Heritage*. 2022. V. 55. P. 18–29. DOI: 10.1016/j.culher.2022.02.002
- Alcântara M.T.S., Brant A.J.C., Giannini D.R., Pessoa J.O.C.P., Andrade A.B., Riella H.G., Lugão A.B. Influence of dissolution processing of PVA blends on the characteristics of their hydrogels synthesized by radiation. Part I: Gel fraction, swelling, and mechanical properties // *Radiation Physics and Chemistry*. 2012. V. 81 (9). P. 1465–1470. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.01.048
- Al-Emam E., Motawea A.G., Caen J., Janssens K. Soot removal from ancient Egyptian complex painted surfaces using a double network gel: empirical tests on the ceiling of the sanctuary of Osiris in the temple of Seti I – Abydos // *Heritage Science*. 2021b. V. 9 (1). Article № 1. DOI: 10.1186/s40494-020-00473-1
- Al-Emam E., Motawea A.G., Janssens K., Caen J. Evaluation of polyvinyl alcohol-borax/agarose (PVA-B/AG) blend hydrogels for removal of deteriorated consolidants from ancient Egyptian wall paintings // *Heritage Science*. 2019. V. 7 (1). Article № 22. DOI: 10.1186/s40494-019-0264-z
- Al-Emam E., Soenen H., Caen J., Janssens K. Characterization of polyvinyl alcohol-borax/agarose (PVA-B/AG) double network hydrogel utilized for the cleaning of works of art // *Heritage Science*. 2020. V. 8 (1). Article № 10. DOI: 10.1186/s40494-020-00447-3
- Al-Emam E., Beltran V., De Meyer S., Nuyts G., Wetemans V., De Wael K., Caen J., Janssens K. Removal of a past varnish treatment from a 19th-century belgian wall painting by means of a solvent-loaded double network hydrogel // *Polymers*. 2021a. V. 13 (16). Article № 2651. DOI: 10.3390/polym13162651
- Almdal K., Dyre J., Hvidt S., Kramer O. Towards a phenomenological definition of the term ‘Gel’ polymer // *Polymer Gels and Networks*. 1993. V. 1 (1). P. 5–17. DOI: 10.1016/0966-7822(93)90020-I
- Angelova L.V., Berrie B.H., De Ghetaldi K., Kerr A., Weiss R.G. Partially hydrolyzed poly(vinyl acetate)-borax based gel-like materials for conservation of art: Characterization and applications // *Studies in Conservation*. 2015a. V. 60 (4). P. 227–244. DOI: 10.1179/2047058413Y.00000001121.0.1179/2047058413Y.0000000112
- Angelova L.V., Leskes M., Berrie B.H., Weiss R.G. Selective Formation of Organo, Organo-Aqueous, and Hydro Gel-Like Materials from Partially Hydrolysed Poly(Vinyl Acetate)s Based on Different Boron-Containing Crosslinkers // *Soft Matter*. 2015b. V. 11 (25). P. 5060–5066. DOI: 10.1039/c5sm00465a
- Angelova L.V., Ormsby B., Richardson E. Diffusion of water from a range of conservation treatment gels into paintfilms studied by unilateral NMR. Part I: Acrylic emulsion paint // *Microchemical Journal*. 2015c. V. 124. P. 311–320. DOI: 10.1016/j.microc.2015.09.012
- Angelova L.V. Gels from borate-crosslinked partially hydrolyzed poly(vinyl acetate)s: characterization of physical and chemical properties and applications in art conservation. – Ph. D. thesis. – Washington: Georgetown University, 2013. – URL: https://repository.library.georgetown.edu/bitstream/handle/10822/559467/Angelova_georgetown_0076D_12345.pdf?sequence=1&isAllowed=y (дата обращения: 23.04.2024).
- Angelova L.V., Terech P., Natali I., Dei L., Carretti E., Weiss R.G. Cosolvent gel-like materials from partially hydrolyzed poly(vinyl acetate)s and borax // *Langmuir*. 2011. V. 27 (18). P. 11671–11682. DOI: 10.1021/la202179e
- Artist’s pigments: A handbook of their history and characteristics. – London, 1986. V. 1. P. 169–186.
- Bader Abd El-Tawab N.A., Ashry A.M. The cleaning of the Isis Temple’s mural paintings in upper Egypt using zinc oxide nanoparticles and non-ionic detergent // *Internationa*

- tional Journal of Conservation Science. 2016. V. 7 (2). P. 443–458.
- Baglioni M., Domingues J.A.L., Carretti E., Fratini E., Chelazzi D., Giorgi R., Baglioni P. Complex fluids confined into semi-interpenetrated chemical hydrogels for the cleaning of classic art: archeological and SAXS study // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018a. V. 10 (22). P. 19162–19172. DOI: 10.1021/acsmi.8b01841
- Baglioni M., Giorgi R., Berti D., Baglioni P. Smart cleaning of cultural heritage: a new challenge for soft nanoscience // *Nanoscale*. 2012. V. 4 (1). P. 42–53. DOI: 10.1039/c1nr10911a
- Baglioni M., Guaragnone T., Mastrangelo R., Sekine F.H., Ogura T., Baglioni P. Nonionic surfactants for the cleaning of works of art: insights on acrylic polymer films dewetting and artificial soil removal // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020. V. 12 (23). P. 26704–26716. DOI: 10.1021/acsmi.0c06425
- Baglioni M., Mastrangelo R., Tempesti P., Ogura T., Baglioni P. Cryogels loaded with nanostructured fluids studied by ultra-small-angle X-ray scattering // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023. V. 660. Article № 130857. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.130857doi:10.1016/j.colsurfa.2022.130857
- Baglioni M., Montis C., Brandi F., Guaragnone T., Meazzini L., Baglioni P., Berti D. Dewetting acrylic polymer films with water/propylene carbonate/surfactant mixtures – implications for cultural heritage conservation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017. V. 19 (35). P. 23723–23732. DOI: 10.1039/C7CP02608K
- Baglioni M., Montis C., Chelazzi D., Giorgi R., Berti D., Baglioni P. Polymer film dewetting by water/surfactant/good-solvent mixtures: a mechanistic insight and its implications for the conservation of cultural heritage // *Angewandte Chemie*. 2018b. V. 57 (25). P. 7355–7359. DOI: 10.1002/anie.201710930
- Baglioni M., Poggi G., Chelazzi D., Baglioni P. Advanced Materials in Cultural Heritage Conservation // *Molecules*. 2021. V. 26 (13). Article № 3967. DOI: 10.3390/molecules26133967
- Baglioni P., Baglioni M., Bonelli N., Chelazzi D., Giorgi R. Smart soft nanomaterials for cleaning // *Nanotechnologies and nanomaterials for diagnostic, conservation and restoration of cultural heritage*. – Dordrecht, 2019. P. 171–204. DOI: 10.1016/B978-0-12-813910-3.00009-4
- Baglioni P., Berti D., Bonini M., Carretti E., Dei L., Fratini E., Giorgi R. Micelle, microemulsions, and gels for the conservation of cultural heritage // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014. V. 205. P. 361–371. DOI: 10.1016/j.cis.2013.09.008
- Baglioni P., Bonelli N., Chelazzi D., Chevalier A., Dei L., Domingues J., Fratini E., Giorgi R., Martin M. Organogel formulations for the cleaning of easel paintings // *Applied Physics A*. 2015. V. 121 (3). P. 857–868. DOI: 10.1007/s00339-015-9364-0
- Baglioni P., Chelazzi D., Giorgi R., Poggi G. Colloid and materials science for the conservation of cultural heritage: cleaning, consolidation, and deacidification // *Langmuir*. 2013. V. 29 (17). P. 5110–5122. DOI: 10.1021/la304456n
- Baij L., Astefanei A., Hermans J., Brinkhuis F., Groenewegen H., Chassouant L., Johansson S., Corthals G., Tokarski C., Iedema P., Keune K. Solvent-mediated extraction of fatty acids in bilayer oil paint models: a comparative analysis of solvent application methods // *Heritage Science*. 2019a. V. 7 (1). Article № 31. DOI: 10.1186/s40494-019-0273-y
- Baij L., Buijs J., Hermans J.J., Raven L., Iedema P.D., Keune K., Sprakel J. Quantifying solvent action in oil paint using portable laser speckle imaging // *Scientific Reports*. 2020. V. 10 (1). Article № 10574. DOI: 10.1038/s41598-020-67115-1
- Baij L., Chassouant L., Hermans J.J., Keuneab K., Iedema P.D. The concentration and origins of carboxylic acid groups in oil paint // *RSC Advances*. 2019b. V. 9 (61). P. 35559–35564. DOI: 10.1039/C9RA06776K
- Baij L., Hermans J., Ormsby B., Noble P., Iedema P., Keune K. A review of solvent action on oil paint // *Heritage Science*. 2020. V. 8 (1). Article № 43. DOI: 10.1186/s40494-020-00388-x
- Baij L., Hermans J.J., Keune K., Iedema P.D. Time-Dependent ATR-FTIR Spectroscopic Studies on Solvent Diffusion and Film Swelling in Oil Paint Model Systems // *Macromolecules*. 2018. V. 51 (18). P. 7134–7144. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00890
- Bandelli D., Casini A., Guaragnone T., Baglioni M., Mastrangelo R., Pensabene Buemi L., Chelazzi D., Baglioni P. Tailoring the properties of

- poly(vinyl alcohol) “twin-chain” gels via sebacic acid decoration // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2024a. V. 657. P. 178–192. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.11.093
- Bandelli D., Mastrangelo R., Poggi G., Chelazzi D., Baglioni P. New sustainable polymers and oligomers for Cultural Heritage conservation // *Chemical Science*. 2024b. V. 15 (7). P. 2443–2455. DOI: 10.1039/d3sc03909a
- Bao J., Bergman C.J. The functionality of rice starch // *Starch in food: structure, function and applications*. – Cambridge, 2004. P. 358–394. DOI: 10.1533/9781855739093.2.258
- Bartoletti A., Barker R., Chelazzi D., Bonelli N., Baglioni P., Lee J., Angelova L.V., Ormsby O. Reviving WHAAM! a comparative evaluation of cleaning systems for the conservation treatment of Roy Lichtenstein’s iconic painting // *Heritage Science*. 2020a. V. 8 (1). Article N° 9. DOI: 10.1186/s40494-020-0350-2
- Bartoletti A., Maor T., Chelazzi D., Bonelli N., Baglioni P., Angelova L.V., Ormsby B. Facilitating the conservation treatment of Eva Hesse’s *Addendum* through practice-based research, including a comparative evaluation of novel cleaning system // *Heritage Science*. 2020b. V. 8 (1). Article N° 3. DOI: 10.1186/s40494-020-00378-z
- Bertolucci S., Bianchini E., Biave C., Caliani F., Cremonesi P., Gravina S., Zammataro M., Zangani B. Preparazione e utilizzo di soluzioni acquose addensate, reagenti per la pulitura di opere policrome // *Progetto Restauro*. 2001. V. 7 (17). P. 28–33.
- Biology in the Conservation of Works of Art. – Rome: ICCROM, 1991.
- Bonelli N., Poggi G., Chelazzi D., Giorgi R., Baglioni P. Poly(vinyl alcohol) / poly(vinyl pyrrolidone) Hydrogels for the Cleaning of Art // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. V. 536. P. 339–348. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.10.025
- Bosch-Roig P., Ros J.L.R., Sancho M.P.S., Estelles R.M., Picazo P.R. Biocleaning of wall paintings on uneven surfaces with warm agar gels // *Gels in the conservation of art*. – London, 2017. P. 119–121.
- Brajer I., Fossé-Le Rouzic M., Shashoua Y., Taube M., Chelazzi D., Baglioni M., Baglioni P. The removal of aged acrylic coatings from wall paintings using microemulsions // *ICOM-CC: 17th Triennial Conference Preprints (Melbourne, 15–19 September 2014)*. – Paris, 2014. Article N° 1311.
- Brajer I., Taube M., Segel K., Mortensen M.N., Winding A. Two common dry mechanical cleaning methods for lime-based wall paintings – The problem of residues // *Transcending Boundaries: Integrated Approaches to Conservation. ICOM-CC: 19th Triennial Conference Preprints (Beijing, 17–21 May 2021)*. – Paris, 2021.
- Budhlall B.M., Landfester K., Sudol E.D., Dimonie V.L., Klein A., El-Aasser M.S. Characterization of partially hydrolyzed poly(vinyl alcohol). Effect of poly(vinyl alcohol) molecular architecture on aqueous phase conformation // *Macromolecules*. 2003. V. 36 (25). P. 9477–9484. DOI: 10.1021/ma030027d
- Burchard W., Ross-Murphy S.B. Introduction: Physical gels from synthetic and biological macromolecules // *Physical networks: Polymers and gels. Elsevier Applied Science, Barking*. 1990. P. 1–14.
- Burnstock A., Kieslich T. A study of the clearance of solvent gels used for varnish removal from paintings // *Proceeding of ICOM-CC: 11th Triennial Meeting (1–6 September 1996, Edinburgh, Scotland)*. – London, 1996. P. 253–262.
- Burnstock A., Learner T. Changes in the surface characteristics of artificially aged mastic varnishes after cleaning using alkaline reagents // *Studies in Conservation*. 1992. V. 37 (3). P. 165. DOI: 10.2307/1506344
- Burnstock A., Van den Berg K.J., De Groot S., Wijnberg L. An investigation of water-sensitive oil paints in twentieth-century paintings // *Modern Paints Uncovered: Conference (16–19 May 2006, Tate Modern, London)*. – Los Angeles, 2008. P. 177–188.
- Burnstock A., White R. A preliminary assessment of the aging / degradation of Ethomeen C-12 residues from solvent gel formulations and their potential for inducing changes in resinous paint media // *Tradition and innovation: advances in conservation: contributions to the Melbourne Congress (10–14 October 2000)*. – Melbourne, 2000a. P. 384.
- Burnstock A., White R. A preliminary assessment of the aging/degradation of Ethomeen C-12 residues from solvent gel formulations and their potential for inducing changes in resinous paint media // *Studies in Conservation*. 2000b. V. 45 (1). P. 34–38. DOI: 10.1179/sic.2000.45.Supplement-1.34

- Byrne A. Wolbes cleaning methods: introduction // AICCM Bulletin. 1991. V. 17 (3–4). P. 3–11. DOI: 10.1179/bac.1991.17.3-4.001; – URL: <https://www.tandfonline.com/DOI/epdf/10.1179/bac.1991.17.3-4.001> (дата обращения: 23.04.2024).
- Cai G., Wang J., Qian K., Chen J., Li S., Lee P.S. Extremely stretchable strain sensors based on conductive self-healing dynamic cross-links hydrogels for human-motion detection // *Advanced Science*. 2017. V. 4 (2). Article № 1600190. DOI: 10.1002/advs.201600190
- Cardaba I., Poggi G., Baglioni M., Chelazzi D., Maguregui I., Giorgi R. Assessment of aqueous cleaning of acrylic paints using innovative cryogels // *Microchemical Journal*. 2020. V. 152. Article № 04311. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104311
- Carretti E., Bonini M., Dei L., Berrie B.H., Angelova L.V., Baglioni P., Weiss R.G. New frontiers in materials science for art conservation: responsive gels and beyond // *Accounts of Chemical Research*. 2010a. V. 43 (6). P. 751–760. DOI: 10.1021/ar900282h
- Carretti E., Grassi S., Cossalter M., Natali L., Caminati G., Weiss R.G., Baglioni P., Dei L. Poly(vinyl alcohol)-borate hydro/cosolvent gels: viscoelastic properties, solubilizing power, and application to art conservation // *Langmuir*. 2009. V. 25 (15). P. 8656–8662. DOI: 10.1021/la804306w
- Carretti E., Macherelli A., Dei L., Weiss R.G. Rheoreversible polymeric organogels: the art of science for art conservation // *Langmuir*. 2004. V. 20 (20). P. 8414–8418. DOI: 10.1021/la0495175
- Carretti E., Matarrese C., Fratini E., Baglioni P., Dei L. Physicochemical characterization of partially hydrolyzed poly(vinyl acetate)-borate aqueous dispersions // *Soft Matter*. 2014. V. 10 (25). P. 4443–4450. DOI: 10.1039/c4sm00355a
- Carretti E., Natali L., Matarrese C., Bracco P., Weiss R.G., Baglioni P., Salvini A., Dei L. A new family of high viscosity polymeric dispersions for cleaning easel paintings // *Journal of Cultural Heritage*. 2010b. V. 11 (4). P. 373–380. DOI: 10.1016/j.culher.2010.04.002
- Casini A., Chelazzi D., Baglioni P. Advanced methodologies for the cleaning of works of art // *Science China – Technological Sciences*. 2023. V. 66 (8). P. 2162–2182. DOI: 10.1007/s11431-022-2348-7
- Casoli A., Cremonesi P., Isca C., Groppetti R., Pini S., Semin N. Evaluation of the effect of cleaning on the morphological properties of ancient paper surface // *Cellulose*. 2013. V. 20 (4). P. 2027–2043. DOI: 10.1007/s10570-013-9975-6
- Casoli A., Di Diego Z., Isca C. Cleaning painted surfaces: evaluation of leaching phenomenon induced by solvents applied for the removal of gel residues // *Environmental Science and Pollution Research*. 2014. V. 21 (23). P. 13252–13263. DOI: 10.1007/s11356-014-2658-5
- Castel A., Gutfreund P., Cabane B., Rharbi Y. Stability of Fluid Ultrathin Polymer Films in Contact with Solvent-Loaded Gels for Cultural Heritage // *Langmuir*. 2020. V. 36 (42). P. 12607–12619. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c02162
- Çaykara T., Güven O. UV degradation of poly(methyl methacrylate) and its vinyltriethoxysilane containing copolymers // *Polymer Degradation and Stability*. 1999. V. 65 (2). P. 225–229. DOI: 10.1016/S0141-3910(99)00008-7 doi:10.1016/S0141-3910(99)00008-7
- Chen C.Y., Yu T.-L. Dynamic light scattering of poly(vinyl alcohol)-borax aqueous solution near overlap concentration // *Polymer*. 1997. V. 38 (9). P. 2019–2025. DOI: 10.1016/S0032-3861(96)00765-3
- Chen Z., Zhao D., Liu B., Nian G., Li X., Yin J., Qu S. 3D printing of multifunctional hydrogels // *Advanced Functional Materials*. 2019. V. 29 (20). Article № 20. DOI: 10.1002/adfm.201900971
- Cheng A.T.Y., Rodriguez F. Mechanical properties of borate crosslinked poly(vinyl alcohol) gels // *Journal of Applied Polymer Science*. 1981. V. 26 (11). P. 3895–3908. DOI: 10.1002/app.1981.070261134
- Chiantore O., Lazzari M. Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers // *Polymer*. 2001. V. 42 (1). P. 17–27. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00327-X
- Choi J.O., Moore J.A., Corelli J.C., Silverman J.P., Bakhru H. Degradation of poly(methylmethacrylate) by deep ultraviolet, x-ray, electron beam, and proton beam irradiations // *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*. 1988. V. 6 (6). P. 2286–2289. DOI: 10.1116/1.58407
- Cremonesi P., Casoli A. Thermo-reversible rigid agar hydrogels: their properties and ac-

- tion in cleaning // Gels in the conservation of art. – London, 2017. P. 19–28.
- Cross M., Ormsby B., Kampasakali E., Chantrier-Aasen L., Smithen P. An Evaluation of Artists' and Conservation Varnishes for Acrylic Emulsion Paint Films // Paper presented at ICOM-CC: 16th Triennial Conference (19–23 September 2011, Lisbon, Portugal). – Lisbon, 2011. P. 1–11.
- CSGI: NANORESTORE Gel® Peggy Technical Sheet. – URL: http://www.csgi.unifi.it/produ_cts/download/geldry_ts_eng.pdf (2019) (дата обращения: 22.04.2024).
- De la Rie E.R. Old master paintings: a study of the varnish problem // Analytical Chemistry. 1989. V. 61 (21). P. 1228–1240. DOI: 10.1021/ac00196a003
- De la Rie E.R. Photochemical and thermal degradation of films of dammar resin // Studies in Conservation. 1988. V. 33 (2). P. 53–70. DOI: 10.1179/sic.1988.33.2.53
- Di Turo F., Medeghini L. How Green Possibilities Can Help in a Future Sustainable Conservation of Cultural Heritage in Europe // Sustainability. 2021. V. 13 (7). Article № 3609. DOI: 10.3390/su13073609
- Digney-Peer S., Burnstock A., Learner T., Khanjian H., Hoogland F., Boon J. The migration of surfactants in acrylic emulsion paint films // Studies in Conservation. 2004. V. 49 (2). P. 202–207. DOI: 10.1179/sic.2004.49.s2.044
- Dillon C.E., Lagalante A.F., Wölbers R.C. Acrylic emulsion paint films: The effect of solution pH, conductivity, and ionic strength on film swelling and surfactant removal // Studies in Conservation. 2014. V. 59 (1). P. 52–62. DOI: 10.1179/2047058412Y.0000000076
- Domingues J.A.L., Bonelli N., Giorgi R., Fratini E., Gorel F., Baglioni P. Innovative Hydrogels Based on Semi-Interpenetrating p(HEMA)/PVP Networks for the Cleaning of Water-Sensitive Cultural Heritage Artifacts // Langmuir. 2013. V. 29 (8). P. 2746–2755. DOI: 10.1021/la3048664
- Duncan T.T., Berrie B.H., Weiss R.G. Soft, Peelable Organogels from Partially Hydrolyzed Poly(vinyl acetate) and Benzene-1,4-diboronic Acid: Applications to Clean Works of Art // ACS Applied Materials & Interfaces. 2017. V. 9 (33). P. 28069–28078. DOI: 10.1021/acsami.7b09473
- Erhardt D., Tsang J.-S. The extractable components of oil paint films // Studies in Conservation. 1990. V. 35 (1). P. 93–97. DOI: 10.1179/sic.1990.35.s1.021
- Erhardt D., Tumosa C.S., Mecklenburg M.F. Long-term chemical and physical processes in oil paint films // Studies in Conservation. 2005. V. 50 (2). P. 143–150. DOI: 10.2307/25487732
- Eriksson H., Wedberg I. Konserveringsrapport. Silvåkra kyrka. Konservering av kalkmålingar i valv samt romanskt måleri 20180927. Unpublished report. Skånes Målerikonserveratorer, Lund, Sweden 2018. – URL: <https://drive.google.com/file/d/1-c9X-v38ZBtAp9cs2lrVw7yfQvDk6tvDI/view> (дата обращения: 22.04.2024).
- Eriksson H., Wedberg I., Nesson J., Bronmark-Thourlund M. The use of Nanorestore gels in the conservation of lime-based wall-paintings // Gels in the conservation of art. – London, 2017. P. 270–273.
- Feller R.L., Curran M. Changes in solubility and removability of varnish resins with age // Bulletin of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. 1975. V. 15 (2). P. 17–26. DOI: 10.1179/019713675806156654
- Fife G.R., Stabik B., Kelley A.E., King J.N., Blümich B., Hoppenbrouwers R., Meldrum T. Characterization of aging and solvent treatments of painted surfaces using single-sided NMR // Magnetic Resonance in Chemistry. 2015. V. 53 (1). P. 58–63. DOI: 10.1002/mrc.4164
- Foster G.M., Ritchie S., Lowe C. Controlled temperature and relative humidity dynamic mechanical analysis of paint films // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2003. V. 73 (1). P. 119–126. DOI: 10.1023/A:1025133508109
- Gels in the conservation of art. – London, 2017.
- Genty-Vincent A., Eveno M., Nowik W., Bastian G., Ravaut E., Cabillic I., Uziel J., Lubin-Germain N., Menu M. Blanching of paint and varnish layers in easel paintings: contribution to the understanding of the alteration // Applied Physics A. 2015. V. 121 (3). P. 779–788. DOI: 10.1007/s00339-015-9366-y
- Gervais C., Grissom C., Little N., Wachowiak M. Cleaning marble with ammonium citrate // Studies in Conservation. 2010. V. 55 (3). P. 164–176. DOI: 10.1179/sic.2010.55.3.164

- Graue B., Brinkmann S., Verbeek C. PROCON TT 49: Laser cleaning of ancient Egyptian wall paintings and painted stone surfaces // *Lasers in the conservation of artworks*. – London, 2011. P. 53–58.
- Green T. Surface dirt removal from unvarnished paint films // *Dirt and pictures separated*. – London, 1990. P. 51–55.
- Hageraats S., Keune K., Réfrégiers M., Van Loon A., Berrie B., Thoury M. Synchrotron deep-UV photoluminescence imaging for the submicron analysis of chemically altered zinc white oil paints // *Analytical Chemistry*. 2019. V. 91 (23). P. 14887–14895. DOI: 10.1021/acs.analchem.9b02443
- Hassan C.M., Peppas N.A. Structure and Applications of Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing – Thawing Methods // *Biopolymers: PVA Hydrogels, Anionic Polymerisation Nanocomposites*. – Heidelberg, 2000a. P. 37–65. DOI: 10.1007/3-540-46414-X_2
- Hassan C.M., Peppas N.A. Structure and morphology of freeze/thawed PVA hydrogels // *Macromolecules*. 2000b. V. 33 (7). P. 2472–2479. DOI: 10.1021/ma9907587
- Hatakeyama T., Uno J., Yamada C., Kishi A., Hatakeyama H. Gel-sol transition of poly(vinyl alcohol) hydrogels formed by freezing and thawing // *Thermochimica Acta*. 2005. V. 431 (1–2). P. 144–148. DOI: 10.1016/j.TCA.2005.01.062
- Hedley G., Odlyha M., Burnstock A., Tillinghast J., Husband C. A study of the mechanical and surface properties of oil paint films treated with organic solvents and water // *Studies in Conservation*. 1990. V. 35 (1). P. 98–105. DOI: 10.1179/sic.1990.35.s1.022
- Herrmann W.O., Haehnel W. Über den polyvinylalkohol // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1927. V. 60 (7). P. 1658–1663. DOI: 10.1002/cber.19270600733
- Holloway J.L., Lowman A.M., Palmese G.R. The Role of Crystallization and Phase Separation in the Formation of Physically Cross-Linked PVA Hydrogels // *Soft Matter*. 2013. V. 9 (3). P. 826–833. DOI: 10.1039/C2SM26763B
- Hsu H.-L., Hsu W.-T., Leu J. Effects of environmentally benign solvents in the agarose gel electrolytes on dye-sensitized solar cells // *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56 (17). P. 5904–5909. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.04.117
- Huang K.Y., Wang C.T., Chou W.L., Shu C.M. Removal of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using an innovative paired photoelectrochemical oxidative system in a divided electrochemical cell // *International Journal of Photoenergy*. 2015. V. 6. P. 1–9. DOI: 10.1155/2015/623492
- Juntanon K., Niamlang S., Rujiravanit R., Sirivat A. Electrically controlled release of sulfosalicylic acid from crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogel // *International Journal of Pharmaceutics*. 2008. V. 356 (1–2). P. 1–11. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2007.12.023
- Kahrim K., Daveri A., Rocchi P., De Cesare G., Cartechini L., Miliani C., Brunetti B.G., Sgamellotti A. The application of in situ mid-FTIR fibre-optic reflectance spectroscopy and GC-MS analysis to monitor and evaluate painting cleaning // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*. 2009. V. 74 (5). P. 1182–1188. DOI: 10.1016/j.saa.2009.08.051
- Kampasakali E., Ormsby B., Cosentino A., Miliani C., Learner T. A preliminary evaluation of the surfaces of acrylic emulsion paint films and the effects of wet-cleaning treatment by atomic force microscopy (AFM) // *Studies in Conservation*. 2011. V. 56 (3). P. 216–230. DOI: 10.1179/204705811X13110713013317
- Kanaya T., Takahashi N., Nishida K., Seto H., Nagao M., Takeba Y. Dynamic and static fluctuations in polymer gels studied by neutron spin-echo // *Physica B: Condensed Matter*. 2006. V. 385–386. Part 1. P. 676–681. DOI: 10.1016/j.physb.2006.05.289
- Kavda S., Richardson E., Goufomitsou S. The use of solvent-gel systems for the cleaning of PMMA // *MRS Advances*. 2017. V. 2 (39–40). P. 1–9. DOI: 10.1557/adv.2017.249
- Keita G., Ricard A., Audebert R., Pezron E., Leibler L. The poly(vinyl alcohol)-borate system: influence of polyelectrolyte effects on phase diagrams // *Polymer*. 1995. V. 36 (1). P. 49–54. DOI: 10.1016/0032-3861(95)90674-Q
- Khandekar N. A survey of the conservation literature relating to the development of aqueous gel cleaning on painted and varnished surfaces // *Studies in Conservation*. 2000. V. 45 (3). P. 10–20. DOI: 10.1179/sic.2000.45.s3.003
- Kjøniksen A.L., Nystrom B. Effects of polymer concentration and cross-linking

- density on rheology of chemically cross-linked poly(vinyl alcohol) near the gelation threshold // *Macromolecules*. 1996. V. 29 (15). P. 5215–5222. DOI: 10.1021/ma960094q
- Koike A., Nemoto N., Inoue T., Osaki K. Dynamic light scattering and dynamic viscoelasticity of poly(vinyl alcohol) in aqueous borax solutions: 1. Concentration effect // *Macromolecules*. 1995. V. 28 (7). P. 2339–2344. DOI: 10.1021/ma00111a029
- Kumar A., Mishra R., Reinwald Y., Bhat S. Cryogels: freezing unveiled by thawing // *Materials Today*. 2010. V. 13 (11). P. 42–44. DOI: 10.1016/S1369-7021(10)70202-9
- Lai W.C., Liao W.B. Study of the miscibility and crystallization behavior of poly(ethylene oxide) / poly(vinyl alcohol) blends // *Journal of Applied Polymer Science*. 2004. V. 92 (33). P. 1562–1568. DOI: 10.1002/app.20097
- Lazidou D., Teknetzi I., Karapanagiotis I., Ritzoulis C., Panayiotou C. Poly(vinyl alcohol)-borax films as cleaning agents for icons // *Archaeological and Anthropological Sciences*. 2019. V. 11 (11). P. 6259–6271. DOI: 10.1007/s12520-019-00917-1
- Learner T. Modern Paints Uncovered // *Modern Paints Uncovered: Proceedings from the Modern Paints Uncovered Symposium (16–19 May 2006, Tate Modern, London). – Los Angeles, 2007*. V. 1. P. 3–17.
- Legnér M. Tracing the historical indoor climate of a swedish church, c. 1800–2000 // *APT Bulletin*. 2012. V. 43 (1). P. 49–56.
- Lian Z., Ye L. Effect of PEO on the network structure of pva hydrogels prepared by freezing/thawing method // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. V. 128 (5). P. 3325–3329. DOI: 10.1002/app.38544
- Lin H., Dan W., Dan N. The water state in crosslinked poly(vinylalcohol)-collagen hydrogel and its swelling behavior // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. V. 123 (5). P. 2753–2761. DOI: 10.1002/APP.34971
- Lin H.L., Liu Y.F., Yu T.L., Liu W.H., Rwei S.P. Light scattering and viscoelasticity study of poly(vinyl alcohol)-borax aqueous solutions and gels // *Polymer*. 2005. V. 46 (15). P. 5541–5549. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.04.074
- Lister T., Renshaw J. *Conservation Chemistry: an introduction*. – London, 2004. P. 19.
- Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I. Study of cryostructuring of polymer systems: 28. Physicochemical properties and morphology of poly(vinyl alcohol) cryogels formed by multiple freezing – thawing // *Colloid Journal*. 2008. V. 70 (2). P. 189–198. DOI: 10.1134/S1061933X08020117
- Lozinsky V.I., Vainerman E.S., Domotenko L.V., Mamtsis A.M., Titova E.F., Belavtseva E.M., Rogozhin S.V. Study of cryostructuring of polymer systems VII. Structure formation under freezing of poly(vinyl alcohol) aqueous solutions // *Colloid and Polymer Science*. 1986. V. 264. P. 19–24. DOI: 10.1007/bf01410304
- Lu B., Lin F., Jiang X., Cheng J., Lu Q., Song J., Chen C., Huang B. One-pot assembly of microfibrillated cellulose reinforced PVA-borax hydrogels with self-healing and pH-responsive properties // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017. V. 5 (1). P. 948–956. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b0227910.1021/acssuschemeng.6b02279
- Manfreda N., Buscaglia P., Gallo P., Borla M., Aicardi S., Poggi G., Baglioni P., Nervo M., Scallarone D., Borghi A., Re A., Guidorzi L., Lo Giudice A. An Ancient Egyptian Multilayered Polychrome Wooden Sculpture Belonging to the Museo Egizio of Torino: Characterization of Painting Materials and Design of Cleaning Processes by Means of Highly Retentive Hydrogels // *Coatings*. 2021. V. 11 (11). Article № 1335. DOI: 10.3390/coatings11111335
- Masschelein-Kleiner L. *Les solvants. Cours de conservation*. Bruxelles, 1994.
- Mastrangelo R., Chelazzi D., Poggi G., Fratini E., Pensabene Buemi L., Petruzzellis M.L., Baglioni P. Twin-chain polymer hydrogels based on poly(vinyl alcohol) as new advanced tool for the cleaning of modern and contemporary art // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2020. V. 117 (13). P. 7011–7020. DOI: 10.1073/pnas.1911811117
- Mastrangelo R., Montis C., Bonelli N., Tempesti P., Baglioni P. Surface Cleaning of Artworks: Structure and Dynamics of Nanostructured Fluids Confined in a Polymeric Hydrogel Networks // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017. V. 19 (35). P. 23762–23772. DOI: 10.1039/c7cp02662e

- Mastrangelo R., Resta C., Carretti E., Fratini E., Baglioni P. Sponge-like Cryogels from Liquid-Liquid Phase Separation: Structure, Porosity and Diffusional Gel Properties // ACS Applied Materials and Interfaces. 2023. V. 15 (39). P. 46428–46439. DOI: 10.1021/acsmami.3c03239
- McGlinchey C.W. Thermal analysis of fresh and mature oil paint films: the effect of pigments as driers and the solvent leaching of mature paint films // MRS Online Proceedings Library. 1990. V. 185. P. 93–103. DOI: 10.1557/PROC-185-93
- Mecklenburg M.F., Tumosa C.S., Erhardt D. The changing mechanical properties of aging oil paints // MRS Online Proceedings Library. 2004. V. 852. P. 97–108. DOI: 10.1557/PROC-852-003.1
- Metal soaps in art: Conservation and research (Cultural heritage science). – Cham, 2019. DOI: 10.1007/978-3-319-90617-1
- Michalski S. A physical model of the cleaning of oil paint // Studies in Conservation. 1990. V. 35 (1). P. 85–92. DOI: 10.1179/sic.1990.35.s1.020
- Michalski S. Paintings-their response to temperature, relative humidity, shock, and vibration // Art in transit: Studies in the transport of paintings. – Washington, 1991. P. 223–248.
- Miller Z., Whitby G., Garside P. Investigating the ability of phytate gel systems to treat iron gall ink at the British Library // Gels in the conservation of art. – London, 2017. P. 77–81.
- Mishra R., Rao K. On the formation of poly(ethyleneoxide)/poly(vinylalcohol) blend // European Polymer Journal. 1999. V. 35 (10). P. 1883–1894. DOI: 10.1016/S0014-3057(98)00283-3
- Modugno F., Di Gianvincenzo F., Degano I., Van der Werf I.D., Bonaduce I., Van den Berg K.J. On the influence of relative humidity on the oxidation and hydrolysis of fresh and aged oil paints // Scientific Reports. 2019. V. 9. Article № 5533. DOI: 10.1038/s41598-019-41893-9
- Monico L., Janssens K., Miliani C., Brunetti B.G., Vagnini M., Vanmeert F., Falkenberg G., Abakumov A., Lu Y., Tian H., Verbeek J., Radepont M., Cotte M., Hendriks E., Geldof M., Van der Loeff L., Salvant J., Menu M. Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of spectromicroscopic methods: 3. Synthesis, characterization, and detection of different crystal forms of the chrome yellow pigment // Analytical Chemistry. 2013a. V. 85 (2). P. 851–859. DOI: 10.1021/ac302158b
- Monico L., Janssens K., Miliani C., Van der Snickt G., Brunetti B.G., Cestelli Guidi M., Radepont M., Cotte M., Vagnini M., Vanmeert F., Falkenberg G., Abakumov A., Lu Y., Tian H., Verbeek J., Radepont M., Cotte M., Hendriks E., Geldof M., Van der Loeff L., Salvant J., Menu M. Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of spectromicroscopic methods: 4. Artificial aging of model samples of Co-precipitates of lead chromate and lead sulfate // Analytical Chemistry. 2013b. V. 85 (2). P. 860–867. DOI: 10.1021/ac302158b
- Monico L., Van der Snickt G., Janssens K., De Nolf W., Miliani C., Verbeek J., Tian H., Tan H., Dik J., Radepont M., Cotte M. Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of synchrotron X-ray spectromicroscopy and related methods: 1. Artificially aged model samples // Analytical Chemistry. 2011b. V. 83 (4). P. 1214–1223. DOI: 10.1021/ac102424h
- Monico L., Van der Snickt G., Janssens K., De Nolf W., Miliani C., Dik J., Radepont M., Hendriks E., Geldof M., Cotte M. Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of synchrotron X-ray spectromicroscopy and related methods: 2. Original paint layer samples // Analytical Chemistry. 2011a. V. 83 (4). P. 1224–1231. DOI: 10.1021/ac1025122
- NANORESTART: official site. URL: <https://nanorestart.eu> (дата обращения: 23.04.2024).
- NANORESTORE GEL® PEGGY. Technical Sheet. URL: https://www.csgi.unifi.it/products/downloads/gelppg_ts_eng.pdf (дата обращения: 22.04.2024).
- Natali I., Carretti E., Angelova L., Baglioni P., Weiss R.G., Dei L. Structural and mechanical properties of “peelable” organoaqueous dispersions with partially hydrolyzed poly(vinyl acetate)-borate networks: applications to cleaning painted surfaces // Langmuir. 2011. V. 27 (22). P. 13226–13235. DOI: 10.1021/la2015786
- New insights into the cleaning of paintings: proceedings from the cleaning 2010 In-

- ternational conference, Universidad Politécnica de Valencia and Museum Conservation Institute. – Washington, 2013. DOI: 10.5479/si.19492359.3.1
- Ormsby B., Elina K., Milianti C., Learner T. An FTIR-based exploration of the effects of wet cleaning treatments on artists' acrylic emulsion paint films // *PRESERVATION Science*. 2009a. V. 6. P. 186–195.
- Ormsby B., Foster G., Learner T., Ritchie S., Schilling M. Improved controlled relative humidity dynamic mechanical analysis of artists' acrylic emulsion paints. Part II: General properties and accelerated ageing // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007. V. 90 (2). P. 503–508. DOI: 10.1007/s10973-006-7725-9
- Ormsby B., Keeffe M., Phenix A., Von Aderkas E., Learner T., Tucker C., Kozak C. Mineral spirits-based microemulsions: A novel cleaning system for painted surfaces // *Journal of the American Institute for Conservation*. 2016. V. 55 (1). P. 12–31. DOI: 10.1080/01971360.2015.1120406
- Ormsby B., Learner T. The effects of wet surface cleaning treatments on acrylic emulsion artists' paints – A review of recent scientific research // *Studies in Conservation*. 2009b. V. 54. P. 29–41. DOI: 10.1179/sic.2009.54.Supplement-1.29
- Ormsby B., Learner T., Foster G., Druzik J., Schilling M. Wet-cleaning acrylic emulsion paint films: an evaluation of physical, chemical and optical changes // *Modern paints uncovered: Proceedings from the modern paints uncovered symposium (London (UK), 16–19 May 2006)*. – Los Angeles, 2007. P. 189–200.
- Ormsby B., Learner T., Schilling M., Druzik J., Khanjian H., Carson D., Foster G., Sloan M. The effects of surface cleaning on acrylic emulsion paintings. A preliminary investigation // *Proceedings from the conference Surface cleaning – material and methods (29 September – 4 October 2003, Düsseldorf)*. – Stuttgart, 2006. P. 135–149. – URL: <https://www.tate.org.uk/research/tate-papers/06/effects-of-surface-cleaning-on-acrylic-emulsion-painting-preliminary-investigation> (дата обращения: 17.02.2024).
- Ormsby B., Lee J., Bonaduce I., Lluveras-Tenorio A. Evaluating cleaning systems for use on water sensitive modern oil paints: a comparative study // *Conservation of modern oil paintings*. – Springer International Publishing. 2019. P. 11–35. DOI: 10.1007/978-3-030-19254-9_2
- Otsuka E., Suzuki A. A Simple Method to Obtain a Swollen PVA Gel Crosslinked by Hydrogen Bonds // *Journal of Applied Polymer Science*. 2009. V. 114 (1). P. 10–16. DOI: 10.1002/app.30546
- Pagels J., Wierzbička A., Nilsson E., Isaxon C., Dahl A., Gudmundsson A., Swietlicki E., Bohgard M. Chemical composition and mass emission factors of candle smoke particles // *Journal of Aerosol Science*. 2009. V. 40 (3). P. 193–208. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2008.10.005
- Pascoe M. Toxic hazards from solvents in conservation // *The Conservator*. 1980. V. 4. P. 25–28.
- Passaretti A., Cuvillier L., Sciutto G., Guilminot E., Joseph E. Biologically derived gels for the cleaning of historical and artistic metal heritage // *Applied Sciences*. 2021. V. 11 (8). Article № 3405. DOI: 10.3390/app11083405
- Pensabene Buemi L., Petruzzellis M.L., Chelazzi D., Baglioni M., Mastrangelo R., Giorgi R., Baglioni P. Twin-chain polymer networks loaded with nanostructured fluids for the selective removal of a non-original varnish from Picasso's "L'Atelier" at the Peggy Guggenheim Collection, Venice // *Heritage Science*. 2020. V. 8 (1). Article № 77. DOI: 10.1186/s40494-020-00420-0
- Peppas N.A., Merrill E.W. Determination of interaction parameter χ_1 , for poly(vinyl alcohol) and water in gels crosslinked from solutions // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1976b. V. 14 (2). P. 459–464. DOI: 10.1002/pol.1976.170140216
- Peppas N.A. Crystallization of Polyvinyl Alcohol-Water Films by Slow Dehydration // *European Polymer Journal*. 1976a. V. 12 (8). P. 495–498. DOI: 10.1016/0014-3057(76)90004-5
- Peppas N.A. Turbidimetric studies of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions // *Die Makromolekulare Chemie*. 1975. V. 176 (11). P. 3433–3440. DOI: 10.1002/macp.1975.021761125
- Peppas N.A., Merrill E.W. Crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels as swollen elastic networks // *Journal of Applied Polymer*

- Science. 1977a. V. 21 (7). P. 1763–1770. DOI: 10.1002/app.1977.070210704
- Peppas N.A., Merrill E.W. Development of semicrystalline poly(vinyl alcohol) hydrogels for biomedical applications // *Journal of Biomedical Materials Research*. 1977b. V. 11 (3). P. 423–434. DOI: 10.1002/jbm.820110309
- Peppas N.A., Stauffer S.R. Reinforced uncross-linked poly(vinyl alcohol) gels produced by cyclic freezing / thawing processes: A short review // *Journal of Controlled Release*. 1991. V. 16 (3). P. 305–310. DOI: 10.1016/0168-3659(91)90007-Z
- Phenix A. The Swelling of Artists' Paints in Organic Solvents. Part 1: A Simple Method for Measuring the In-Plane Swelling of Unsupported Paint Films // *Journal of the American Institute for Conservation*. 2002a. V. 41 (1). P. 43–60. DOI: 10.2307/3179896
- Phenix A. The Swelling of Artists' Paints in Organic Solvents. Part 2: Comparative Swelling Powers of Selected Organic Solvents and Solvent Mixtures // *Journal of the American Institute for Conservation*. 2002b. V. 41 (1). P. 61–90. DOI: 10.2307/3179897
- Phenix A., Sutherland K. The cleaning of paintings: effects of organic solvents on oil paint films // *Studies in Conservation*. 2001. V. 46. P. 47–60. DOI: 10.1179/sic.2001.46. Supplement-1.47
- Pianorsi M.D., Raudino M., Bonelli N., Chelazzi D., Giorgi R., Fratini E., Baglioni P. Organogels for the cleaning of artifacts // *Pure and Applied Chemistry*. 2017. V. 89 (1). P. 3–17. DOI: 10.1515/pac-2016-0908
- Prati S., Sciutto G., Volpi F., Rehorn C., Vurro R., Blümich B., Mazzocchetti L., Giorgini L., Samori C., Galletti P., Tagliavini E., Mazzeo R. Cleaning oil paintings: NMR relaxometry and SPME to evaluate the effects of green solvents and innovative green gels // *New Journal of Chemistry*. 2019. V. 43 (21). P. 8229–8238. DOI: 10.1039/C9NJ0186G
- Raudino M., Giambianco N., Montis C., Berti D., Marletta G., Baglioni P. Probing the cleaning of polymeric coatings by nanostructured fluids: a QCM-D study // *Langmuir*. 2017. V. 33 (23). P. 5675–5684. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00968
- Raudino M., Selvolini G., Montis C., Baglioni M., Bonini M., Berti D., Baglioni P. Polymer films removed from solid surfaces by nanostructured fluids: microscopic mechanism and implications for the conservation of cultural heritage // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. V. 7 (11). P. 6244–6253. DOI: 10.1021/acsami.5b00534
- Ricciardi R., Gaillet C., Ducouret G., Lafuma F., Lauprêtre F. Investigation of the relationships between the chain organization and rheological properties of atactic poly(vinyl alcohol) hydrogels // *Polymer*. 2003. V. 44 (11). P. 3375–3380. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00246-5
- Riedo C., Caldera F., Poli T., Chiantore O. Poly(vinylalcohol)-borate hydrogels with improved features for the cleaning of cultural heritage surfaces // *Heritage Science*. 2015. V. 3 (1). Article N° 23. DOI: 10.1186/s40494-015-0053-2
- Riedo C., Rollo G., Chiantore O., Scalarone D. Detection and Identification of Possible Gel Residues on the Surface of Paintings after Cleaning Treatments // *Heritage*. 2021. V. 4 (1). P. 304–315. DOI: 10.3390/heritage4010019
- Riedo C., Rollo G., Scarlone D., Chiantore O. Improved PVA gels for the cleaning of paint surfaces // *Gels in the conservation of art*. – London, 2017. P. 283–286.
- Rietjens M., Steenbergen P.A. Crosslinking mechanism of boric acid with diols revisited // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 2005. V. 6. P. 1162–1174. DOI: 10.1002/ejic.200400674
- Rivenc R., Richardson E., Learner T. Introduction // *The LA Look from Start to Finish: Materials, Processes and Conservation of Works by the Finish Fetish Artists*. ICOM-CC: 16th Triennial Conference (19–23 September 2011: preprints, Lisbon, Portugal, 2011). – Lisbon, 2011. P. 6.
- Rosciardi V., Chelazzi D., Baglioni P. “Green” biocomposite poly(vinyl alcohol) / starch cryogels as new advanced tools for the cleaning of artifacts // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022. V. 613. P. 697–708. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.12.145
- Sale D. An evaluation of eleven adhesives for repairing poly(methyl methacrylate) objects and sculpture // *Saving the twentieth century: the conservation of modern materials*. Proceedings of a conference Symposium 91 (15–20 September 1991, Ottawa, Canada). – Ottawa, 1993. P. 325–340.

- Samori C., Galletti P., Giorgini L., Mazzeo R., Mazzocchetti L., Prati S., Sciutto G., Volpi F., Tagliavini E. The green attitude in art conservation: polyhydroxybutyrate-based gels for the cleaning of oil paintings // *ChemistrySelect*. 2016. V. 1 (15). P. 4502–4508. DOI: 10.1002/slct.201601180
- Schultz R.K., Myers R.R. The Chemorheology of poly(vinyl alcohol)-borate gels // *Macromolecules*. 1969. V. 2 (3). P. 281–285. DOI: 10.1021/ma60009a014
- Segel K., Brajer I., Eriksson H., Wedberg I., Martin de Fonjaudran C., Chelazzi D., Giorgi R. Removing soiling from medieval lime-based wall paintings with water-loaded Nanorestore Gel Peggy 6 // *Transcending Boundaries: Integrated Approaches to Conservation. ICOM-CC: 19th Triennial Conference Preprints (Beijing, 17–21 May 2021)*. – Paris, 2021.
- Segel K., Brajer I., Taube M., Martin de Fonjaudran C., Baglioni M., Chelazzi D., Giorgi R., Baglioni P. Removing ingrained soiling from medieval lime-based wall paintings using Nanorestore Gel® Peggy 6 in combination with aqueous cleaning liquids // *Studies in Conservation*. 2020. V. 65 (1). P. 284–291. DOI: 10.1080/00393630.2020.1790890
- Sfameni S., Rando G., Plutino M.R. Sustainable secondary-raw materials, natural substances and eco-friendly nanomaterial-based approaches for improved surface performances: an overview of what they are and how they work // *International Journal of Molecular Sciences*. 2023. V. 24 (6). Article № 5472. DOI: 10.3390/ijms24065472
- Shashoua Y. Conservation of Plastics: materials science, degradation and preservation. – Amsterdam, 2008. DOI: 10.4324/9780080878782
- Silvester G., Burnstock A., Megens L., Learner T., Chiari G., Van den Berg K.J. A cause of water-sensitivity in modern oil paint films: the formation of magnesium sulphate // *Studies in Conservation*. 2014. V. 59 (1). P. 38–51. DOI: 10.1179/2047058413Y.0000000085
- Sinton S.W. Complexation chemistry of sodium borate with poly(vinyl alcohol) and small diols: a boron-11 NMR study // *Macromolecules*. 1987. V. 20 (10). P. 2430–2441. DOI: 10.1021/ma00176a018
- Smets A., De Vis K., Ortega-Saez N. A challenging treatment of an 18th century embroidered textile using gel cleaning in combination with decamethylcyclopentasiloxane (D5) silicone solvent barriers // *Conservar Património*. 2019. V. 31. P. 41–52. DOI: 10.14568/cp2018023
- Solvent gels for the cleaning of works of art: The residue question. – Los Angeles, 2004.
- Sousa A.M., Souza H.K., Uknalis J., Liu S.C., Gonçalves M.P., Liu L. Electrospinning of Agar/PVA aqueous solutions and its relation with rheological properties // *Carbohydrate Polymers*. 2015. V. 115. P. 348–355. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.08.074
- Spyros A., Anglos D. Studies of organic paint binders by NMR spectroscopy // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2006. V. 83 (4). P. 705–708. DOI: 10.1007/s00339-006-3532-1
- Spyros A., Anglos D. Study of aging in oil paintings by 1D and 2D NMR spectroscopy // *Analytical Chemistry*. 2004. V. 76 (17). P. 4929–4936. DOI: 10.1021/ac049350k
- Sterflinger K., Pinar G. Microbial deterioration of cultural heritage and works of art – tilting at windmills? // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2013. V. 97 (22). P. 9637–9646. DOI: 10.1007/s00253-013-5283-1
- Stolow N. The action of solvents on drying-oil films. Parts I–II // *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association*. 1957a. V. 40 (5–6). P. 377–402, 488–499.
- Stolow N. The measurement of film thickness and of solvent action on supported films // *Studies in Conservation*. 1957b. V. 3 (1). P. 40–44. DOI: 10.2307/1504933
- Stoveland L.P., Frøysaker T., Stols-Witlox M., Grøntoft T., Steindal C.C., Madden O., Ormsby B. Evaluation of novel cleaning systems on mock-ups of unvarnished oil paint and chalk-glue ground within the Munch Aula Paintings Project // *Heritage Science*. 2021. V. 9. Article № 144. DOI: 10.1186/s40494-021-00599-w
- Stulik D., Khanjian H., Dorge V., Tagle de A., Maish J., Considine B., Miller D., Khandekar N. Scientific investigation of surface cleaning processes: quantitative study of gel residue on porous and topographically complex surfaces // *ICOM-CC: 13th Triennial Meeting (Rio de Janeiro, 22–27 September 2002)*. – London, 2002. P. 245–251.
- Sutherland K. Measurements of solvent cleaning effects on oil paintings // *Journal of the American Institute for Conservation*. 2006. V. 45 (3). P. 211–226. DOI: 10.1179/019713606806112487

- Sutherland K. Solvent-extractable components of linseed oil paint films // *Studies in Conservation*. 2003. V. 48 (2). P. 111–135. DOI: 10.1179/sic.2003.48.2.111
- Tate public records: research: artists: conservation interviews TG 23/1/1/111, Jo Crook interview with Roy Lichtenstein, New York studio, 26 May 1992.
- Thavornnyutikarn B., Chantarapanich N., Sithiseripratip K., Thouas G.A., Chen Q.Z. Bone tissue engineering scaffolding: computer aided scaffolding techniques // *Progress in Biomaterials*. 2014. V. 3 (11). P. 61–102. DOI: 10.1007/s40204-014-0026-7
- The effects of air pollution on the built environment // *Air pollution reviews*. V. 2. – London, 2003. DOI: 10.1142/p243
- Van den Berg J.D., Van den Berg K.J., Boon J.J. Identification of non-cross-linked compounds in methanolic extracts of cured and aged linseed oil-based paint films using gas chromatography-mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 2002. V. 950 (1–2). P. 195–211. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00049-3
- Van der Wel G., Adan O. Moisture in organic coatings – a review // *Progress in Organic Coatings*. 1999. V. 37 (1–2). P. 1–14. DOI: 10.1016/S0300-9440(99)00058-2
- Varshney L. Role of natural polysaccharides in radiation formation of PVA-hydrogel wound dressing // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. 2007. V. 255 (2). P. 343–349. DOI: 10.1016/j.nimb.2006.11.101
- Vergès-Belmin V., Heritage A., Bourgès A. Powdered cellulose poultices in stone and wall painting conservation – Myths and realities // *Studies in Conservation*. 2011. V. 56 (4). P. 281–297. DOI: 10.1179/204705811X13159282692923
- Volk A., Van den Berg K.J. Agar – A new tool for the surface cleaning of water sensitive oil paint? // *Issues in Contemporary Oil Paint*. – Cham, 2014. P. 389–406. DOI: 10.1007/978-3-319-10100-2_26
- Waentig F. *Plastics in Art and Design*. – Petersberg, 2008. P. 272.
- Wan W.R., Campbell F., Zhang Z.F., Hui A.J., Boughner D.R. Optimizing the tensile properties of polyvinyl alcohol hydrogel for construction of a bioprosthetic heart valve stent // *Journal of Biomedical Materials Research*. 2002. V. 63 (5). P. 854–861. DOI: 10.1002/jbm.10333
- Wang M., Bai J., Shao K., Tang W., Zhao X., Lin D., Huang S., Chen C., Ding Z., Ye J. Poly(vinyl alcohol) hydrogels: the old and new functional materials // *International Journal of Polymer Science*. 2021. Article № 2225426. DOI: 10.1155/2021/2225426
- Wang Z., Tao F., Pan Q. A self-healable polyvinyl alcohol-based hydrogel electrolyte for smart electrochemical capacitors // *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. V. 4 (45). P. 17732–17739. DOI: 10.1039/C6TA08018A
- White R., Roy A. GC-MS and SEM studies on the effects of solvent cleaning on old master paintings from the National Gallery, London // *Studies in Conservation*. 1998. V. 43 (3). P. 159–176. DOI: 10.1179/sic.1998.43.3.159
- Wiles D.M. Changes in polymeric materials with time // *Saving the twentieth century: the conservation of modern materials: Proceedings of a conference Symposium 91 (15–20 September 1991, Ottawa, Canada)*. – Ottawa, 1993. P. 105–112
- Wolbers R. *Cleaning painted surfaces: aqueous methods*. – London, 2000.
- Wolbers R. The use of a synthetic soiling mixture as a means for evaluating the efficacy of aqueous cleaning materials on painted surfaces // *Bulletin of the Association des Restaurateurs d'Art et d'Archéologie de Formation Universitaire (ARAAFU): Conservation-Restoration des Biens Culturels*. 1992. V. 4. P. 22–29.
- Wolfe J., Bryant G., Koster K.L. What is “unfreezable water”, how unfreezable is it and how much is there? // *CryoLetters*. 2002. V. 23 (3). P. 157–166.
- Wu L., Brazel C. Modifying the release of proxyphylline from PVA hydrogels using surface crosslinking // *International Journal of Pharmaceutics*. 2008. V. 349 (1–2). P. 144–151. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2007.08.007
- Wu W.L., Shibayama M., Roy S., Kurokawa H., Coyne L.D., Nomura S., Stein R.S. Physical gels of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions: a small-angle neutron-scattering study // *Macromolecules*. 1990. V. 23 (8). P. 2245–2251. DOI: 10.1021/ma00210a020
- Wypych G. *Handbook of Material Weathering*. – Toronto, 2013. P. 330.
- Zhang H., Xia H., Zhao Y. Poly(vinyl alcohol) Hydrogel Can Autonomously Self-Heal // *ACS Macro Letters*. 2012. V. 1 (11). P. 1233–1236. DOI: 10.1021/mz300451r

Zhang Y., Ye L. Improvement of permeability of poly(vinyl alcohol) hydrogel by using poly(ethylene glycol) as porogen // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2011. V. 50 (8). P. 776–782. DOI: 10.1080/03602559.2010.551443

Zumbühl S., Scherrer N.C., Engel N.L., Müller W. The kinetics of dissolution of varnishes: The influence of vapour pressure on the rate of solvent action // *ICOM-CC: 17th Triennial Conference Preprints (Melbourne, 15–19 September 2014)*. – Paris, 2014. Article № 611.

Список сокращений

БДБК – бензил-1,4-дихлорборная кислота	СкИ – скорость испарения
Вм-ПВС – высокомолекулярный поливиниловый спирт	СкП – скорость проникновения
ГОСНИИР – Государственный научно-исследовательский институт реставрации, Москва	ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота
ДМСО – диметилсульфоксид	ЯМР – ядерно-магнитный резонанс
ММА – метилметакрилат	ATR–FTIR – инфракрасная спектроскопия методом нарушенного полного внутреннего отражения с Фурье-преобразованием
Нм-ПВС – низкомолекулярный поливиниловый спирт	CSGI – Center for Colloid and Surface Science
ПАВ – поверхностно-активное вещество	ICOM-CC – ICOM Committee for Conservation
ПБМА-ММА – поли-N-бутилакрилат-метилметакрилат	MAP – Munch Aula Paintings Project
ПВА – поливинилацетат	NANORESTART – NANO materials for the RESToration of ART
ПВП – поливинилпирролидон	Py-GC/MS – пиролизная газовая хроматография с масс-спектрометрией
ПВС – поливиниловый спирт	SIM – мониторинг одиночных ионов
ПВС/Б – поливиниловый спирт / борат	
ПММА – полиметилметакрилат	
ПЭА – полиэтилакрилат	
ПЭГ – полиэтиленгликоль	

Ю. В. Иванова, С. В. Филатов

НОСИТЕЛИ ДЛЯ РАСКРЫТИЯ ЖИВОПИСИ (ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ)

Научное издание

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ИНДРИК»

Оригинал-макет А.С. Старчеус

По вопросу
приобретения книг
издательства «Индрик»
обращайтесь по тел.:
+7 977 905-58-01
market@indrik.ru
www.indrik.ru

INDRIK Publishers has the exceptional right to sell this book outside Russia and CIS countries. This book as well as other INDRIK publications may be ordered by
www.indrik.ru

Формат 70×100 ¹/₁₆. Печать офсетная.
7,0 п. л. Тираж 100 экз.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных материалов в ООО «Фотоэксперт»
109316, г. Москва, Волгоградский проспект, д. 42,
корп. 5, эт. 1, пом. I, ком. 6.3-23Н

Настоящее издание посвящено проблемам, связанным с одной из ключевых процедур в реставрации живописи, – раскрытию подлинников от нежелательных наслоений. Традиционные методы раскрытий с помощью жидких составов имеют много опасных и вредных побочных эффектов. Для преодоления проблем, связанных с повреждением живописи под действием различных растворителей, в последнее время были предложены инновационные носители, различные гели, способные удерживать и иммобилизовать расчищающие составы. Большая группа таких носителей-гелей изготавливается на основе поливинилового спирта (ПВС). В книге рассматриваются описанные в настоящее время гели-носители на основе ПВС. Приводятся подробные сведения об их составах, способах синтеза и химических модификациях, а также анализируется механизм их действия. Особое внимание уделяется разнообразным примерам использования гелей на основе ПВС в реставрации, анализируются достоинства и недостатки применения этих многообещающих инновационных подходов.

Издание адресовано учащимся и практикующим реставраторам, музейным работникам и организаторам системы охраны культурно-исторического наследия России.