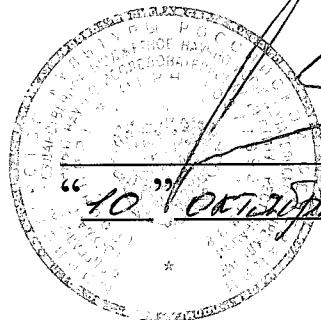


“Утверждаю”
ВРИО директора ГосНИИР



Д.Б. Антонов

“10” октября 2013 г.

ОТЧЕТ

Исследование возможности использования газового огнетушащего
вещества 3M™ NOVEC 1230 в составе систем газового
пожаротушения производства ГК Пожтехника для спасения
музейных предметов при пожаре

Зав. лабораторией химических
технологий реставрационных
процессов

Handwritten signature of E.L. Malachevskaya.

Е.Л.Малачевская

Старший научный
сотрудник

Handwritten signature of O.N. Belevskaya.

О.Н. Беляевская

Как показывает опыт тушения пожаров, предметы искусства зачастую больше страдают от воздействия на них воды, чем высоких температур. Вода и повышенная влажность весьма разрушительны для лаков, красок, клеев и прочих материалов. При пожаре в Центре имени И.Э. Грабаря в отделе масляной живописи, например, существенное большинство картин пострадало именно от воды и повышенной влажности в мастерской. Поэтому для музеев и художественных мастерских большой интерес представляет предлагаемый метод пожаротушения с помощью инертного газового вещества NOVEC-1230.

Данная работа состоит в определении, влияет ли пожаротушающий агент, выпускаемый из установок ГПТ производства группы компаний «Пожтехника», на красочный слой масляной и темперной живописи, а также на грунты и материал подложки: холст и деревянное основание. Таким образом, можно установить, пострадают ли картины, иконы и расписные изделия прикладного искусства, например, предметы мебели при применении указанного агента.

Для исследования влияния указанного вещества на произведения масляной и темперной живописи были изготовлены модельные образцы на льняном холсте и деревянной подложке. Холст был загрунтован, на грунт нанесены масляные краски голубого, темно-синего, розового, желтого, красно-коричневого и темно-зеленого цветов. На отдельных образцах представлены 4 вида грунтов, применяющихся в станковой масляной и темперной живописи: масляный, клее-меловой, эмульсионный и акриловый. На деревянные подложки нанесены белая и синяя краски желтковой температуры.

Далее все образцы были помещены в климатическую камеру с целью ускоренного старения. Этот процесс проведен для имитации живописи с длительным сроком существования. Относительная влажность в камере составляла $98\pm 2\%$, температура 60°C , время экспозиции - 260 часов.

Чтобы выполнить поставленную задачу были проведены следующие исследования образцов до и после обработки пожаротушащим агентом:

1. Определение изменения цветовых различий с помощью спектрометра Color-Eye 7000A Greter Macheth (США).
2. Фиксация возможных изменений структуры образцов с помощью электронного JSM-5300LV микроскопа фирмы JEOL (Япония).
3. Определение возможных химических изменений с помощью ИК-спектроскопии и поляризационного микроскопа Polam.

I. Измерение цвета модельных образцов.

Цветовые измерения были проведены в системе CIELAB. В настоящее время считается, что цветовое пространство CIELAB является важнейшей системой колориметрической классификации. Для надежного расчета цветовых различий необходимо цветовое пространство, в котором различие между двумя цветами соответствует воспринимаемой разнице между ними. Такова система CIELAB, которая была принята в качестве международного стандарта.

В основу спектрофотометрических измерений положен принцип, в соответствии с которым каждый цвет можно описать посредством аддитивного смешения спектральных цветов. Видимый спектр света разделяют на малые интервалы, а интенсивность измеряется отдельно в каждом интервале длин волн.

Стандартным источником света является лампа накаливания с относительно постоянными характеристиками излучения. Распределение излучения этой лампы было принято как стандартный источник «А».

Так как свет лампы накаливания очень беден ультрафиолетовым излучением, а УФ-часть играет решающую роль во многих процессах обеспечения цветового тождества, был дополнительно введен стандартный источник Д65 – естественный дневной свет.

Обозначения в таблицах с данными цветовых изменений следующие.

X, Y, Z – стандартные цветовые координаты.

x, y, z – относительные координаты цветности, сумма значений которых равна единице (x – чистота цвета, y – цветовой тон, z – насыщенность, яркость). Соответственно не обязательно вычислять все три значения.

b – спектральная отражательная способность цвета.

a – цвет.

Малые цветовые различия для хроматических образцов в системе CIELAB определяются по формуле:

$$\Delta E = \frac{\Delta L^*}{1 S_L} + \frac{\Delta C^*}{c S_C} + \frac{\Delta H^*}{S_H},$$

где ΔL^* - различия по светлоте,

ΔC^* - различия по насыщенности,

ΔH^* - различия по цветовому тону.

S_L , S_C , S_H – множители, рассчитываемые по специальным формулам.

l и c – подбираются эмпирически.

Все модельные образцы, а также фрагменты живописи из экспериментального фонда были подвергнуты воздействию газового вещества NOVEC – 1230. Визуально ни у модельных образцов, ни у фрагментов картин никаких изменений не появилось, они оказались идентичны необработанным аналогичным образцам и фрагментам.

Цвет образца считается практически неизменившимся, если ΔE образца до и после испытания меньше или равно единице.

Цвет образцов был замерен на спектрометре до и после обработки их газовым веществом NOVEC – 1230.

Получены следующие результаты (см. приложение 1).

Таблица № 1. Цветовые изменения образцов масляных, темперных накрások и грунтов

| №№ пп | Наименование образца | Δ |
|----------|----------------------------|------|
| 1 | Голубой масляный | 0,81 |
| 2 | Розовый масляный | 0,39 |
| 3 | Темно-зеленый масляный | 0,05 |
| 4 | Красно-коричневый масляный | 0,21 |
| 5 | Желтый масляный | 0,6 |
| 6 | Темно-синий масляный | 1,6 |
| 7 | Грунт клее-меловой | 0,26 |
| 8 | Грунт масляный | 3,69 |
| 9 | Грунт эмульсионный | 0,19 |
| 10 | Грунт акриловый | 1,45 |
| 11 | Синий темперный | 0,3 |
| 12 | Белый темперный | 0,46 |

Красно-коричневая и желтая накрások после обработки газовым веществом были вновь поставлены в климатическую камеру. Время экспозиции в камере 260 часов, температура 60⁰С, относительная влажность 98±2%. Далее были вновь определены цветовые различия этих образцов. Значения их таковы:

1. Красно-коричневый – 1,13
2. Желтый – 0,9

Как видим, все величины цветовых различий уложились в допустимые пределы изменений. Завышенную величину ΔЕ показал только образец масляного грунта, что объясняется, возможно, дефектом самого образца. Даже в результате дополнительного старения после обработки

пожаротушащим агентом показатель ΔE образцов остался в норме. Таким образом, важнейший показатель сохранности живописи – цвет остался неизменным.

Далее у всех модельных образцов определялся пигментный состав и анализировалось связующее до и после обработки газовым веществом NOVEC-1230.

Пигментный состав красок определялся с помощью поляризационной микроскопии в проходящем свете и микрохимического качественного анализа. Полученные данные сведены в таблицу №2.

Таблица №2

Пигментный состав красок и грунтов до и после обработки газовым веществом NOVEC -1230.

| № п/п | Цвет | Пигментный состав красок и грунтов | |
|-------|-----------------------------|--|-----------------|
| | | до обработки | после обработки |
| 1 | голубой | титаново-цинковые белила ($TiO_2 + ZnO$), искусственный ультрамарин ($Na_{8-10} Al_6 Si_6 O_{24} S_{24}$) | без изменений |
| 2 | темно-синий | Искусственный ультрамарин, цинковые белила (ZnO), желтая охра ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) и глинистые минералы | без изменений |
| 3 | розовый | цинковые белила, красный органический пигмент | без изменений |
| 4 | желтый | стронциановая желтая ($SrCrO_4$), цинковые белила, желтый кадмий (CdS) | без изменений |
| 5 | красно-коричневый | красный органический пигмент, цинковые белила, угольная черная (C) | без изменений |
| 6 | темно-зеленый | желтая охра, цинковые белила, сажа | без изменений |
| 7 | грунт под темперной краской | свинцово-цинковые белила ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + ZnO$) | без изменений |

Как видно из результатов эксперимента, никаких изменений у пигментов, наполняющих краски и грунты, не произошло.

II. Исследование связующего на красок

Далее было исследовано связующее грунта и красочного слоя методом ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Исследовались красочные слои модельных образцов как до, так и после обработки их газовым веществом.

Связующее грунта:

В ИК-спектре образца грунта присутствуют следующие полосы поглощения, характерные для белкового связующего.

- 1645 см^{-1} (амид I)

- 1539 см^{-1} (амид II)

Второй компонент связующего можно отнести к маслу на основании полос:

-1739 см^{-1} - связь C=O сложных эфиров,

-1236, 1163, 1101 см^{-1} – связь C-O сложных эфиров.

Таким образом, грунт является эмульсионным, поскольку в его состав входит смесь из растительного масла и клеевого раствора.

Связующее красочного слоя:

Образец розового красочного слоя показал полосы поглощения при 1739, 1240, 1163, 1097 и 721 см^{-1} . Наличие данных полос поглощения и их структура позволяет отнести связующее розового красочного слоя к масляному.

Определение связующего на красок темно-синего и желтого красочных слоев было затруднено тем, что область поглощения сложно-эфирных

групп перекрыта полосами поглощения пигментов. Однако, на основании присутствия следующих полос:

- 2924 – ассиметричные колебания групп C-H_2 жирных кислот,
- 2852 – валентные колебания групп C-H_2 жирных кислот,
- 1739 - валентные колебания групп C=O сложных эфиров,
- 724 – скелетное колебание групп C-H_2 жирных кислот

можно также отнести связующее темно-синей и желтой красок к масляному.

Связующие красок, проанализированные после их обработки газовым веществом, не выявили образования новых полос поглощения, изменения структуры, а также смещение максимума полос поглощения. Поскольку каждой функциональной группе соответствуют полосы поглощения в определенных областях ИК-спектра, то на основании этого можно сказать, что в ходе обработки не образовались новые связи. Это означает, что не появились новые соединения (см. приложение 2).

Связующее красок желтой и красно-коричневой, которые после обработки NOVEC-1230 были подвергнуты старению в климатической камере и вновь проанализированы ИК-спектроскопией, показали лишь небольшие изменения, вызванные процессом старения (см. приложение 2).

Итак, как показали вышеприведенные результаты исследований, никаких химических изменений в пигментах и связующих под воздействием газового вещества NOVEC-1230 не происходит.

III. Исследование структуры модельных образцов

Следующей задачей было исследование структуры образцов до и после обработки их газовым веществом с целью обнаружения каких-либо изменений, возникших в результате воздействия этого вещества. С помощью электронного микроскопа (увеличение от 50 до 5000 крат) было установлено, что никаких нарушений структуры образцов в результате

воздействия NOVES-1230 не произошло. Электронные микрофотографии представлены в приложении 3.

Основы живописи, представляющие собой льняной холст и древесину, не претерпели никаких изменений. Холст не дал усадку, остался того же цвета, что и контрольный образец. Древесина не разбухла, не покособилась, осталась прежнего размера и цвета.

Заключение

Итак, в результате визуальных наблюдений и полученных инструментальных данных можно заключить, что газовое вещество NOVES-1230 в составе систем газового пожаротушения производства ГК Пожтехника не наносит никакого ущерба масляной и темперной живописи на холстах и деревянной основе.