

УДК 7.025 (Повреждения, износ (изнашивание), удаление, сохранение, защита, восстановление)

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ НАТУРАЛЬНЫХ КЛЕЕВ
ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ КРАСОЧНОГО СЛОЯ ПРИ РЕСТАВРАЦИИ
СТАНКОВОЙ МАСЛЯНОЙ ЖИВОПИСИ НА ХОЛСТЕ**

© 2025 Н.К. Кириллова^{1,2}, Д.А. Понсе Фернандес³, А.Л. Ковжина², И.С. Романова¹
*Кириллова Наталия Константиновна, кандидат технических наук, доцент
Кафедры реставрации и экспертизы объектов культуры¹; доцент,
заведующий учебной лабораторией Кафедры технологии электрохимических производств²*
E-mail: natakirillova61@mail.ru

*Джениффер Арлет Понсе Фернандес, реставратор
E-mail: jeniffer_ponce@inah.gob.mx*

*Ковжина Анна Леонидовна, старший преподаватель
Кафедры химической технологии полимеров
E-mail: anna_kovzhina@mail.ru*

*Романова Ирина Сергеевна, старший преподаватель
Кафедры реставрации и экспертизы объектов культуры
E-mail: irinarom2000@mail.ru*

¹Санкт-Петербургский государственный институт культуры

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)
Санкт-Петербург, Россия

³Национальный исторический музей
Чапультепек, Мексика

Статья поступила в редакцию 29.07.2025

В статье представлены результаты исследований трех натуральных клеев, которые можно применять для укрепления станковой живописи на холсте: осетрового, кроличьего и футори. С одной стороны, два распространенных белковых вещества, которые используются с самых ранних этапов развития практики реставрации, с другой – футори, полисахарид восточного происхождения, использование которого для укрепления красочного слоя было начато несколько лет назад. Методом ИК-спектроскопии исследован химический состав клеев, а также проанализированы следующие показатели: уровень pH растворов клеев, вязкость, твердость, влагопоглощение, прочность и блеск. Футори показал высокую вязкость и эластичность, большую водопоглощающую способность, отсутствие склонности к развитию плесени. Он требует контроля pH из-за возможных загрязнений при его производстве. Осетровый клей остается оптимальным традиционным материалом с высокими адгезионными свойствами, тогда как кроличий клей обладает более низким pH и большей гигроскопичностью. Добавление меда в глютиновые клеи улучшает их гибкость, но увеличивает риск появления плесени и делает их нестабильными при изменении влажности. Результаты исследований подчеркивают необходимость комплексного подхода при выборе клея для укрепления, с учетом его химических и физических характеристик, необходимых для конкретных реставрационных задач.

Ключевые слова: природные клеи, реставрация живописи, укрепление красочного слоя, ИК-спектроскопия, футори

DOI: 10.37313/2413-9645-2025-27-103-23-36

EDN: HZRGDW

Введение. Клеи в реставрации – это материалы, которые выполняют фундаментальную роль. Их используют в том числе и в процессе укрепления масляной живописи, поскольку они могут вернуть красочным слоям физическую целостность и способность к механическому сопротивлению, которые утрачиваются в результате естественного старения или под влиянием повреждений и других внешних факторов. Отрицательные качества адгезии и когезии в этих слоях в меньшей или большей степени влекут за собой риск утраты живописных слоев, которые могут быть необратимыми и угрожать целостности самого произведения.

История вопроса. Процесс укрепления красочного слоя представляет собой один из важнейших этапов реставрации, который часто применяется при реставрации станковой живописи на холсте и имеет фундаментальное значение для долгосрочной консервации объектов. Изучение укрепляющих материалов в реставрации в данном контексте не было исчерпывающим и является актуальным, учитывая возможность наличия аргументации для выбора лучшего клея в каждом конкретном случае.

Хотя выбор подходящего клея для укрепления должен быть направлен на решение проблемы, обнаруженной у конкретной картины, нельзя игнорировать основополагающие критерии, которые современная научная реставрация требует от этих материалов. К ним относятся обратимость, безопасность и долговечность. Эти принципы направлены на достижение долгосрочной консервации произведений, основанной на знании свойств и эффективности реставрационных материалов, а также применяемых методов.

В России осетровый клей является главным материалом для различных процессов реставрации картин и икон, а также других видов предметов искусства. В различных учебных пособиях и книгах, посвященных реставрации, содержится информация об этом материале, его подготовке, обработке и сохранении, которые мало изменились с течением времени. Еще одним рассматриваемым клеем является фунори. В Соединенных Штатах, в связи с необходимостью реставрирования имеющихся восточных произведений, были приглашены японские специалисты. В этом контексте появились публикации, которые постепенно привели к распространению японских методов и материалов среди реставраторов, специализирующихся на восточных произведениях.

В конце 1970–х гг. появился ряд публикаций, описывающих методы и материалы японской реставрации, в том числе и с фунори. В число важных источников по данному вопросу входят следующие публикации: «Japanese scroll paintings: a handbook of mounting techniques (Японских свитков: руководства по технике монтажа)» Масако Кояно (1979); «Funori: a Short Description, Recipe and Source (Фунори: краткое описание, рецепт и источник)» Дебра Эванс (1984) и «Vegetables adhesives used in the workshop of the Hyogushi, restorer and mounter of Japanese paintings (Растительные клеи, используемые в мастерской Хегуши, реставратора и оформителя японской живописи)» Катсухико Масуда (1984).

Уже в начале XXI в., Д. Свайдер и М. Смит (2005) из галереи Фреер и Саклерс опубликовали работу, которая является на сегодняшний день ключевым источником о физических и химических свойствах фунори. В том же году, Т. Гейгером и Ф. Мишелем из Швейцарского федерального института по тестированию и исследованию материалов, было проведено сравнительное исследование оптических и механических свойств различных природных и синтетических адгезивов с Jun Funori®, результаты были представлены в публикации «Studies on the polisaccaride JunFunori used to consolidate matt Paint (Исследования полисахарида JunFunori, используемого для укрепления матовой краски)» (2005).

В последующие годы было опубликовано несколько научных статей о различных свойствах фунори как реставрационного материала в разных европейских странах. Ч. Туер (2011) из Исторического центра консервации Шотландии оценила различные клеи для профилактического укрепления живописи темперы на деревянной основе в архитектурных интерьерах, включая Фунори и Jun funori®. Р. Ямас и Д. Рамос (2014) из Политехнического университета Валенсии провели колориметрическую оценку и устойчивость к старению трех клеев, используемых при укреплении современных матовых красочных слоев. Позже, К. Катенацци (2016) в Университете прикладных искусств и наук юга Швейцарии (СУПСИ) провела исследование консолидации неорганических пигментов в росписи с помощью фунори.

В последние годы японские реставраторы из Национального исследовательского института культурных объектов (National Research Institute for Cultural Properties) в работе «Characterization of funori as a conservation material: Influence of seaweed species and extraction temperature (Характеристика фунори как реставрационного материала: влияние видов морских водорослей и температуры экстракции)» (2014) и «Scientific approaches for adhesives in the conservation of Japanese paintings (Научные подходы к клеям при консервации японских картин)» (2017) проводили исследования по конкретной теме, которая не разрабатывалась европейскими учеными: различия между двумя типами экстракции, а также различия между разновидностями водорослей фунори. Были получены некото-

рые результаты, однако исследователи сделали вывод, что еще многое предстоит изучить [Понсе Ф.Д.А., с. 28–31].

Одной из немногих статей о фунори в российской практике реставрации является исследование А.А. Бринцевой из Государственного института научных исследований и реставрации (ГосНИИР): «Фунори как укрепляющий состав». Она описывает опыт применения этого клея для укрепления красочного слоя в трех картинах XIX в., написанных маслом по масляному грунту, в 2014 – 2015 гг.

Цель данного исследования – сравнительный анализ клеев, применяемых для укрепления масляной станковой живописи на холсте, направленный на определение их физико-химических и оптических свойств, в частности возможности применения фунори для укрепления.

Задачи исследования:

- 1) анализ химического состава пленок посредством инфракрасной спектроскопии;
- 2) оценка физико-химических свойств водных растворов клеев (уровня pH, вязкости) и свойств пленок на их основе (твердости, влагопоглощения, прочности);
- 3) анализ оптического свойства – блеска пленок, образованных рассматриваемыми клеями.

Методы исследования. Для решения поставленных задач использовались инструментальные методы анализа. Химический состав пленок анализировался посредством инфракрасной спектроскопии.

Результаты исследования. Осетровый клей – это материал, который с большим успехом был включен в практику реставрации в России и в зарубежных странах, поскольку он обладает всеми необходимыми для реставрации качествами [Алешин А.Б., с. 63]; однако возникают проблемы с высокой стоимостью этого материала и со сложностями его приобретения за рубежом.

Кроличий клей – материал с более низкой стоимостью и большей доступностью; в Европе и за рубежом его часто используют в реставрации, а в России его использование в качестве замены осетрового клея – вопрос, вызывающий много споров в практике реставрации.

В последнее время в литературных источниках встречаются упоминания о использовании такого материала для реставрации живописи как фунори. Фунори – это природный полисахарид, получаемый из красных водорослей, в основном из вида *Gloiopeltis*, произрастающих у побережья Японии, Кореи и Южного Китая [Hayakawa N., с. 230]. В настоящее время он применяется в качестве укрепляющего состава для различных предметов искусства, включая красочный слой масляной живописи на холсте [Бринцева А.А.], однако информация о его эффективности и долгосрочном поведении недостаточна. Кроме того, требуется лучшее понимание характеристик фунори при использовании для укрепления красочного слоя, а также различий между двумя возможными способами его получения – холодной и горячей экстракциями.

В результате проведенных исследований получены данные, позволяющие реставраторам иметь систематизированную информацию и экспериментально-сравнительную основу для выбора одного из трех клеев, изученных для укрепления красочного слоя в живописи на холсте в соответствии с требованиями и характеристиками для конкретного реставрируемого произведения.

Сами по себе коллагеновые клеи слишком жестки для укрепления станковой живописи на холсте, поэтому к ним добавляют пластификатор, как правило, мед. Исследования проводили с образцами клея без меда и клея с медом. Что касалось фунори, были выбраны два различных типа его получения, описанные в литературе: экстракция при комнатной температуре ($t^\circ = 20-22^\circ\text{C}$) и горячая экстракция, $t^\circ = 80^\circ\text{C}$ (для горячей экстракции водоросли фунори, также промывались и замачивались на сутки в дистиллированной воде; далее, их помещали на водяную баню при температуре около 80°C на час; после чего их также фильтровали через сетку) [Geiger T., с. 194].

Были выбраны диапазоны концентраций каждого из веществ, используемых для укрепления станковой живописи на холсте. В итоге шесть образцов исследованных клеев были следующими:

- 1) осетровый клей 7 – 8%;
- 2) осетровый клей 7 – 8% с медом 1:1 (сухого клея по весу к количеству меда по весу);
- 3) кроличий клей 10 – 13%;
- 4) кроличий клей 10 – 13% с медом 1:1 (сухого клея по весу к количеству меда по весу);
- 5) фунори 1 – 2% экстракции при комнатной температуре;
- 6) фунори 1 – 2% горячей экстракции.

Инфракрасная спектроскопия. Исследования были проведены на приборе «Shimadzu IRTracer – 100». Для всех исследований использовались клеевые растворы в следующих концентрациях: 7% – осетровый клей; 10% – кроличий клей и 2% – фунори.

На спектрах, полученных для рассматриваемых клеев, можно заметить, что для осетрового и кроличьего клея характерны выраженные пики 1521–1527 и 1631–1633 см⁻¹. На спектрах образцов обоих глютиновых клеев с медом, можно дополнительно увидеть следующие значения: 1028–1030, 1051–1053, 1537–1548, 1631–1635, 2926–2928 и 3284–3286 см⁻¹.

Закономерно, что спектр фунори отличается от спектров предыдущих образцов, так как относится к другому природному классу. На спектре пленок из фунори, полученных экстракцией при комнатной температуре, наиболее выражены пики 990–991, 1026 и 1064–1066 см⁻¹, а для фунори горячей экстракции – 990, 1026 и 1062 см⁻¹. Таким образом, можно сделать вывод, что нет значительной разницы в природе вещества из водорослей фунори, полученных экстракциями при температурах 20–22°C и 80°C. В таблице 1 приведены значения длин волн наиболее выраженных пиков на спектрах исследуемых образцов клеев.

Таб. 1. Основные пики в ИК-спектрах сравниваемых клеев (см⁻¹)
(Main peaks in the IR spectra of the compared adhesives (cm⁻¹))

Осетровый клей	Осетровый клей с медом	Кроличий клей	Кроличий клей с медом	Фунори экстракции при комнатной температуре	Фунори горячей экстракции
–	–	–	–	990, 991	990
–	1028	–	1028, 1030	1026	1026
–	1051, 1053	–	–	1064, 1066	1062
1522, 1526	1541	1526, 1528	1541, 1548	–	–
1634, 1632	1633, 1634	1631, 1633	1633, 1635	–	–
–	2926, 2928	–	2926	–	–

Изучение pH клеевых растворов. Известно, что наряду с требованиями обратимости и долговечности, реставрационные материалы не должны оказывать негативного воздействия на авторский слой реставрируемого объекта. Уровень pH является одним из важнейших показателей при оценке возможности применения реставрационного материала.

Измерение pH каждого из клеевых растворов было проведено с указанными концентрациями с помощью pH-метра Hanna HI221 при фиксированной комнатной температуре.

В таблице 2 приведены полученные экспериментальные значения показателя pH рабочих растворов глютиновых клеев. Значения pH этих клеев находятся в интервале от 5,3 до 7,0.

Таб. 2. Значение pH растворов глютиновых клеев (pH value of gluten adhesive solutions)

Наименование реставрационного материала	pH
Осетровый клей	6,9 ± 0,1
Осетровый клей с медом	6,3 ± 0,1
Кроличий клей	5,6 ± 0,1
Кроличий клей с медом	5,4 ± 0,1

При измерении значения pH глютиновых клеев, было обнаружено, что осетровый клей имеет pH, близкий к нейтральному (pH 6,9 без меда и 6,3 с медом), в то время как кроличий клей имеет более кислую среду (pH 5,6 без меда и 5,4 с медом). Из вышесказанного также следует, что мед способствует снижению pH клеевых растворов.

Партия фунори, использованная для экспериментов, показала высокое значение pH, что предположительно вызвано добавлением химических веществ (гидроксида и пероксида натрия), которые облегчают отбеливание красных водорослей во время подготовки к использованию [Swider J, с. 117–

118]. Были проведены измерения pH различных партий фунори, приобретенных у поставщиков из Японии:

- красные водоросли для приготовления пищи, без какой-либо отбеливающей обработки, имели показатель pH, равный 5,54;
- для двух партий, произведенных в 2012 и 2013 гг., pH равен 6,94 и 7,58 соответственно.

В ходе исследования было выявлено, что уровень pH фунори, которые были куплены для данного исследования, оказался слишком высоким ($pH > 7$).

Ни в одном из рассмотренных литературных источников не было найдено информации о растворах фунори с высоким уровнем pH. В них указывается, что растворы фунори имеют приемлемый для реставрационных работ уровень pH. Можно сделать вывод, что сильнощелочное значение pH является аномалией, которая возникла в результате производственной обработки рассматриваемой партии водорослей. В связи с этим партия, использованная в эксперименте, была подвергнута очистке активированным углем и центрифугированием при скорости 5000 об/мин в течение 30 минут, по методике, описанной Гейгер [Geiger T., с. 194]. В результате pH очищенной партии составил 7,4 для фунори, полученном экстракцией при комнатной температуре, и 7,8 – для фунори горячей экстракции.

В данном исследовании было установлено, что используемые образцы фунори имели избыток щелочных компонентов. При этом показатель pH был неодинаковым для разных образцов водных растворов, полученных из используемой в работе партии фунори. Вероятно, отбеливающие вещества не были равномерно распределены по всему объему фунори, и, следовательно, проблема высокого значения pH данных растворов заключается в некачественной технологии получения продукта, а не в свойствах самого вещества – водорослей.

Чтобы доказать данный тезис, были проведены следующие операции. Во-первых, были проведены измерения pH в пробах клея из двух различных партий (а и б). Во-вторых, был измерен показатель pH на разных стадиях приготовления раствора: экстракцией при комнатной температуре и горячей экстракцией. В таблице 3 приведены полученные значения pH растворов фунори.

Таб. 3. pH образцы в партиях а и б фунори, $T = 21,5 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$
(pH samples in batches a and b funori, $T = 21.5 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Наименование образцов	pH	
	Партия, а	Партия б
Водоросли, пропитанные дистиллированной водой	$10,2 \pm 0,1$	$10,7 \pm 0,1$
Смоченные водоросли, после нагревания в течении 1 часа	$9,9 \pm 0,1$	$10,1 \pm 0,1$
Фунори горячей экстракции	$10,0 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,1$
Смоченная пленка фунори горячей экстракции	$10,4 \pm 0,1$	$10,4 \pm 0,1$
Фунори экстракции при комнатной температуре	$10,1 \pm 0,1$	$10,6 \pm 0,1$
Смоченная пленка фунори экстракции при комнатной температуре	$10,5 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,1$

Из данных таблицы можно сделать вывод, что обе партии и оба варианта приготовления рабочих растворов требуют корректировки значений pH для использования в реставрационных целях. Также данное исследование показывает важность измерения pH для любых, особенно новых материалов, различных партий и модификаций продуктов, используемых в реставрационной практике.

Измерение условной вязкости исследуемых клеев. Для измерения вязкости был использован вискозиметр Константа ВЗ-246 ТУ 4215-102-27449627-2013. Он предназначен для определения условной вязкости лакокрасочных материалов и растворов полимеров. Методика измерения описана в ГОСТ 8420–74 «Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости»¹.

Процесс измерения условной вязкости заключается в следующем.

¹ ГОСТ 8420–74 (ИСО 2431–84) Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости. (Межгосударственный стандарт). – Взамен ГОСТ 8420–57. Национальный Стандарт Российской Федерации – Введ. с 01.01.1975. – М.: 2004 [Электронный ресурс]. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200019414> (дата обращения 12.05.2019).

Исследуемым веществом заполняется специальная конусообразная чаша объемом 100 мл, на дне которой имеется отверстие. Затем засекается время (в секундах) до первого прерывания вытекающего раствора из сливного отверстия на дне емкости.

Для измерения условной вязкости были также использованы вышеприведенные (по значениям концентраций) растворы клеев. В связи с повышенной вязкостью клеев, исследуемых концентраций растворов было принято решение провести измерение вязкости растворов при 40°C.

Было проведено три измерения вязкости для каждого их клеев, чтобы получить среднее значение. Изначально эксперимент проводился с двумя насадками с диаметрами отверстия для слива: 2 и 4 мм. Однако с использованием насадки с диаметром 2 мм не удалось измерить условную вязкость. Поэтому измерения условной вязкости проводили с использованием насадки с диаметром отверстия 4 мм. Результаты эксперимента представлены в таблице 4.

Из результатов представленных в таблице 4 можно сделать вывод, что условная вязкость белковых клеев примерно одинакова, и что добавление меда несколько увеличивает вязкость раствора кроличьего клея. Также можно заметить, что вязкость растворов фунори довольно высокая, что также подтверждается данными в библиографических источниках.

Таб. 4. Измерение условной вязкости клеевых растворов, T= (40 ± 3) °C
(Measurement of the relative viscosity of adhesive solutions, T= (40 ± 3) °C)

Наименование реставрационного материала	Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 (с диаметром сопла 4 мм), с
Осетровый клей	11,1 ± 0,1
Осетровый клей с медом	11,1 ± 0,1
Кроличий клей	11,4 ± 0,3
Кроличий клей с медом	12,4 ± 0,5
Фунори экстракции при комнатной температуре	48,7 ± 2,4
Фунори горячей экстракции	73,3 ± 2,2

По увеличению вязкости растворы клеев можно расположить в следующий ряд:

Осетровый клей = осетровый клей с медом < кроличий клей < кроличий клей с медом < фунори экстракции при комнатной температуре < фунори горячей экстракции.

Высокую вязкость растворов фунори можно объяснить химической структурой полисахарида. Важно отметить, что условная вязкость раствора фунори горячей экстракции почти в 1,5 раза больше, чем вязкость растворов фунори экстракции при комнатной температуре.

Изучение твердости клеевых пленок. Измерение твердости пленок было выполнено с помощью маятникового прибора (Маятниковый прибор для определения твердости лакокрасочных покрытий типа М 2124 ТМЛ) по стандарту ГОСТ Р 52166–2003 «Материалы лакокрасочные. Определение твердости покрытия по времени уменьшения амплитуды колебаний маятника»². Перед измерением проводили проверку маятникового прибора по «стеклянному числу» – времени затухания колебаний маятника, точки опоры которого лежат на стандартной стеклянной пластинке.

Эксперимент заключался в следующем:

Заранее с помощью специального металлического аппликатора на стеклянные пластины были нанесены растворы всех исследуемых клеев с рабочей концентрации. Было получено по два образца адгезированных пленок из каждого клея с толщинами «мокрых» слоев 100 и 300 мкм.

² ГОСТ Р 52166–2003 (ИСО 1522:1998) Материалы лакокрасочные. Определение твердости покрытия по времени уменьшения амплитуды колебаний маятника/ - Введ. с 01.01.2005. – М.: Стандартинформ, 2020. – 11 с.

Затем на сформировавшихся на стеклянных образцах пленках измеряли твердость на маятниковом приборе, который совершал определенное количество колебаний в зависимости от твердости пленки испытуемого клея.

Расчет величины твердости покрытия в условных единицах проводят по следующей формуле:

$$H = t/t_1$$

где t – время затухания колебаний маятника от 5° до 2° на испытуемом лакокрасочном покрытии, с;

t_1 – время затухания колебаний маятника от 5° до 2° на стеклянной пластинке («стеклянное число»), с.

За результат эксперимента принимают среднее арифметическое двух величин, их расхождения не должны превышать 3%.

Для эксперимента были использованы растворы клеев вышеприведенных концентраций.

По увеличению твердости формируемых пленок клея при толщине «мокрого слоя» 100 мкм можно расположить в следующий ряд:

Кроличий клей с медом < фунори экстракции при комнатной температуре < осетровый клей с медом = фунори горячей экстракции.

Следует отметить, что осетровый и кроличий клея формируют очень хрупкие, жесткие пленки, которые со временем разрушаются (таблица 5).

Таб. 5. Измерения твердости рабочей клеевой пленки
(Measurements of the hardness of the working adhesive film)

Наименование реставрационного материала	Твердость пленки, отн.ед./толщина «мокрого слоя»	
	100 мкм	300 мкм
Осетровый клей	Образец разрушен	Образец разрушен
Осетровый клей с медом	$0,6 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,5$
Кроличий клей	Образец разрушен	$0,6 \pm 0,1$
Кроличий клей с медом	$0,3 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$
Фунори экстракции при комнатной температуре	$0,5 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$
Фунори горячей экстракции	$0,6 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$

Проведенные исследования показали, что твердость пленок из фунори, полученных разными методами сопоставима с твердостью пленок из осетрового клея с медом. Введение меда позволяет получать из осетрового и кроличьего клеев нерастрескивающиеся, гомогенные пленки. При этом твердость пленок из осетрового клея с медом выше, чем твердость пленок из кроличьего клея с медом.

Было установлено, что наибольшее значение твердости было у пленки, полученной из кроличьего клея (0,6); у пленки осетрового клея с медом (0,5) оно примерно такое же, как у фунори при комнатной температуре. Более низкое значение твердости получилось для кроличьего клея с медом (0,4) и фунори горячей экстракции (0,5). Однако нельзя сказать, что разница между самым высоким и самым низким значениями ярко выражена.

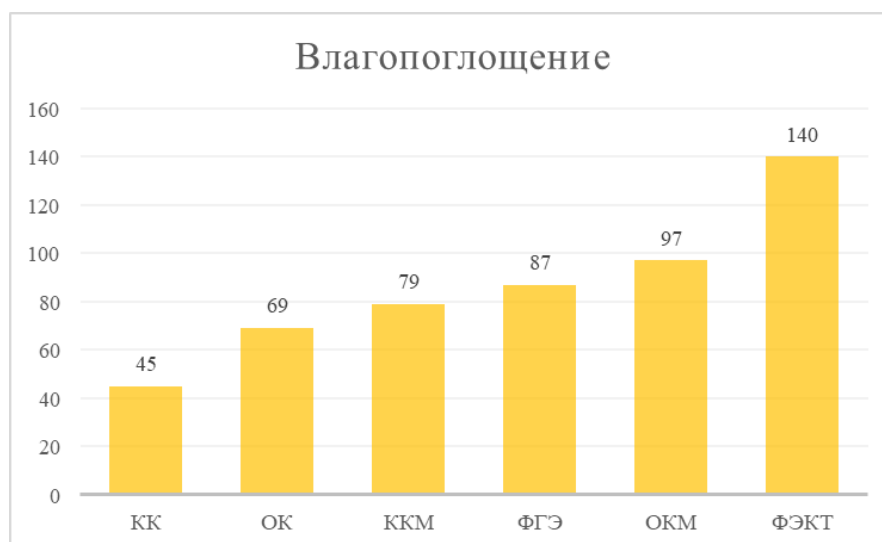
Измерение влагопоглощения клеевых пленок. Эксперимент проводился в соответствии со стандартом ГОСТ 21513–76 «Методы определения водо- и влагопоглощения лакокрасочной пленкой»³. Были изготовлены свободные пленки (2 × 2) см каждого из клеев; их поместили в эксикатор с

³ ГОСТ 21513–76 Методы определения водо- и влагопоглощения лакокрасочной пленкой. (Межгосударственный стандарт). Государственный стандарт союза ССР – Взамен ГОСТ 10086–39. Введ. с 28.01.1976. – М.: 1977. Государственный стандарт союза СССР. [Электронный ресурс]. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-21513-76> (дата обращения 28.05.2019).

определенным показателем относительной влажности. В течение 9 дней проводились измерения массы пленок с помощью электронных весов ANDA&D Company Limited DX-300.

По результатам измерений было установлено, что пленки кроличьего клея способны поглощать меньше среднего (было вычислено среднее значение между этими тремя клеями) количества влаги из окружающей среды, то есть 45% от ее первоначального веса, пленки из осетрового клея поглощают несколько больше влаги – 69%; в обоих случаях добавление меда увеличивает гигроскопическую способность пленки клея до 79% и 97% соответственно. Что касается фунори, разница между влагопоглощением пленки фунори горячей экстракции и при комнатной температуре заметно варьируется: 87% и 140% соответственно.

Рис. 1. Зависимости установившихся значений влагопоглощения рабочих клеевых пленок от времени выдержки в атмосфере повышенной влажности
(Dependences of the established values of moisture absorption of working adhesive films on the time of exposure in an atmosphere of high humidity)



ОК: Осетровый клей

ОКМ: Осетровый клей с медом

КК: Кроличий клей

ККМ: Кроличий клей с медом

ФЭКТ: Фунори экстракции при комнатной температуре

ФГЭ: Фунори горячей экстракции

Исследование оптических свойств образцов. Было проведено измерение блеска клеев по стандарту ГОСТ 5233-89 «Материалы лакокрасочные. Метод определения блеска лакокрасочных покрытий, не обладающих металлическим эффектом, под углом 20°, 60° и 85°»⁴. Концентрации клеев были такие же, как и в предыдущих исследованиях. Осетровый клей имеет самый высокий уровень блеска (16,3%), тогда как кроличий клей имеет более низкий показатель (10,3%). Можно заметить, что добавление меда в оба глютиновых клея значительно снижает уровень блеска. С другой стороны, оба образца пленок фунори (горячая и экстракция при комнатной температуре) имеют гораздо более низкий блеск, чем другие клеи – в среднем в четыре раза меньше, чем осетровый клей.

Таб. 6. Значения блеска пленок клеев (Gloss values of adhesive films)

⁴ ГОСТ 5233-89 (ИСО 1522-73) Материалы лакокрасочные. Метод определения блеска лакокрасочных покрытий, не обладающих металлическим эффектом, под углом 20°, 60° и 85° (Межгосударственный стандарт). Национальный Стандарт Российской Федерации – Введ. с 01.01.1990. – М.: Стандартов, 2014. – 17 с.

Наименование реставрационного материала	Блеск рабочей клеевой пленки, %
Осетровый клей	$16,3 \pm 3,8$
Осетровый клей с медом	$6,9 \pm 0,3$
Кроличий клей	$10,3 \pm 0,7$
Кроличий клей с медом	$5,9 \pm 0,1$
Фунори экстракции при комнатной температуре	$4,1 \pm 0,1$
Фунори горячей экстракции	$4,2 \pm 0,2$

Изучение адгезионной прочности клеев. Были приготовлены образцы, состоящие из двух частей льняного холста ($15 \times 1,5$) см с эмульсионным грунтом, которые приклеивались друг к другу с помощью каждого из испытуемых клеев в рабочей концентрации. Проводили измерения в соответствии с ГОСТом 28966.1–9 «Клеи полимерные. Методы определения прочности при расслаивании»⁵ на машине WDS–5 Jinan Hensgrand Instrument Co. Ltd.

Сопоставимые результаты наблюдались для фунори горячей экстракции, кроличьего клея с медом и осетрового клея (480–500), в то время как для фунори, полученного экстракцией при комнатной температуре, значения были немного ниже (420). Более низкие значения были получены для осетрового клея с медом (250) и кроличьего клея без меда (170). Поскольку в результатах есть некоторое несоответствие с использованными материалами, необходимо при дальнейших исследованиях рассмотреть факторы, которые могли повлиять на проведение эксперимента. Однако, примечательно, что полученные значения адгезии для фунори примерно такие же, как и для белковых клеев, что дает хорошие перспективы для использования его для укрепления станковой живописи на холсте.

Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности от состава клеевых растворов
 (Dependence of adhesive strength on the composition of adhesive solutions)



⁵ ГОСТ 28966.1–91 Клеи полимерные. Методы определения прочности при расслаивании. (Межгосударственный стандарт). – Введ. с 01.01.1992. – М.: 1991 [Электронный ресурс]. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200021040> (дата обращения 28.05.2019).

ОК: Осетровый клей
ОКМ: Осетровый клей с медом
КК: Кроличий клей
ККМ: Кроличий клей с медом
ФЭКТ: Фунори экстракции при комнатной температуре
ФГЭ: Фунори горячей экстракции

Дополнительные наблюдения. В ходе эксперимента было зафиксировано несколько наблюдений относительно свойств, приготовления и применения клеев.

Важно отметить, что количество клея, которое может быть получено из определенного количества водорослей фунори посредством двух разных типов экстракции, значительно варьируется: при комнатной температуре экстракции извлекается только $\approx 30\%$ от массы первоначально использованного материала, в то время как горячим способом извлекается $\approx 72\%$.

Кроличий клей имеет более кислый pH, и его цвет темнее, чем у других клеев. Кроме того, увеличение объема, которое наблюдается при высокой влажности, выше, чем у осетрового клея и фунори; в остальном его свойства сопоставимы с осетровым.

Мед, добавленный в глютиновые клеи, способствует гибкости пленки, уменьшает ее блеск, но в то же время увеличивает нестабильность при высоких уровнях относительной влажности и способствует появлению плесени. Обобщенные результаты исследования приведены в таблице 7.

Таб. 7. Обобщение результатов исследования (Summary of research results)

Наименование испытания	Осетровый клей	Осетровый клей с медом	Кроличий клей	Кроличий клей с медом	Фунори экстракции п.к.т.	Фунори горячей экстракции
Уровень pH растворов клеев	6,9	6,3	5,6	5,4	7,4	7,8
Вязкость растворов клеев (с)	11,1	11,1	11,4	12,4	48,7	73,3
Твердость пленок клеев (300 мк)	--	0,5	0,6	0,4	0,4	0,5
Блеск пленок клеев (%)	16,6	6,9	10,3	5,9	4,1	4,2
Влагопоглощение клеевых пленок	69	97	45	97	140	87

Ряд: кроличий клей с медом < кроличий клей < осетровый клей с медом < осетровый клей < 7 < фунори экстракции при комнатной температуре < фунори горячей экстракции.
Добавление отбеливающих веществ в фунори может привести к высокому уровню pH. pH кроличьего клея более низкий, чем у осетрового. pH фунори в пределах нейтральных показателей

Ряд: осетровый клей = осетровый клей с медом < кроличий клей < кроличий клей с медом < фунори экстракции при комн.темп. < фунори горячей экстракции.
Фунори обладает значительно более высокой вязкостью, чем глютиновые клейкие вещества. Фунори горячей экстракции на 50% более вязкий, чем фунори экстракции при комнатной температуре.

Ряд: кроличий клей с медом < фунори экстракции при к.т. < осетровый клей с медом = фунори горячей экстракции.
Нет существенной значительной разницы в твердости рабочих клеевых пленок рассмотренных клеев.

Ряд: фунори экстракции п.к.т. < фунори горячей экстракции < кроличий клей с медом < осетровый клей с медом < кроличий клей < осетровый клей.
Фунори обладают меньшим блеском, чем пленки глютиновых клеев. Добавление меда к растворам глютиновых клеев уменьшает блеск на 40% для осетрового клея и на 80% для кроличьего клея.

Ряд: кроличий клей < осетровый клей < кроличий клей с медом < фунори горячей экстракции < осетровый клей с медом < фунори экстракции п.к.т.

нок (% W)	Фунори более гигроскопичен, чем глютиновые клеи. Добавление меда к растворам глютиновых клеев увеличивает их гигроскопичность, на 41% для осетрового клея и на 81% для кроличьего клея. Фунори экстракции при комнатной температуре на 23% более гигроскопичен, чем фунори горячей экстракции. Фунори более гигроскопичны, чем глютиновые клеи и быстро реагируют на повышение влажности, но достигают стабильности быстрее, в то время как для глютиновых клеев изменения происходят более плавно.					
Деформация клеевых пленок при высокой % ОВ	да	да	нет	да	нет	нет
	Осетровый клей легко теряет свою форму и ломается. Кроличий клей с медом значительно увеличивается в объеме, а пленки фунори и кроличьего клея лучше сохраняют свою форму.					
Появление плесени при высоком % ОВ	нет	да	да	да	нет	нет
	Появилась плесень на пленках кроличьего клея на 6-ой день, на пленках осетрового клея с медом на 8-ой день, на пленках осетрового клея без меда на 9-ый день. Кроличий клей с медом наиболее подвержен повреждению плесенью. Мед увеличивает вероятность развития плесени по сравнению с растворами, в которых его нет.					
Адгезионная прочность клеев (Н/м)	480	250	170	480	420	500
	Ряд: кроличий клей < осетровый клей с медом < фунори экстракции п.к.т < кроличий клей с медом = осетровый клей < фунори горячей экстракции Результаты показывают, в случае экспериментов по измерению адгезии образцов, склеенных с помощью фунори, результаты аналогичны значениям тестов с глютиновыми клеями.					

Выводы. Результаты аналитических значений являются основой для выбора конкретного материала для каждого случая реставрации.

Из сравнительного анализа физико-химических и оптических свойств трех клеев можно утверждать, что фунори, хотя и имеет отличные от глютиновых клеев характеристики, представляет собой материал, который может быть эффективным для укрепления станковой живописи на холсте. Сравнение двух типов экстракции фунори было важно, чтобы выявить наличие разницы в результатах исследования. Точно так же для использования любого клея важно учитывать его получение, подготовку поверхности и метод нанесения, которые влияют на его использование и конечные результаты укрепления.

Являясь новым материалом для укрепления станковой живописи на холсте, фунори несомненно требует дальнейших исследований, что позволит (при хороших результатах) применять его в практической реставрации живописных произведений, а также отслеживать эффективность и долговременное поведение данного материала. Белковые клеи, поведение которых уже известно в практике реставрации живописи, являются хорошим материалом для сравнения новых реставрационных укрепляющих материалов.

Была изучена проблема pH фунори. Обнаружено, что в процессе производства может происходить загрязнение путем добавления отбеливающих веществ при обработке водорослей, которые могут влиять на pH и чистоту продукта. Данное наблюдение должно быть принято во внимание, особенно когда предполагается использовать фунори в качестве реставрационного материала.

Вязкость клеев является важным, но не единственным фактором. Необходимо рассматривать все свойства клея в совокупности и учитывать влияние одного фактора на другие. Было определено, что фунори обладают вязкостью, по меньшей мере, в четыре раза большей, чем белковые клеи, а также было обнаружено значительное различие в вязкости двух типов экстракции – фунори горячей экстракции является более вязким. Это должно учитываться при выборе одного из двух составов.

В связи с воздействием высокой относительной влажности на адгезионные пленки обнаружено, что пленки, полученные из фунори, значительно более гигроскопичны, чем глютиновые клеи, особенно фунори экстракции при комнатной температуре, которые быстро реагируют на присутствие влаги, но достигают стабильности за меньшее время в то время, как для глютиновых клеев измене-

ние происходит более плавно. С другой стороны, пленки фунори и кроличьего клея сохраняют свою структуру при высокой влажности, в то время как пленки осетрового клея теряют ее.

В клеевых составах добавление меда вносит существенный вклад в способность клеев поглощать влагу из окружающей среды, значительно увеличивая ее. Плесень появляется в пленках глютиновых клеев, но не в фунори; присутствие меда, ускоряет её появление.

В случае экспериментов по измерению адгезии образцов, склеенных с помощью фунори, результаты аналогичны значениям для осетрового клея. Поскольку, согласно источникам, ожидался более низкий уровень этого показателя, оказалось, что фунори удовлетворительно увлажняет, проникает и склеивает эмульсионный грунт при исследованиях на образцах.

Из измерений, проведенных в ходе экспериментов по физическим, химическим и оптическим свойствам трех исследованных клеев, можно установить параметры для сравнения и выбора клея в соответствии с потребностями при реставрации определенного произведения.

Таким образом, осетровый клей является традиционным материалом, который обладает самыми высокими характеристиками для укрепления красочного слоя масляной живописи.

Кроличий клей имеет более низкое значение pH, и его цвет темнее, чем у других. Кроме того, увеличение объема, которое наблюдается при высокой влажности, выше, чем у осетрового клея и фунори; в остальном его свойства сопоставимы с осетровым.

По сравнению с глютиновыми клеями, фунори обладает большей водопоглощающей способностью, он более эластичен, имеет меньшее значение блеска; к тому же, несмотря на высокую водопоглощающую способность, он не подвержен развитию плесени.

Мед, добавленный в глютиновые клеи, способствует гибкости пленки, уменьшает блеск, но в то же время увеличивает нестабильность при высоких уровнях относительной влажности и облегчает появление плесени.

Источники:

1. ГОСТ 8420–74 (ИСО 2431–84) Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости. (Межгосударственный стандарт). – Взамен ГОСТ 8420–57. Национальный Стандарт Российской Федерации – Введ. с 01.01.1975. – М.: 2004 [Электронный ресурс]. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200019414> (дата обращения 12.05.2019).
2. ГОСТ Р 52166–2003 (ИСО 1522:1998) Материалы лакокрасочные. Определение твердости покрытия по времени уменьшения амплитуды колебаний маятника / Введ. с 01.01.2005. – М.: Стандартинформ, 2020. – 11 с.
3. ГОСТ 5233–89 (ИСО 1522–73) Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости по маятниковому прибору. (Межгосударственный стандарт). – Взамен ГОСТ 5233–67. Введ. с 01.01.1990. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 9 с. (Межгосударственный стандарт).
4. ГОСТ 5233–89 (ИСО 1522–73) Материалы лакокрасочные. Метод определения блеска лакокрасочных покрытий, не обладающих металлическим эффектом, под углом 20°, 60° и 85° (Межгосударственный стандарт). Национальный Стандарт Российской Федерации – Введ. с 01.01.1990. – М.: Стандартов, 2014. – 17 с.
5. ГОСТ 21513–76 Методы определения водо – и влагопоглощения лакокрасочной пленкой. (Межгосударственный стандарт). Государственный стандарт союза ССР – Взамен ГОСТ 10086–39. Введ. с 28.01.1976. – М.: 1977. Государственный стандарт союза СССР [Электронный ресурс]. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-21513-76> (дата обращения 28.05.2019).
6. ГОСТ 28966.1–91 Клеи полимерные. Методы определения прочности при расслаивании. (Межгосударственный стандарт). – Введ. с 01.01.1992. – М.: 1991. [Электронный ресурс]. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200021040> (дата обращения 28.05.2019).

Литература:

1. Алешин, А. Б. Реставрация станковой масляной живописи / А. Б. Алешин. – М.: Художественно-педагогическое издательство, 2013. – 223 с.
2. Бринцева, А. А. Фунори как укрепляющий состав / Бринцева, А.А. // ГосНИИР [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.gosniir.ru/library/articles/conservation/funori.aspx> (дата обращения 12.01.2019).
3. Понсе, Ф. Д. А. Применение клея фунори при реставрации масляной живописи на холсте / Ф. Д. А. Понсе, Н. К. Кириллова // Культурология, филология, искусствоведение: актуальные проблемы современной науки. Сборник статей по материалам XX-XXI международной научно-практической конференции. – 2019. – №3-4 (16). – С. 24 – 33.

4. Geiger, T. Studies on the polisaccharide JunFunori used to consolidate matt paint / Thomas Geiger, Francois Michel // *Studies in Conservation*. – 2005. – Vol. 50, № 3. – P. 193–204.
5. Hayakawa, N. Characterization of funori as a conservation material: Influence of seaweed species and extraction temperature / Noriko Hayakawa, Keiko Kida, Takuya Ohmura, Noriko Yamamoto, Kyoko Kusunoki, Wataru Wakanobe // *Studies in Conservation*. – 2014. – Vol. 59, Supplement 1. – P. 230–231.
6. Swide, J. Funori: Overview of a 300-year-old consolidant. / Joseph Swider, Martha Smith. // *Journal of the American Institute for Conservation*. – 2005. – Vol. 44, № 2. – P. 117–126.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE PROPERTIES OF NATURAL ADHESIVES FOR STRENGTHENING THE PAINT LAYER IN RESTORATION OF EASEL OIL PAINTING ON CANVAS

© 2025 N.K. Kirillova^{1, 2}, D.A. Ponce Fernandez³, A.L. Kovzhina², I.S. Romanova¹
*Nataliia K. Kirillova, PhD in Techniques, Associate Professor of Department of Restoration
and Expertise of Cultural Objects¹; Associate Professor, Head of the Educational Laboratory
of the Department of Electrochemical Technology²*

E-mail: natakirillova61@mail.ru

Jeniffer Arlett Ponce Fernández, Restorer

E-mail: jeniffer_ponce@inah.gob.mx

Anna L Kovzhina, Senior Lecturer of Department of Chemical Technology of Polymers

E-mail: anna_kovzhina@mail.ru

*Irina S. Romanova, Senior Lecturer of Department of Restoration and Expertise
of Cultural Objects*

E-mail: irinarom2000@mail.ru

¹St. Petersburg State Institute of Culture

²St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)

St. Petersburg, Russia

³National Museum of the History

Chapultepec, Mexico

This article presents the results of studies of three natural adhesives that can be used to strengthen easel paintings on canvas: sturgeon, rabbit and funori. On the one hand, these are two common protein substances that have been used since the earliest stages of restoration practice, and on the other, funori, a polysaccharide of oriental origin, the use of which for strengthening the paint layer began several years ago. The chemical composition of the adhesives was studied using IR spectroscopy, and the following parameters were analyzed: pH level of adhesive solutions, viscosity, hardness, moisture absorption, strength and gloss. Funori demonstrated high viscosity and elasticity, high water absorption capacity, and resistance to mold growth. It requires pH control due to potential contamination during its production. Sturgeon glue remains the optimal traditional material with high adhesive properties, while rabbit glue has a lower pH and is more hygroscopic. The addition of honey to gluten adhesives improves their flexibility but increases the risk of mold growth and makes them unstable under changing humidity conditions. The research results highlight the need for a comprehensive approach when selecting a reinforcing adhesive, considering its chemical and physical characteristics required for specific restoration tasks.

Key words: natural adhesives, painting restoration, strengthening the paint layer, IR spectroscopy, funori

DOI: 10.37313/2413-9645-2025-27-103-23-36

EDN: HZRGDW

Sources:

1. GOST 8420–74 (ISO 2431–84) Materialy lakokrasochnye. Metody opredeleniia uslovnoi viazkosti. (Mezhgosudarstvennyi standart). – Vzamen GOST 8420–57. Natsional'nyi Standart Rossiiskoi Federatsii – Vved. s 01.01.1975 (GOST 8420–74 (ISO 2431–84) Paints and varnishes. Methods for determination of conditional viscosity. (Interstate standard). – Replaces GOST 8420–57. National Standard of the Russian Federation – Introduced on 01.01.1975). – M.: 2004 [Elektronnyi resurs]. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200019414> (data obrashcheniia 12.05.2019).
2. GOST R 52166–2003 (ISO 1522:1998) Materialy lakokrasochnye. Opredelenie tverdsti pokrytiya po vremeni umen'sheniya amplitudy kolebanij mayatnika / Vved. s 01.01.2005 (GOST R 52166–2003 (ISO 1522:1998) Paints and

varnishes. Determination of coating hardness by the time of decrease in the amplitude of pendulum oscillations / - Introduced on 01.01.2005). - M.: Standartinform, 2020. - 11 s.

3. GOST 5233-89 (ISO 1522-73) Materialy lakokrasochnye. Metod opredeleniia tverdosti po maiatnikovomu priboru. (Mezhhgosudarstvennyi standart). - Vzamen GOST 5233-67. Vved. s 01.01.1990 (GOST 5233-89 (ISO 1522-73) Paints and varnishes. Method for determination of hardness using a pendulum device. (Interstate standard). - Replaces GOST 5233-67. Introduced on 01.01.1990). - M.: IPK Izdatel'stvo standartov, 2003. - 9 s. (Mezhhgosudarstvennyi standart).

4. GOST 5233-89 (ISO 1522-73) Materialy lakokrasochnye. Metod opredeleniia bleska lakokrasochnykh pokry-tii, ne oblada-iushchikh metallicheskim efektom, pod uglom 20°, 60° i 85° (Mezhhgosudarstvennyi standart). Natsio-nal'nyi Standart Rossiiskoi Federatsii - Vved. s 01.01.1990 (GOST 5233-89 (ISO 1522-73) Paints and varnishes. Method for determination of gloss of paint and varnish coatings without metallic effect at an angle of 20°, 60° and 85° (Interstate Standard). National Standard of the Russian Federation - Introduced on 01.01.1990). - M.: Standartov, 2014. - 17 s.

5. GOST 21513-76 Metody opredeleniia vodo - i vlagopogloshcheniia lakokrasochnoi plenki. (Mezhhgosudarstven-nii standart). Gosudarstvennyi standart soiuzs SSR - Vzamen GOST 10086-39. Vved. s 28.01.1976 (GOST 21513-76 Methods for determination of water and moisture absorption by paint and varnish films. (Interstate Standard). State Standard of the USSR - Replaces GOST 10086-39. Introduced on 28.01.1976). - M.: 1977. Gosudarstvennyi standart soiuzs SSSR [Elektronnyi resurs]. - URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-21513-76> (data obrashcheniia 28.05.2019).

6. GOST 28966.1-91 Klei polimernye. Metody opredeleniia prochnosti pri rasslaivanii. (Mezhhgosudarstven-nii standart). - Vved. s 01.01.1992 (GOST 28966.1-91 Polymer adhesives. Methods for determining the delamination strength. (Interstate standard). - Introduced on 01/01/1992). - M.: 1991. [Elektronnyi resurs]. - URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200021040> (data obrashcheniia 28.05.2019).

References:

1. Aleshin, A. B. Restavratsiia stankovoi maslianoi zhivopisi (Restoration of easel oil painting) / A. B. Aleshin. - M.: Khudozhestvenno-pedagogicheskoe izdatel'stvo, 2013. - 223 p.

2. Brintseva, A. A. Funori kak ukrepliaiushchii sostav (Funori as a strengthening composition) / Brintseva, A.A. // Gos-NIIR [Elektronnyi resurs]. - URL: <http://www.gosniir.ru/library/articles/conservation/funori.aspx> (data obrashche-niia 12.01.2019).

3. Ponse, F. D. A. Primenenie kleya funori pri restavratsii maslyanoj zhivopisi na holster (Using Funori glue in the resto-ration of oil paintings on canvas) / F. D. A. Ponse, N. K. Ki-rillova // Kul'turologiya, filologiya, iskusstvovedenie: ak-tual'nye problemy sovremennoj nauki. Cbornik sta-tej po materialam XX-XXI mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoi konferentsii. - 2019. - №3-4 (16). - S. 24 - 33.

4. Geiger, T. Studies on the polisaccaride JunFunori used to consolidate matt paint / Thomas Geiger, Francois Michel // Studies in Conservation. - 2005. - Vol. 50, № 3. - P. 193-204.

5. Hayakawa, N. Characterization of funori as a conservation material: Influence of seaweed species and extraction temperature / Noriko Hayakawa, Keiko Kida, Takuya Ohmura, Noriko Yamamoto, Kyoko Kusunoki, Wataru Wakanobe // Studies in Conservation. - 2014. - Vol. 59, Supplement 1. - P. 230-231.

6. Swider, J. Funori: Overview of a 300-year-old consolidant. / Joseph Swider, Martha Smith. // Journal of the American Institute for Conservation. - 2005. - Vol. 44, № 2. - P. 117-126.