

УДК: 544.773.432:620.193

**Применение гелей на основе хитозана и полиэтиленгликоля
для очистки поверхности меди**

Лю Тинтин, Ван Тао

Научный руководитель: доцент, к.х.н., Г.В. Лямина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: tintin1@tpu.ru

Application of gels based on chitosan and polyethylene glycol for cleaning copper surface

Liu Tingting, Wang Tao

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D., G.V. Lyamina
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: tintin1@tpu.ru

Abstract. *In the present study, we propose the use of chitosan-based gels for the purification of copper and bronze. To create good adhesion of the films, citric acid and polyethylene glycol were introduced into the matrix. The addition of citric acid leads to an increase in the electrode potential of copper. The gel allows for gentle cleaning of the surface within 1 – 2 days.*

Key words: *Chitosan, polymeric gel, copper, cleaning of metal surface*

Введение

Полимерные гели получили широкое применение для очистки поверхности металлов и имеют множество существенных преимуществ по сравнению с жидкими составами: возможность очистки предметов сложной формы, хорошая адгезия к поверхностям, возможность контроля процесса, что особенно важно при реставрации объектов, представляющих историческую ценность [1]. Процесс очистки, более щадящий по сравнению с кислотами и лазерами. Использование полимерного геля также является уникальным решением для удаления продуктов коррозии с меди и ее сплавов.

Например, в работе [2] гели и дисперсии были применены в качестве основы для растворов, обычно используемых при обработке металлов. Ксантановая камедь, гели на основе коллагена, полиакриловой кислоты, соединений на основе целлюлозы показали хорошую совместимость с кислотами, нейтральными агентами и основаниями. Тестирование гелей проводили на археологических объектах: монет из посеребренного медного сплава.

В нашей работе мы предлагаем использовать хитозан, как твердую фазу геля, так как он безвреден для человека и получен на основе природного сырья.

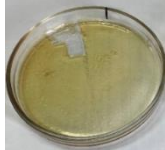
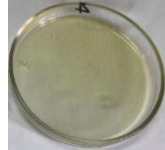
Цель работы: разработка составов полимерных гелей на основе хитозана, глицерина и полиэтиленгликоля для очистки меди от продуктов коррозии.

Экспериментальная часть

В работе были использованы гели из хитозана (ХТ), составы и фото которых приведены в таблице 1. Подробно оптимизация составов описана в работе [3]. Глицерин (Гл) используют как пластицирующий агент; лимонную кислоту – как сшивающий агент, обеспечивающий межмолекулярные взаимодействия внутри матрицы, а полиэтиленгликоль (ПЭГ 200) – как менее коррозионно-активный растворитель по сравнению с водой.

Гелиевые пленки получали следующим образом. Растворяли 400 мг хитозана в 20 мл 2 %-го раствора CH_3COOH в течение суток. Раствор хитозана помещали в сушильный шкаф при 70 °С для удаления жидкой фазы, содержащей уксусную кислоту. Образовавшуюся плёнку снова растворяли в 10 мл воды, вводили 5 мл ПЭГ, 2 мл глицерина и 0,5 г лимонной кислоты и оставляли на сутки. Пленки из растворов получали в чашках Петри при 70 °С.

Составы гелей на основе хитозана с ПЭГ

Образец	Гл, мл	Хт, г	ПЭГ, мл	Фото	Образец	НСit, г	Гл, мл	Хт, г	ПЭГ, мл	Фото
Хт-ПЭГ- Гл	2	0,4	5		Хт-ПЭГ- НСit-Гл	0.5	2	0,4	5	

В качестве объектов исследования использовали медные образцы и медь, покрытую патиной. Искусственную коррозию меди проводили в растворе хлорида натрия с последующей выдержкой на воздухе в течение 2 часов.

Очистку меди от продуктов коррозии проводили, помещая пленку геля на поверхность металла либо покрывая медь дополнительно алюминиевой фольгой (метод Розенберга). После каждого цикла очистки получали изображение образцов на сканере.

Изменение электродных потенциалов меди проводили в двухэлектродной ячейке (рис. 1). В качестве рабочего электрода использовали медные образцы, а в качестве вспомогательно электрода – графит или алюминий.



Рис. 1 Схема ячеек для измерения электродного потенциала

Результаты

В табл. 2. Представлены фото образцов после очистки. Видно, что гель удаляет часть продуктов коррозии с поверхности через сутки. Однако при дальнейшей выдержке образец темнеет и, очевидно, происходит «стабилизация коррозии», вызванная повторным окислением и упрочнением оксидного слоя. Это хорошо видно после 10 суток выдержки. Таким образом больше 2 суток проводить очистку нецелесообразно, хотя это зависит от исходного состояния поверхности.

Таблица 2

Очистка поверхности сплава полимерным гелем Хт-ПЭГ-НСit-Гл

					
До очистки	1 день	10 дней	До очистки	1 день	5 дней

В случае, если удаление окисленного слоя приведет к потере рельефа можно использовать модифицированный метод Розенберга. В этом случае реставрируемый объект используют как катод, гель – как электролит, а алюминиевую фольгу – как анод.

Для выявления основных отличий в процессах, проходящих на границе раздела при использовании гальванического элемента, мы измерили электродные потенциалы в специальных ячейках (рис. 2).

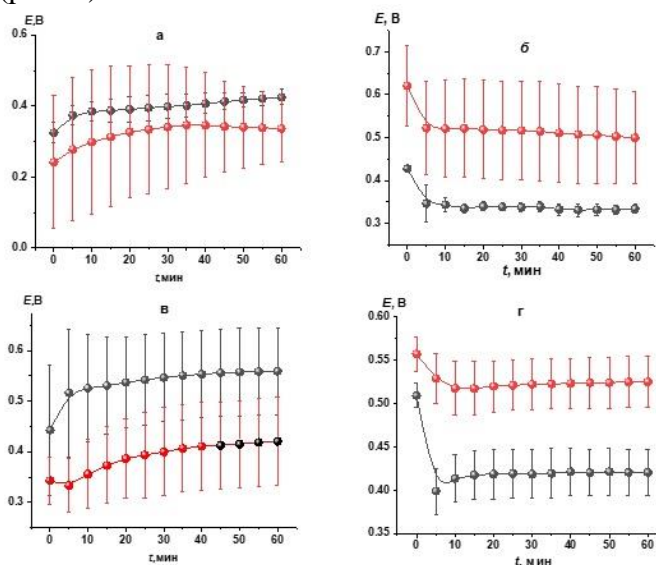


Рис. 2. Изменение электродных потенциалов меди (черные кривые) и меди, покрытой патиной (красные кривые) в ячейках с полимерным гелем Хт-ПЭГ-Гл (а, б) и Хт-ПЭГ-НСит-Гл (в, г), измеренные относительно графитового (а, в) и алюминиевого (б, г) вспомогательного электрода

Видно, что при использовании алюминия образцы меди и меди, покрытой патиной, меняются местами. Медь становится катодом, это хорошо заметно для поверхности чистой меди (рис. 2, в, г). Соответственно, предлагаемый подход позволит изменить механизм процесса на границе раздела.

Заключение

В результате была проведена апробация гелей составов Хт-ПЭГ-НСит-Гл и Хт-ПЭГ-НСит-Гл для очистки меди от продуктов коррозии. На основании значений электродных потенциалов показано, что применения алюминиевой фольги в качестве анода позволяет менять механизм реакции на границе раздела. Добавление лимонной кислоты приводит к увеличению электродного потенциала меди. Гель позволяет проводить щадящую очистку поверхности в течение 1–2 суток.

Список литературы

1. Figueiredo J., Asevedo S.S., Barbosa J.H.R. Removal of brownish-black tarnish on silver–copper alloy objects with sodium glycinate // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 317. – P. 67–72.
2. Giraud T., Gomez A., Lemoine S., Pelé-Meziani Ch., Raimon A., Guilminot E. Use of gels for the cleaning of archaeological metals. Case study of silver-plated copper alloy coins/ Patrizia Tomasin // *Journal of Cultural Heritage*. – 2021. – Vol. 52. – P. 73–83.
3. Лю Тинтин, Жань Ядун. Синтез и свойства полимерных гелей на основе хитозана для очистки металлов от продуктов коррозии // Сборник трудов XX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее». – Томск : Изд-во ТПУ, 2023. – С. 79–80.