Rouba, Bogumiła / Matejak, Mieczysław

Badania właściwości higroskopijnych surowych płócien lnianych używanych jako płótna malarskie

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 22 (271), 107-125

1994

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej

Bogumiła Rouba, Mieczysław Matejak

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI HIGROSKOPIJNYCH SUROWYCH PŁÓCIEN LNIANYCH UŻYWANYCH JAKO PŁÓTNA MALARSKIE

Wprowadzenie — stan badań nad zagadnieniem

Przez dostatecznie długi kontakt ciała z powietrzem, przy stałej temperaturze, można otrzymać stan równowagi między zawartością wilgoci w materiale a wilgotnością względną powietrza. Wiele punktów uzyskanych przy różnych wilgotnościach względnych powietrza i w tej samej temperaturze wyznacza krzywa, zwaną izotermą. Izoterma przyporządkowuje wzajemnie jednoznacznie w danej temperaturze powietrza i ciała stałego każdej wilgotności względnej powietrza określoną wilgotność ciała. Związek ten może zostać opisany równaniem:

$$\mathbf{w}_{\mathbf{r}} = \mathbf{f}(\mathbf{p}_{\mathbf{w}}, \mathbf{t})$$

gdzie:

w_r — ilość (masa) substancji zaadsorbowanej na 1 g adsorbenta,

p_w — stałe ciśnienie cząsteczkowe pary wodnej,

t — temperatura.

Jeżeli t= const., to równowagę możemy opisać równaniem izotermy sorpcji:

$$w_r = f(p_w).$$

Eksperymentalnie określone izotermy sorpcji opisują higroskopijne właściwości ciał.

Z punktu widzenia chemicznego wszystkie materiały włókniste zbudowane są z łańcuchów cząsteczek, które rozciągają się wzdłuż osi włókna i powiązane są siłami asocjacyjnymi (Rath H., Log W. 27,20).

Włókna roślinne zawierają łańcuchy celulozy jako elementy podstawowe i już od chwili powstania zawierają dodatki ciał obcych. Liczne grupy -OH w ich łańcuchach i amorficzne obszary między krystalitami powodują ich wysoką higroskopijność i wysoką zdolność zatrzymywania wody. Występująca we włóknach woda związana powoduje pęcznienie, które odpowiada w przybliżeniu zdolności włókna do zatrzymywania wody (DIN 53814). Wypełnia ona przestrzenie między obszarami krystalicznymi i może zostać usunięta z włókien tylko przez suszenie termiczne, razem z wodą wypełniającą kapilary o dużych średnicach i wodą zatrzymywaną w przestrzeniach między włóknami elementarnymi. Pęcznienie włókien powodowane jest wnikaniem wody w przestrzenie międzymicellarne i rozszerzaniem się micel.

W zależności od tego, czy wilgotność równoważna uzyskana została w procesie ad- czy desorpcji uzyskuje się inny przebieg izotermy sorpcji. Zjawisko to nosi nazwę histerezy. Przyczyny jego, mimo wielu na ten temat teorii, nie zostały do chwili obecnej jednoznacznie wyjaśnione. Wg jednej z nich, przyczyną histerezy jest obecność powietrza w kapilarach, która zmniejsza zwilżalność ich ścianek przez ciecz. Wg Zsigmondy'ego [36] przy desorpcji ściany submikroskopowych kapilar pozostają jeszcze wilgotne, gdy słupki wody w kapilarach już się cofnęły, co oznacza, że lepsze jest zwilżenie ścian kapilar. Rezultatem tego są mniejsze promienie wklęsłych menisków kapilar. W czasie procesu adsorpcji zwilżenie suchych ścian kapilar jest niecałkowite i powstają mniej wklęsłe meniski o większych promieniach. Różnica promieni krzywizn powoduje różnicę ciśnień pary nasyconej taką, że dla tej samej wilgotności w procesie desorpcji ciśnienie nasycenia jest mniejsze niż w procesie adsorpcji. Przy wysokich wilgotnościach krzywe ad- i desorpcji zbliżają się i stykają przy nasyceniu. Jest to zgodne z teorią Zsigmondy'ego, bo promień krzywizny kapilary w stanie nasycenia staje się równy nieskończoności.

Inaczej wyjaśnia zjawisko histerezy Barkas [3]. Wg niego w czasie pęcznienia powstają w żelach naprężenia ścinające utrudniające nawilżenie. Ponieważ w niskich wilgotnościach ciała są mniej plastyczne, odległość między izotermami staje się mniejsza (to samo dzieje się przy wysokich wilgotnościach, kiedy naprężenia stają się mniejsze, bo ciało jest bardziej plastyczne).

Wg Dubinina [6] tylko izotermy desorpcji odpowiadają rzeczywistej równowadze w procesie kondensacji kapilarnej. Kształt izoterm sorpcji płócien lnianych wskazuje, że można wyodrębnić w ich przebiegu trzy części (fazy). W początkowej części od stanu absolutnie suchego aż do wilgotności równoważnej ok. 15% wilg. wzgl. pow. zachodzi adsorpcja monomolekularna, polegająca na pokryciu powierzchni ciała pojedynczą warstwą cząsteczek wody o znacznie większej gęstości i cieple parowania. Wg Stamma [32] gęstość wody adsorbowanej przez drewno przy wilg. równej 0% w temp. = 25°C wynosi 1,30 g/cm³. B. Alince [1] stwierdził, że gęstość pierwszych ilości początkowo adsorbowanej przez celulozę wody wynosi 1,40 g/cm³. Z tego można wnioskować, że woda sorbowana w obszarze higroskopijnym przechodzi ze stanu uporządkowanego anizotropowego układu, przez stopnie pośrednie, aż do nieuporządkowanego amorficznego stanu. Następnie aż do wilg. wzgl. pow. 60(70)% wy-

stępuje adsorpcja polimolekularna, polegająca na pokryciu powierzchni adsorbującego ciała warstwą paru (5-6) cząsteczek wody. Powyżej tej wilgotności kondensacja kapilarna polegająca na tym, że w miejsce sprężonej pary o grubości kilku warstw cząsteczek tworzy się warstwa cieczy, której grubość zwiększa się w miarę wzrostu ciśnienia czastkowego pary — Strumiłło [33]. W ostateczności tworzy się zwierciadło cieczy wklęsłym, przy czym ciśnienie nasycenia nad tym meniso menisku kiem maleje. W rezultacie powstają warunki sprzyjające dalszemu skraplaniu pary wodnej pochodzącej z powietrza. Powstająca ciecz wypełnia przestrzenie powietrzne o coraz większych rozmiarach, zmniejszając tym samym zakrzywienie menisku. Pociąga to za sobą wzrost ciśnienia nasycenia i zmniejszenie skłonności do skraplania pary. Stan równowagi zostaje osiągnety, gdy ciśnienie nasycenia nad meniskiem zrówna się z ciśnieniem cząstkowym pary w otaczającym powietrzu. Zjawiska adsorpcji polimolekularnej i kondensacji kapılarnej mogą występować jednocześnie, jednak w miarę wzrostu wilg. wzgl. powietrza przeważa kondensacja kapilarna, a powyżej wilg. wzgl. pow. 90% aż do 100% występuje tzw. czysta kondensacja kapilarna. W początkowych etapach kondensacji kapilarnej woda wypełniająca submikroskopowe kapilary tworzy określone ilości warstw cieczy o stanie mniej lub bardziej anizotropowym. Dopiero woda kondensująca w mikroskopowych kapilarach występuje w stanie amorficznym. Powstające wielomolekularne warstwy mogą być, wg Manegolda [21], traktowane jako ciecz z jej typowymi własnościami, takimi jak zdolność do płynięcia i napięcie powierzchniowe. Powyżej 90% wilg. wzgl. pow. izotermy przebiega stromo w stosunku do osi wilg. wzgl. pow. i często jako linie prawie proste. W obszarze tym mamy do czynienia niemal wyłącznie z kondensacją kapilarną w mikroskopowych przestrzeniach drewna. Teoretycznie uzasadnionych matematycznych modeli izoterm sorpcji, które by obejmowały cały obszar zmienności wzgl. wilg. pow. nie udało się dotychczas sformułować — (Pabis [26]). Dlatego w celu matematyczngo opisu przebiegu całej izotermy podaje się zwykle równania empiryczne. Jednym z najbardziej znanych jest równanie Hendersona-Pabis [26].

$$\varphi = 1 - e^{-kTu^u}$$
 dla $\varphi < 0.8$

gdzie: φ — wilg. wzgl. powietrza k — stała (3 · 10⁻⁶...1 · 10⁻⁴ K⁻¹)

 $n - stała = 0.8 \dots 3.0$

- T temperatura w stopniach Kelvina
- u wilgotność bezwzględna zawartość wody w ciele stałym w kilogramach na kilogram ciała absolutnie suchego.

Empiryczne równanie, opisujące przebieg izoterm sorpcji tkanin bawełnianych, wełny i paździerzy konopnych spotkać można w literaturze radzieckiej --- Fiłonienko i Lebiediew [7]:

gdzie stałe	В	b	n
paździerze konopne	93	0,74	2
wełna	205	0,75	2
jedwab naturalny	730	1,0	3
bawełna surowa	45	1,0	2
wata higroskop.	55	-1,0	1
φ %			

Stałe równania odnoszą się do procesu desorpcji. Wilgotności włókien tekstylnych odniesione do masy w stanie absolutnie suchym podają K. Kröll i W. Kast [16, 17].

Wilgotność włókien po umieszczeniu w wodzie, odwirowaniu i po suszeniu w $\binom{0}{0}$:

	po odwirowaniu	po suszeni u
wełna	3575	15
jedwab	54	<u> </u>
bawełna	4075	8

Wilgotność handlowa i wilgotność równoważna przy temp. 20°C i różnych wilgotnościach względnych powietrza w kg wody na kg suchej masy w % wynosi wg Krölla i Kasta [16] (w nawiasach liczby wg K. Krölla — [17]):

wilgotność handlowa	wilgotność równoważna 65% 95%	wilgotność nasyc. włókien 100%
18	16(16) 27	34(33)
12	(10) len	len (27)
11	11(9) 23	31(<20)
11	15(13) 30	43(43)
8,5	9(7) 19(24-27)	27
	wilgotność handlowa 18 12 11 11 8,5	wilgotność handlowa wilgotność równoważna 65% 95% 18 16(16) 27 12 (10) len 11 11 11(9) 23 11 15(13) 30 8,5 9(7) 19(24-27)

Wilgotności nasycenia włókien zarówno wg Krölla i Kasta [16], jak i Krölla [17] mogą być określone jedynie w przybliżeniu. Wykresy sorpcji jedwabiu, wełny i lnu znaleźć można w Landolt-Börnstein [18]. Izotermy konopi i naturalnego jedwabiu znajdujemy np. w pracy Johanssona i Perssona [12].

Zakres wilgotności wzgl. pow. i temperatury, w jakich zmieniają się wilgotności równoważne płócien, jest ograniczony skrajnymi wilg. wzgl. pow., w jakich mogą znaleźć się obiekty zabytkowe. Zagadnienia te interesują nie tylko konserwatorów zajmujących się obrazami na płótnie i drewnie, zabytkami w całości wykonanymi z drewna, ale także specjalistów związanych z przetwórstwem drewna, architektów i specjalistów od spraw klimatyzacji i ogrzewnictwa. Wiele prac badawczych prowadzonych przez specjalistów z wszystkich tych dziedzin wyjaśnia sporo zjawisk związanych z zachowaniem celulozy, jako materiału podstawowego w drewnie i płótnach, wobec zmian klimatycznych, ale wiele zagadnień nadal pozostaje nie rozwiązanych.

Przed laty określono warunki komfortu klimatycznego dla obiektów zabytkowych i dla ludzi. Wg Jędrzejewskiej [11] "obrazy czują się najlepiej przy $\varphi = 55-62\%$ w temperaturach 16-18°C, a dla korelacji mieszanych wskazania sięgają $\varphi = 62-68\%$ i temperatur od 16° do 24°C. Dane te podaje H. Jędrzejewska za Plenderleithem. Dalej autorka pisze, że higroskopijne materiały organiczne źle znoszą wilgotność wzgl. pow. poniżej 50%, zwłaszcza jeżeli są na nią narażone przez dłuższe okresy. Natomiast górną granicą wilgotności dla tych materiałów powinna być wilg. wzgl. pow. = 65%, ponieważ już przy 68% może się zacząć rozwijać pleśń, szczególnie przy temperaturach wyższych niż 18°C". Wg Grandjeana [9] w pomieszczeniach ogrzewanych zalecana jest wilgotność względna 40-45%, zapewniająca komfort klimatyczny dla ludzi, natomiast wilgotności poniżej 30% są niepożądane ze względu na występowanie niekorzystnych objawów wysuszenia błony śluzowej oczu i dróg oddechowych.

W praktyce na ogół nie osiąga się wartości zalecanych ze względów higienicznych. Grandjean w swoich badaniach stwierdził, że w okresie ogrzewania w większości pomieszczeń biurowych wilgotność względna była poniżej 30% (średnio 28%).

Badania dokonane w latach 1984—1985 w kościele św. Michała w Hamburgu przez Schwaba i Dickela [31] poświęcone zostały określeniu klimatu wewnątrz kościoła i zbadaniu zależności między klimatem na zewnątrz a we wnętrzu. Kościół św. Michała jest budynkiem ogrzewanym centralnie, nie zaopatrzonym w urządzenia do nawilżania powietrza. Ze względu na liczne koncerty i niezbędne wówczas ogrzewanie powstają w kościele, szczególnie w czasie zimy, znaczne wahania temperatury. Długoterminowy przebieg zmian klimatu w kościele przedstawiono na rys. 1 i 2. Umieszczono na nim maksymalne i minimalne średnie dzienne w czasie pierwszej i drugiej połowy miesiąca (1-15 ew. 16 do ostat. dnia miesiąca) w zależności od czasu, jako obszar zmian klimatu wewnętrznego. Z rysunku wynika, że od maja do września temperatura we wnetrzu kościoła była dosyć równomierna i wynosiła od 15 do 22°C, a wilgotność wzgl. pow. przeważnie wahała się między 55 a 75%. Od listopada do marca powiększył się obszar temperatur, przy czym najniższa wynosiła 10°C. W czasie okresu ogrzewczego wilg. wzgl. pow. spadała, osiągając minimum w pierwszej połowie stycznia. Górna



Rys. 1. Wyniki badań Schwaba i Dickela przeprowadzonych w kościele św. Michała w Hamburgu pokazujące wilgotność równoważną drewna w kościele na tle klimatu zewnętrznego i wewnętrznego

część rysunku przedstawia zmiany wilg. równoważnej drewna w kościele, środkowa — zmia**n**y wilg. wzgl. pow. na zewnątrz, jak i wewnątrz kościoła. Z rysunku wynika, że wilg. wzgl. pow. zmieniały się w granicach 25 (krótkie minima) do 82% max.

W badaniach stwierdzono, że zawartość wilgoci we wnętrzu jest określana klimatem zewnętrznym, jakkolwiek po licznie odwiedzanych nabożeństwach lub koncertach silnie wzrasta zawartość wilgoci we wnętrzu, szczególnie w czasie zimy, kiedy zawartość wilgoci w powietrzu zewnętrznym osiąga swoje minimum. Podobne wyniki uzyskali w 1977 r. M. Matejak i Ewa Popowska [22]. Badania dokonane w jednym z muzeów w Warszawie wykazały, że maximum wilg. wzgl. pow. wynosiło (w czasie jednego roku) około 80%, a minimum (w styczniu) ok. 35%.



Rys. 2. Wilgotność bezwzględna powietrza wyrażona w g/kg suchego powietrza wewnątrz i na zewnątrz kościoła św. Michała w okresie przeprowadzonych badań

W badaniach Tsoumisa [34] przeprowadzanych przez 80 tygodni w Salonikach określono m.in. przebieg zmieności wilg. wzgl. pow. W czasie tych 80 tygodni minimalna wilg. wzgl. pow. wynosiła 42%, a maksymalna 77%. Tygodniowe wahania wilg. wzgl. pow. od lipca do stycznia zawierały się między 38 a 80%. Wg Greubla i Drewsa [10] istotny dla budownictwa zakres klimatów wynosi od -20 do + 60°C i wilg. wzgl. pow. 20–90%.

Dokonane przez Fukadę [8], a także Koharę i Okamoto [13, 14] badania drewna z japońskich świątyń mających do 1300 lat pozwoliły stwierdzić, że zachodzą w nim jednocześnie zjawiska wzrastającej krystaliczności i termiczny rozkład. Wg Kohary i Okamoto w czasie do 300 lat wskutek przyrostu stopnia krystaliczności celulozy wzrasta kruchość i wytrzymałość na ściskanie. Właściwości higroskopijne ze wzrastającym wiekiem spadają. Czas połowicznego rozkładu celulozy w temp. 19°C wynosi w drewnie drzew iglastych 1,5 · 10³ lat, a w drewnie drzew liściastych 0,42 · 10³ lat.

Badaniami zmian właściwości w trakcie starzenia celulozy płócien zabytkowych zajmował się m.in. zespół J. E. Leene, L. Demeny, R. L. Elema, A. J. Graf, J. J. Surtel [19].

Wpływ zmian klimatycznych na obiekty zabytkowe szczegółowo omówił m.in. Manfred Kollerr w referacie wygłoszonym na konferencji w Wiedniu (1980 r.). Na tejże konferencji w referacie K. W. Bachmana [22] znalazło się szczegółowe omówienie przypadku zniszczenia ołtarza głównego katedry w Ingoldstadt spowodowanego wymianą typu oszklenia okien, wycięciem drzew wokół katedry i zainstalowaniem ogrzewania gorącym powietrzem. Wszystko to tak radykalnie zmieniło warunki klimatyczne w katedrze, że w krótkim czasie doszło do katastrofalnego uszkodżenia ołtarza. Wpływ warunków w budynkach klimatyzowanych, bez klimatyzacji, a także bez ogrzewania na dzieła sztuki szczegółowo przeanalizował V. Schaible [30]. Zagadnienia te zajmują w ostatnich latach wiele miejsca w badaniach G. A. Bergera [4, 5].

Omówienie tych, a także wielu innych publikacji, wiążących się z zagadnieniami wpływu zmian klimatycznych na obrazy i związanych z tym zniszczeń, znaleźć można w pracach B. Rouby [28, 29].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Cel pracy

Celem pracy było zbadanie następujących właściwości higroskopijnych płótna:

- przebiegu izotermy adsorpcji i desorpcji w temperaturze 20°C, ograniczonej stanem absolutnie suchym i wilgotnością nasycenia włókien;
- przebiegu izotermy płótna znajdującego się w powietrzu o temperaturze 20°C i wilgotnościach względnych powietrza wahających się w obszarze ograniczonym skrajnymi wilg. równymi 35% uzyskiwanymi w procesie desorpcji i 86% w procesie adsorpcji. Izoterma przedstawia wilgotności płócien znajdujących się w pomieszczeniach o temp. 20°C lub do niej zbliżonej, w której skrajne wilg. wzgl. pow. nie przekraczają określonych wyżej granic. Tego rodzaju zakres wilg. wzgl. pow. spotyka się w pomieszczeniach ogrzewanych, nieklimatyzowanych w czasie jednego roku. Zbadano właściwości 4 płócien.
- A. dziewiętnastowiecznego, spranego i wygotowanego płótna pochodzącego ze starego dublażu;
- B. płótna pochodzącego z ok. 1920 r., również spranego i wygotowanego;
- C. współczesnego, lnianego, surowego płótna z krochmalową apreturą fabryczną;

D. współczesnego, lnianego (jak C) płótna po wypraniu i wygotowaniu. Płótna dobrano tak, aby móc określić, w jaki sposób starzenie, a również pranie i gotowanie płócien może wpływać na ich właściwości higroskopijne.

METODYKA

Do badań użyto kwadraty płócien o masie wynoszącej 30-50 gramów.

W celu określenia właściwości higroskopijnych próbki płócien zostały nawilżone w nasyconym powietrzu o temp. $20 \pm 1^{\circ}$ C do osiągnięcia stanu nasycenia włókien i po określeniu masy poddane procesowi desorpcji w komorze klimatyzacyjnej z wymuszonym obiegiem powietrza o prędkości 1—3 m/s w spadających wilgotnościach względnych powietrza uzyskanych za pomocą nasyconych roztworów soli z osadem dennym.

Zastosowano następujące roztwory soli:

 86%	wilg.	wzgl.	powietrza
 76%	,,	,,	,,
 58%	,,	"	"
 44 %/0	,,	,,	"
 35%	,,	,,	"
 20%	,,	,,	"
	$ \begin{array}{rcrcr}&86^{\circ}/_{\circ} \\&76^{\circ}/_{\circ} \\&58^{\circ}/_{\circ} \\&44^{\circ}/_{\circ} \\&35^{\circ}/_{\circ} \\&20^{\circ}/_{\circ} \end{array} $	86% wilg. 76% ,, 58% ,, 44% ,, 35% ,, 20% ,,	86% wilg. wzgl. 76% ,, ,, 58% ,, ,, 44% ,, ,, 35% ,, ,, 20% ,, ,,

Po określeniu wilgotności równoważnej w wilg. wzgl. pow. = 20% poddano płótna wysuszeniu w powietrzu o temp. = 30-35°C i wilg. wzgl. pow. = 5-10%, następnie w celu określenia przebiegu izotermy adsorpcji poddano je nawilżaniu w powietrzu o wzrastającej wilg. wzgl. przy użyciu tych samych roztworów soli z osadem dennym aż do wilg. nasycenia włókien. Ponownie poddano płótna suszeniu w powietrzu o wilg. wzgl. pow. = 35% i po określeniu masy poddano je procesowi adsorpcji do wilg. wzgl. pow. = 86% również nad nasyconymi roztworami soli z osadem dennym. W ten sposób uzyskano izotermy adsorpcji i desorpcji od stanu nasycenia włókien do stanu suchego oraz izotermę równowagi higroskopijnej płócien w warunkach nieklimatyzowanych pomieszczeń i temperaturze 20°C.

Po określeniu masy płócien we wszystkich klimatach poddano płótna suszeniu w temp. 103 \pm 1°C do stałej masy w celu określenia masy w stanie absolutnie suchym.

Wilgotność płócien określona została ze wzoru:

$$w = \frac{m_w - m_o}{m_o} \cdot 100$$
 [%]

gdzie: m_w — masa próbki wilgotnej (g)

m_o — masa próbki w stanie absolutnie suchym (g).

Do opisu przebiegów izoterm sorpcji zastosowano matematyczny zapis w postaci równania:

$$w = A \exp(B\varphi)$$

gdzie: w — wilgotność równoważna płótna (%)

A, B — stałe równania

 φ — wilg. wzgl. powietrza (%).

Badania takie zastosował Matejak [24, 25] do opisu izoterm sorpcji drewna, jak również do określenia wpływu nasycenia drewna impregnatami na jego właściwości higroskopijne. Równanie to z wystarczającą dokładnością opisuje przebieg izoterm sorpcji i umożliwia łatwe porównanie przebiegów izoterm, a więc i właściwości higroskopijnych.

W celu porównania właściwości higroskopijnych poszczególnych płócien odniesiono je do właściwości higroskopijnych współczesnego spranego i wygotowanego płótna lnianego. Ponieważ równanie izoterm sorpcji dało się opisać z wysokimi współczynnikami korelacji, można zależność stosunków wilgotności płótna badanego w interesującym nas obszarze wilg. pow. do wilgotności równoważnej surowego wypranego i wygotowanego płótna lnianego opisać następującym równaniem wykładniczym:

$$\frac{W}{W_{kontr.}} = \frac{A \exp (B\varphi)}{A_{D} \exp (B_{D}\varphi)} = C \exp \left[(B - B_{D}) \varphi \right] = C \exp \left(D\varphi \right).$$

Ponieważ stosunek wilg. równoważnych badanego płótna do wilg. równoważnych płótna uznanego za kontrolne może być określony dla wilgotności równoważnych w każdej wilg. wzgl. powietrza, daje to możliwość opisu tej zależności jako funkcji wilg. wzgl. powietrza równaniem typu:

$$\frac{W}{W_{kontr.}} = F + G\varphi.$$

gdzie: F, G — stałe równania

r — współczynnik korelacji.

Obliczenia wskazują, że wyniki uzyskane przez podzielenie równań izoterm sorpcji i wyniki uzyskane z podzielenia poszczególnych wilg. równoważnych są b. zbliżone.

WYNIKI BADAŃ

Na rysunkach 3, 4, 5, 6 przedstawiono przebieg izoterm sorpcji zbadanych płócien. Wartości stałych oraz współczynników korelacji równań opisujących przebieg izoterm adsorpcji i desorpcji oraz izoterm leżących



Rys. 3-6. Przebieg izoterm adsorpcji i desorpcji płócien A, B, C, D

w polu histerezy wszystkich zbadanych płócien przedstawiono w tabelach. Wartości stałych równań stosunku wilgotności równoważnych zbadanych płócień do wartości wilgotności równoważnych płótna współczesnego, surowego, wypranego i wygotowanego, uznanego w tej pracy za kontrolne, przedstawiono dla izoterm adsorpsji i desorpcji oraz izotermy leżącej w polu histerezy w tabelach.

Przy niskich wilgotnościach względnych powietrza i wilgotnościach równoważnych, a więc w obszarze sorpcji monomolekularnej, przebiegi izoterm adsorpcji i desorpcji dziewiętnastowiecznego płótna spranego i wygotowanego i płótna współczesnego są praktycznie jednakowe. W miarę wzrostu wilgotności równoważnej płótna, w obszarze sorpcji polimolekularnej i kondensacji kapilarnej różnice te się powiększają. Wilgotność równoważna płótna z XIX w. jest w tym obszarze niższa od wilgotności płótna współczesnego. Wielkość stosunku wilgotności równoważnych obu płócien w czasie adsorpcji wzrasta ze wzrostem wilg. pow., co spowodowane jest tym, że odległości między izotermami są zbliżone, a wzrasta wielkość poziomu odniesienia. W procesie desorpcji i obszarze kondensacji kapilarnej różnice wilgotności równoważnych są duże, o czym decyduje ilość, kształt i w rezultacie sposób, w jaki opróżniają się kapilary ze spadkiem wilgotności względnej powietrza. Ponieważ, jak już powiedziano, w obszarze sorpcji monomolekularnej różnice wilgotności równoważnych praktycznie nie istnieją, więc ze spadkiem wilg. wzgl. pow. wzrasta wartość stosunku wilgotności równoważnych. Rezultatem niskich wilg. równoważnych w czasie procesu desorpcji jest małe, w porównaniu z płótnem współczesnym, pole histerezy. Niewykluczone, że jest to rezultat małych naprężeń ścinających w "zmęczonym" płótnie i potwierdza przedstawioną wcześniej hipotezę Barkasa, a także zjawiska znane z praktyki konserwatorskiej i opisane w literaturze.

Płótno pochodzące z 1920 roku, również sprane i wygotowane zarówno w procesie adsorpcji, jak i desorpcji ma właściwości higroskopijne niewiele większe niż płótno kontrolne przy niskich wilg. wzgl. powietrza. W miarę wzrostu wilg. wzgl. powietrza właściwości higroskopijne zbliżają się do właściwości płótna kontrolnego. W obszarze kondensacji kapilarnej właściwości obu płócien są jednakowe.

Ze wzrostem wilg. wzgl. powietrza spada wielkość stosunków wilgotności płótna lnianego z krochmalową apreturą fabryczną do wilgotności płótna takiego samego po wypraniu i wygotowaniu, tak samo w adsorpcji, jak i desorpcji. Płótno takie jest pod względem właściwości higroskopijnych układem dwóch mających różne właściwości sorpcyjne ciał, płótna lnianego i krochmalu (być może również innych jeszcze substancji pochodzących z procesu produkcyjnego?). Wilgotność równoważna takiego płótna jest wypadkową właściwości obu ciał, a wilgotność równoważna krochmalu w procesie desorpcji jest większa, szczególnie przy niskich wilg. wzgl. pow., od wilgotności samego lnianego płótna.

Wilgotność równoważna krochmalu w temp. 25°C wynosi (wg S. Pabis [26], s. 131):

$arphi^{0\!\!/_{\! 0}}$	40	30	6 0	70	80	90
w%	10,0	11,0	12,2	14,1	15,5	17,7

Możliwe, że obecność krochmalu utrudnia kondensację w procesie adsorpcji, natomiast w czasie procesu desorpcji ten sam krochmal (spęczniały w czasie nawilżania do punktu nasycenia włókien) może utrudniać odparowanie wody z kapilar.

Wydaje się istotne i warte wyjaśnienia, skąd się wzięła tak niska granica przy kondensacji kapilarnej w adsorpcji. Proces kondensacji kapilarnej może rozpocząć się w procesie adsorpcji przy niskich wilg. wzgl. pow. i kondensacja może graniczyć z adsorpcją chemiczną. Wg Kollmanna [15] (rys. 7) średnica cząsteczki wody wynosi $(3,2 \cdot 10^{-10} \text{m})$ i można z pewnością założyć, że menisk wklęsły w kapilarze może się utworzyć tylko wtedy, gdy większa liczba cząsteczek znajdzie miejsce między ścianami kapilar. Proste geometryczne rozważania pozwalają stwierdzić, Rys. 7. Tworzenie się menisku w kapilarze submikroskopowej wg F. Kollmanna





Rys. 8. Wielkość stosunków wilgotności równoważnych izoterm leżących w polu histerezy do izotermy płótna współczesnego wypranego i wygotowanego

że niezbędne jest istnienie na każdej ścianie co najmniej trzech warstw, aby przy spotkaniu się utworzyć menisk wklęsły. Można więc stwierdzić, że minimalna średnica kapilary, w której może dojść do kondensacji kapilarnej, wynosi 17,8°A. Promieniowi kapilary wynoszącemu 8,9°A odpowiada zgodnie z równaniem Thompsona względna wilg. powietrza wynosząca 30%. Wynika stąd, że w płótnie zachodzić może jednocześnie zjawisko adsorpcji monomolekularnej, polimolekularnej i kondensacji kapilarnej. Wilgotności równoważne płócien znajdujących się w pomieszczeniach nieklimatyzowanych, nie znajdujące się na izotermach adsorpcji czy desorpcji przebiegających od stanu absolutnie suchego do wilg. nasycenia włókien, opisane zostały przez izotermy leżące wewnątrz pola histerezy. Rys. 8 przedstawia wielkości stosunków wilgotności równoważnych izoterm leżących w polu histerezy do izotermy płótna współczesnego wypranego i wygotowanego. Okazuje się, że znacznie niższe właściwości higroskopijne wynoszące 85 do 96% właściwości higroskopijnych płótna współczesnego wykazuje tylko płótno z XIX wieku. Oba pozostałe płótna zarówno z 1920 r., jak i współczesne z krochmalem mają w niskich wilg. wzgl. pow. właściwości higroskopijne wyższe niż płótno uznane za kontrolne. W obu przypadkach, w miarę wzrostu wilg. wzgl. pow. i wkraczania w obszar kondensacji kapilarnej, stosunek tych właściwości spada. Właściwości higroskopijne ciał higroskopijno-porowatych charakteryzują się bardzo niewielkimi współczynnikami zmienności i stąd stwierdzone różnice są prawdopodobnie istotne statystycznie. Różnice we właściwościach higroskopijnych płócien są niewielkie. Tym niemniej, jak wykazuje to praktyka konserwatorska, mają one istotne znaczenie dla procesów niszczenia obrazów. Przyczyną, dla której dziewiętnastowieczne płótno wykazało tak różne, w porównaniu z płótnami współczesnymi, właściwości higroskopijne mogą być odrębności wynikające z gatunku i jakości lnu, jego miejsca pochodzenia, cech nadanych mu przez obróbkę. Może to być również skutek zmian spowodowanych starzeniem, co jest zbieżne z wynikami badań opisanych przez J. Leene [19]. Duże znaczenie miał zapewne fakt, że płótno przed badaniem zostało wyprane. Usunięto z niego nie tylko zgromadzony od XIX w. brud i stary klej dublażowy, ale także higroskopijne produkty starzenia celulozy. Aby prześledzić wpływ tych zanieczyszczeń, do następnego cyklu dodatkowo właczono próbkę dziewiętnastowiecznego płótna bez jego współczesnego czyszczenia.

Bibliografia

- 1. Alince B., Zur Frage der Dichte an Cellulose sorbierten Wassers, Svensk Papperstidning 65/1962, nr 6, s. 216-261.
- 2. Bachman K. W., The Damage to the High Altar in Ingolstadt Cathedral, its Caused and How it Repaired, Preliminary Report, IIC Committe for Cons, Wien 1980, s. 85–486.

- 3. Barkas W. W., Swelling Stresses in Gels, Dept. Sci. Ind. Res. For. Prod. Res. Spec. Rep. nr 6, London 1945, s. 41.
- 4. Berger G. A., Russel W. H., Investigation into the Reactions of Plastic Materials to Environmental Changes, Stud. in Con. 31/1986, s. 49-64.
- 5. Berger G. A., Untersuchungen zum Einfluß der Umwelt auf die Erhaltung von Leinwandgemälden, Maltechnik 3/1989, s. 191-203.
- 6. Dubinin M. M., Fiziko-chemiczeskije osnowy sorbcjonnoj tiechniki, ONTI, 1935.
- 7. Filonienko G. K., Lebiediew P. D., Urządzenia suszarnicze, PWT, Warszawa 1956.
- 8. Fukada E., The dynamic Young's modulus and the piezoelectric constant of old timbers, J. Appl. Phys. Jap. 26(1957) nr 1, s. 25-128.
- 9. Grandjean E., Ergonomia mieszkania, Arkady, Warszawa 1978.
- Greubel D., Drewes H., Ermittlung der Sorptionsisothermen von Holzwerkstoffen bei verschiedenen Temperaturen mit einem neuen Meßverfahren, Holz als Roh- und Werkstoff, 45(1987)7, s. 289-295.
- 11. Jędrzejewska H., Zagadnienia techniczne w muzealnictwie, Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków, Warszawa 1972.
- 12. Johansson C. H., Persson G., Fuktabsorptionskurvor för byggnadsmaterial, Byggmästar nr 17, 1946.
- Kohara J., H. Okamoto, Studies of Japanese old Timbers, Sci. Rep. Saikyo Univ. Kyoto (1955), nr 7, s. 9-20.
- 14. Kohara J., H. Okamoto, Studies of Japanese old Timbers, XX Chemical analysis of unearthed woodm J. Jap. Wood. Res. Soc. 2(1956), nr 5, s. 195-200.
- 15. Kollmann F., Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe, Bd 1. Springer--Verlag, München 1951.
- 16. Kröll K., Kast W., Trocknungstechnik Band III, Springer-Verlag 1989.
- 17. Kröll K., Trockner und Trocknungsverfahren, Springer 1959.
- 18. Landolt-Börnstein, Physikalisch/chemische Tabellen. 6 Auf. Springer Verlag 150.
- 19. Leene J., Artificial ageing of yarns in presens as well as in absence of light and under different atmospheric conditions, ICOM Conference — 1975 — Venice 13—18 October.
- 20. Log W., Chemiefaserstoffe. Aufbau, Eigenschaften, Verwendung, Berlin 1978.
- 21. Manegold E., Kapillarsysteme Strassenbau Chemie und Technik, Verlag Haidelberg 1955.
- 22. Matejak M., Popowska E., Wood humidity in the museum rooms, Annuals of Warsaw Agricultural Univ. SGGW-AR nr 33, 1986, s. 37-41.
- Matejak M., Tomusiak A., Analysis of Stress and Deformations of Board Paintings Annals of Warsaw, Agricultural Univ. SGGW—AR, No 38/1988, s. 47—59.
- 24. Matejak M., Primäre Sorptionsisotherme von Holz., Holzforschung und Holzverwertung, nr 1, Wien 1983, s. 1-6.
- Matejak M., Untersuchung einiger physikalischer Eigenschaften von steinkohlenteeröl- und kumolteerölimprägnierten Holz. Holztechnologie, Lipsk 30(1989)5, s. 234–236.
- 26. Pabis St., Teoria konwekcyjnego suszenia produktów rolniczych w PWRiL, Warszawa 1982.
- 27. Rath H., Lehrbuch der Textilchemie, einschliesslich der textilchemischen Technologie, 3 Auflage, Berlin Springer Verlag 1972.
- Rouba B., Badanie osłon odwroci obrazów malowanych na płótnie, Ochr. Zab. 2/1990, s. 66-78.
- 29. Rouba B., Plótna jako podobrazie malarskie, Ochr. Zab. 3-4/1985, s. 222-244.

- Schwab und Dickel, Klimabedingungen für Orgeln, Der Kirchenmusiker 38/1987, s. 3-10.
- 32. Stamm A. J., Calculations of the void volume in wood, Industr. Engng. Chem., 30/1938 nr 11, s. 1280-1281.
- 33. Strumillo Cz., Podstawy teorii i techniki suszenia, wyd. 2, Wyd. Nauk. Tech., Warszawa 1983.
- 34. Tsoumis G., Untersuchungen über die Schwankungen des Feuchtigkeitsgehaltes von lufttrockenem Holz, Holz als Roh- und Werkstoff 18(1960)11, s. 415-422.
- Wilczek-Zielińska T., Matejak M., Analiza odkształceń liniowych obrazów tablicowych, II konferencja naukowa, Wydz. Technologii Drewna SGGW—AR, Warszawa 21—22 lutego 1986.
- 36. Zsigmondy R. Z., Anorg. allg. Chem., Bd 71(1911), s. 356.

TABELA 1A

Wartości wilgotności równoważnych płócien w zależności od wilgotności względnej powietrza w temperaturze 20°C

φ	20	35	44	58	76	86
A	3,2	4,0	4,4	6,5	9,1	12,6
B	3,6	4,5	5,2	7,7	10,1	13,0
C	3,4	4,4	5,0	7,2	9,8	12,3
D	3,4	4,5	4,9	7,6	10,1	12,9

Proces adsorpcji

TABELA 2A

Wartości stałych równań typu Wr = A exp (B φ) i ich współczynniki korelacji r w zakresie wilgotności względnej powietrza 35-86% i temp. 20°C. Proces desopcji

		$Wr = A \exp B\phi$	
	Α	B	r
A	1,7278	0,0126	0,9940
В	2,1713	0,0207	0,9955
С	2,1215	0,0203	0,9975
D	2,0839	0,02113	0,9927

TABELA 3A

Wartości stałych równań typu A exp (B φ)

w stosunku wilgotności równoważnej płótna współczesnego do płótna kontrolnego

w zakresie wilgotności względnej powietrza 35-86% i temp. 20°C.

	A	В
$\frac{W_A}{W_D} =$	0,8245	0,00147
$\frac{W_{B}}{W_{D}} =$	1,2395	0,00043
$\frac{W_{c}}{W_{D}} =$	1,2218	0,00083

TABELA 4A

LINIOWE

Wartości stałych równań liniowych typu F + G φ i ich współczynników korelacji r, wartości stosunków wilgotności równoważnych płótna współczesnego do kontrolnego w zakresie wilgotności względnej powietrza 35–86% w temp. 20°C.

Proces adsorpcji

	F	G	r
$\frac{W_{A}}{W_{D}}$	0,8239	0,00133	0,6046
$\frac{W_{B}}{W_{D}}$	1,039	0,0004	0,3290
$\frac{W_{c}}{W_{D}}$	1,014	0,0007	0,5235

TABELA 1B

Wartości wilgotności równoważnych płócien w zależności od wilgotności względnej powietrza w temperaturze 20°C. Proces desorpcji

86 35 0% φ 76 58 44 20 Α 14,6 12.0 9,0 7,9 0 5,6 4,4 B 17,8 11,2 7,0 15.5 9,6 5,0 0 С 19,1 16,2 11,6 9,8 7,0 5,0 0 D 17,8 15,0 10,9 9,3 6,3 4,8 0

۵

TABELA 2B

		$Wr = A \exp B\varphi$)
	Α	В	r
A	3,3362	0,0172	0,9828
В	4,1067	0,0173	0,9878
С	3,9536	0,0185	0,9883
D	3,6185	0,0188	0,9810

TABELA 3B

Proces adsorpcji

Wartości stałych równań typ A exp (B φ) stosunku wilgotności równoważnej płótna współczesnego do płótna kontrolnego w zakresie wilgotności względnej powietrza 35-86% i temp. 20°C.

Proces desorpcji

	А	В
$\frac{W_{A}}{W_{D}} =$	0,9291	0,0016
$\frac{W_B}{W_D} =$	1,1349	0,0015
$\frac{W_{c}}{W_{p}} =$	1,0926	0,0003

TABELA 4B

Wartości stałych F i G oraz współczynniki korelacji równania liniowego $W/W_k = F + G\varphi$ stosunku wilgotności równoważnych w procesie desorpcji do wilgotności równoważnych płótna kontrolnego w zakresie $\varphi = 35-86\%$, i temp. 20°C.

	F	G	r
$\frac{W_{A}}{W_{D}}$	0,8482	0,00044	0,5230
$\frac{W_{B}}{W_{D}}$	1,0498	0,00043	0,6872
$\frac{W_{c}}{W_{p}}$	1,0090	0,00081	0,9074

TABELA 1C

φ	35	44	58	26	86
A	5,6	6,8	7,8	9,8	12,6
В	7,4	8,2	9,2	10,8	13,0
C	7,0	8,2	9,2	10,8	12,2
D	6,4	7,6	8,8	11,0	12,9

Wartości izotermy leżącej w polu histerezy między wilgotnością względną powietrza 35-86% w temperaturze 20°C

TABELA 2C

Wartości stałych równań typu Wr = A exp (B φ) i ich współczynników korelacji r w zakresie wilgotności względnej powietrza 35–86% i temp. 20°C dla izoterm leżących w polu histerezy

	$\mathbf{W}\mathbf{r} = \mathbf{A} \exp \mathbf{B}\boldsymbol{\varphi}$		
	A	В	r
Α	Wr = 3,439	0,01439	0,9894
В	Wr = 5,1173	0,0104	0,9904
С	Wr = 5,0441	0,0102	0,9934
D	Wr = 4,1292	0,0131	0,9969

TABELA 3C

Wartości stałych równań typu A exp (B φ) stosunku wilgotności równoważnej płótna współczesnego do płótna kontrolnego dla izotermy leżącej w polu histerezy w zakresie wilgotności względnej powietrza 35–86% i temp. 20°C.

	А	В
$\frac{W_A}{W_D} =$	0,8245	0,00129
$\frac{W_B}{W_D} =$	1,2395	0,0022
$\frac{W_{c}}{W_{D}} =$	1,2218	0,0029