

Biały, Iwona / Roznerska, Maria

Badanie możliwości zastosowania metylocelulozy jako spoiwa farb do punktowania malowideł ściennych

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 12 (164), 45-70

1987

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

Iwona Biały, Maria Roznerska

BADANIE MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA METYLOCELULOZY JAKO SPOIWA FARB DO PUNKTOWANIA MALOWIDEŁ ŚCIENNYCH

Zarys treści: Praca poświęcona jest badaniom nad możliwością stosowania do punktowania i rekonstrukcji malowideł ściennych spoiw metylocelulozowych. Na podstawie badań do tego celu wytypowano trzy gatunki: BDH — METHYLCELLULOSE, IEL — METHYLCELLULOSE produkcji angielskiej oraz sól sodową karboksymetylocelulozy pod nazwą TYLOSE 300 — produkcji RFN.

WSTĘP

Konieczność zwiększenia liczby i jakości spoiw używanych w konserwacji i restauracji zwróciła uwagę na możliwość stosowania spoiw metylocelulozowych do farb do punktowania malowideł ściennych.

Problem wyboru spoiwa do tego celu należy rozpatrywać z kilku punktów widzenia, z których do najważniejszych należy: trwałość optyczna, odporność na czynniki atmosferyczne, na atak mikrobiologiczny, a także łatwa obróbka w łączeniu go z pigmentami i barwnikami oraz swoboda w praktycznym stosowaniu przy punktowaniu malowideł ściennych.

Praca niniejsza poświęcona jest sprawdzeniu możliwości zastosowania spoiw metylocelulozowych do punktowania malowideł ściennych. Zadaniem części doświadczalnej jest określenie cech fizyko-chemicznych spoiwa oraz jego właściwości jako spoiwa farb. Dla porównania cechy te zestawiono z właściwościami niektórych spoiw dotychczas do tego celu stosowanych.

WŁASNOŚCI METYLOCELULOZY ORAZ JEJ ZASTOSOWANIE W PRACACH KONSERWATORSKICH

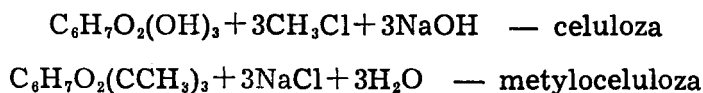
OTRZYMYWANIE METYLOCELULOZY I WPŁYW PROCESU PRODUKCJI NA JEJ WŁAŚCIWOŚCI

Pod względem chemicznym metyloceluloza jest eterem metylowym celulozy. Po raz pierwszy otrzymał ją Suida w 1905 r.¹ Po 1912 r. zgłoszo-

¹ A. Siemiaszko, S. Porejko, *Kleje naturalne i syntetyczne*, Warszawa 1961, s. 227.

no dalsze patenty na eter celulozy² w Austrii i Francji, co znacznie opóźniło jej pojawienie się na rynku.

Metylocelulozę otrzymuje się przez działanie chlorku metylu na alkaliceleulozę³. Reakcja chemiczna, w której powstaje metyloceluloza, jest następująca:



Jako czynnik metylujący może być również stosowany siarczan metylu lub dwuazotometan. Alkaliceleulozę uzyskuje się przez działanie 50-procentowego ługu sodowego na miazgę drzewną. Wprowadzenie chlorku metylu do alkaliceleulozy przeprowadza się stopniowo i redukcję prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem w temperaturze 70°C. Gotową tylozę płucze się gorącą wodą.

Przebieg procesu produkcji ma wpływ na własności metylocelulozy i jej zdolność rozpuszczania się w wodzie i lepkość. Stopień metylowania celulozy reguluje dobór ciśnienia czynnika metylującego, wybór odpowiedniej temperatury i czas jego trwania oraz wzajemnego stosunku reagentów.⁴ W metylocelulozie eteryfikowane są 1,3—2,5 grupy wodorotlenowe na 3 grupy teoretycznie dostępne. Metyloceluloza staje się rozpuszczalna w wodzie po przekroczeniu stopnia podstawienia 1,8. Powyżej 2,5 grup metyloksylowych na jedno ugrupowanie glikozy metyloceluloza traci rozpuszczalność w H₂O⁵.

W produktach handlowych metyloceluloza często sporządzana jest z hydroksymetylocelulozy⁶. Drugą pochodną celulozy rozpuszczalną w wo-

² S. Porejko, J. Fejgin, L. Zakrzewski, *Chemia związków wielko-cząsteczkowych*, Warszawa 1972, s. 492.

³ *Encyklopedia techniki. Materiałoznawstwo*, Warszawa 1969, s. 374.

⁴ S. Porejko, J. Fejgin, L. Zakrzewski, *op. cit.*, s. 492.

⁵ *Słownik towaroznawczy*, t. 8, Warszawa 1959, s. 1378. Dane z lit. nie są zgodne co do wartości liczbowej stopnia podstawienia grup metoksylowych, powyżej którego metyloceluloza staje się rozpuszczalna w wodzie. Np. A. Siemiaszko, S. Porejko, *op. cit.*, s. 227: „... gdy rodnik celulozy zawiera ok. 2,5 grup metoksylowych, produkt staje się rozpuszczalny w wodzie...”; A. W. Blom, *Organiczne powłoki ochronne. Teoria i praktyka*, Warszawa 1954, s. 49: „... różne gatunki metylocelulozy zawierają 1,2—2,0 grup metoksylowych...”; Golding, *Chimijska i technologia polimernych materialov*, t. 3, Moskwa 1963, s. 196: „...metyloceluloza używana do celów praktycznych ma 1,2—2,4 grup metoksylowych na jedno ugrupowanie glikozy...”; S. Porejko, J. Fejgin, L. Zakrzewski, *op. cit.*, s. 374.

⁶ *Encyklopedia techniki...*, s. 374. M. Zappala, *Some Aspects of the Chemical Research in the Instituto di Patologia del Libro*, [w:] *Conservation of Paintings and the Graphic Arts*, Lizbona 1972, s. 998; M. Zappala, L. Sautucii, *Resistenza e stabilita del Libro*, Roma 1969, s. 98.

dzie jest sól sodowa karboksymetylocelulozy⁷. Metyloceluloza występuje w handlu w postaci proszku, brykietów, granulek, roztworów wodnych, past⁸. Handlowe odmiany metylocelulozy różnią się rozpuszczalnością i lepkością roztworów. Literatura podaje następujące nazwy handlowe metyloceluloz używanych do zabiegów konserwatorskich: CELACOLN CELLAFAS GLUTOFIX⁹, TYLOSE MH 4000K, TYLOSE 1500K¹⁰, METHYLCELLULOSE¹¹, CELLOFAS B1500¹², GLUTOFIX 600¹³, GLUTOLIN¹⁴, TYLOZAS, SL, Q, GLUTOLIN SL-100¹⁵.

PRZEGLĄD WŁAŚCIWOŚCI FIZYKO-CHEMICZNYCH METYLOCELULOZY

Metyloceluloza¹⁶ jest to eter metylowy celulozy o wzorze sumarycznym $(C_6H_7O_2(OH)_2OCH_3)_n$ ¹⁷. Metyloceluloza występuje w handlu w postaci stałej lub ciekłej. Metyloceluloza nie ma smaku i zapachu, nie ma właściwości toksycznych. Rozpuszczalność metylocelulozy zależy od stopnia podstawienia grup metoksyłowych na 1 ugrupowanie glikozy. W obrocie towarowym największe znaczenie ma metyloceluloza rozpuszczalna w wodzie. Tworzy ona w zakresie pH 3—12 wodne roztwory koloidalne odporne na działanie światła, bezbarwne, bezwonne, nietoksyczne¹⁸. Metyloceluloza jest koloidem odwracalnym, jej błony są ponownie rozpuszczalne w wodzie. Niezwykłą właściwością metylocelulozy jest jej rozpuszczanie się w zimnej wodzie przy jednoczesnym nierozpuszczaniu w gorącej wodzie. Podczas ogrzewania wodnych roztworów w temperaturze 40—70°C następuje gwałtowne wytrącanie się odwracalnego żelu. Ta charakterystyczna temperatura koagulacji jest zależna od stężenia roztworu i ciężaru cząsteczkowego metylocelulozy¹⁹.

⁷ J. Proteksta, *Pochodne celulozy*, Przegląd Papierniczy 1954, nr 3, s. 117—118.

⁸ *Encyklopedia techniki...*, s. 374. A. Kozłowski, *Kleje syntetyczne*, Warszawa 1950, s. 97.

⁹ J. Lehmann, *Zastosowanie żywic sztucznych w konserwacji zabytków muzealnych*, Poznań 1973, s. 93.

¹⁰ O. W. Subira, *Pour la Sauvegarde nos papiers*, [w:] *Conservation...*, s. 965—970.

¹¹ M. Bohusz, *Porównanie przydatności klejów syntetycznych i naturalnych stosowanych w konserwacji papieru*, pr. mag., Toruń 1974, s. 10.

¹² *Prospekt Conservation Department of Victoria and Albert Museum, Some commercial products used in our laboratories*, 1973.

¹³ M. Zappala, op. cit., s. 98.

¹⁴ M. Bohusz, op. cit., s. 23.

¹⁵ L. Nowak, *Surowce i produkty lakiernicze*, Warszawa 1950, s. 137.

¹⁶ *Słownik towaroznawczy...*, t. 9, s. 1378: „... metyloceluloza (Tyloza M.); nazwy obcojęzyczne: *Mietilcellulose* (ros.), *Methyl cellulose* (fran.), *Cellulose de metilo* (hiszp.), *Metylzellulose* (niem.), *Cellulose di metile* (wł.).”

¹⁷ *Kalendarz chemiczny*, t. 1, cz. 2, Warszawa 1955, s. 295.

¹⁸ *Encyklopedia techniki...*, s. 374.

¹⁹ A. Siemiaszko, S. Porejko, op. cit., s. 227; A. V. Blom, op. cit., s. 49; S. Porejko, J. Fejgin, L. Zakrzewski, op. cit., s. 493.

Roztwory metylocelulozy charakteryzują się stałością właściwości, obojętnym odczynem²⁰, dużą lepkością²¹, znaczną zdolnością adhezji²². Roztwory te wykazują tendencję do koagulacji pod wpływem soli mineralnych²³, jednakże nieznaczne zmiany odczynu roztworu nie powodują wytrącania metylocelulozy²⁴. Metyloceluloza nie podlega gniciu, nie jest pożywką dla pleśni i mikroorganizmów²⁵.

Zastosowanie: metyloceluloza może zastąpić naturalne gumy rozpuszczalne w wodzie, jak gumę arabską i częściowo rozpuszczającą się w wodzie gumę czereśniową. Z tego względu znajduje zastosowanie w przemyśle kosmetycznym i spożywczym. Metyloceluloza jest popularnie znana jako klej malarski do tapet, a jej wybrane gatunki z powodzeniem służą jako kleje w konserwacji papieru²⁶. Ponadto metyloceluloza ze względu na właściwości koloidalne używana jest jako zagęszczacz past, emulsji farmaceutycznych²⁷ lub artystycznych. Ze względu na elastyczność i dobrą adhezję używana jest jako dodatek do kitów a także jako materiał do zabezpieczania i utrwalania malowideł ściennych²⁸. Metyloceluloza dzięki rozpuszczalności w wodzie ma doskonałe właściwości jako spoiwo farb dobrze przylegających do podłoża porowatego²⁹. Roztwory metylocelulozy są neutralne. Mogą stanowić bezpośrednie spoiwo farb służących do malarstwa ściennego oraz mogą służyć za podstawę temper³⁰. Roztwory metylocelulozy mają interesującą właściwość ważną dla modyfikowania ich jako spoiwa w malarstwie artystycznym. Jest to zdolność roztworów metylocelulozy do emulgowania z olejami i innymi dodatkami. Metyloceluloza w emulsjach jest doskonałym koloidem ochronnym. Mechanizm aktywności powierzchniowej metyloceluloza zawdzięcza obecności grup hydrofilowych (grupa eterowa — O — i grupa hydroksylowa), które są zdolne zrównoważyć silne hydrofobowe działanie łańcucha węglowodorowego³¹. Właściwość ta pozwala zmodyfikować cechy spoiwa

²⁰ A. Kozłowski, op. cit., s. 97.

²¹ M. Bohusz, op. cit., s. 23.

²² A. Kozłowski, op. cit., s. 97. A. V. Blom, op. cit., s. 50.

²³ A. Siemiaszko, S. Porejko, op. cit., s. 227.

²⁴ *Słownik towaroznawczy...*, t. 8, s. 1378: „... silnie alkaliczne roztwory wykazują większą lepkość niż obojętne [...] Kwas taninowy wyłącza celulozę z jej roztworów...”.

²⁵ A. Kozłowski, op. cit., s. 98; A. V. Blom, op. cit., s. 50; J. Gilewicz, *Emulsje*, Warszawa 1957, s. 113; L. Nowak, op. cit., s. 137; K. Dąbrowski, *Z doświadczeń w technice i metodach konserwacji malarstwa ściennego w PKZ*, Bibl. Muz i Ochr. Zab., t. XI, seria B, s. 188.

²⁶ M. Bohusz, op. cit., s. 23; M. Zappala, L. Sautucci, op. cit., s. 99; M. Zappala, op. cit., s. 998.

²⁷ J. Gilewicz, op. cit., s. 113.

²⁸ K. Dąbrowski, op. cit., s. 189.

²⁹ J. Bruzda, op. cit., s. 44; S. Slansky, op. cit., s. 229; A. V. Blom, op. cit., s. 49; L. Nowak, op. cit., s. 137.

³⁰ S. Slansky, op. cit., s. 229.

³¹ J. Gilewicz, op. cit., s. 114.

metylocelulozowego w zależności od konkretnych wymagań przy rekonstrukcji warstwy malarskiej. Ma to dodatkowe znaczenie w przypadku narażenia malowideł ściennych na rozmycie wodą. Rozpuszczalność błony metylocelulozy można modyfikować dodatkiem olejnym lub polioctanowym, mając gwarancję elastyczności spoiwa³². Ten ostatni wariant służy za podstawę farbom fabrycznym o składzie POW, PAW, metylocelulozy firmy Borden Company Chemical Division³³.

ZASTOSOWANIE METYLOCELULOZY W PRACACH KONSERWATORSKICH

Późne odkrycie eterów celulozy sprawiło, że znalazły się one na rynku konserwatorskim po II wojnie światowej, tj. z przeszło 100-letnim opóźnieniem w stosunku do innych pochodnych celulozy³⁴. Metyloceluloza używana jest do czasowych zabezpieczeń malowideł ściennych na bibułę japońską³⁵. Służy też do utrwalania powierzchni malowideł lub fasad budynków³⁶. Profesor K. Dąbrowski wymienia metylocelulozę w szeregu materiałów, których przydatność do utrwalania poddał szczegółowej analizie³⁷. Metyloceluloza stosowana jest do kitów w konserwacji malarstwa sztalugowego jako dodatek uelastyczniający i zwiększający adhezję. W literaturze konserwatorskiej dostępnej na naszym terenie nie ma wzmianek na temat zastosowania metylocelulozy jako spoiwa farb, pomimo że informacje na temat jej przydatności do temper i ściennego malarstwa dekoracyjnego podają m.in. Slansky i Doerner³⁸. Przykładem zastosowania metylocelulozy jako spoiwa farb jest rekonstrukcja malowideł w Auli Leopoldina we Wrocławiu³⁹, wykonana przez artystę malarza A. Michalaka w latach 40-tych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

MATERIAŁY I METODY BADAŃ

UŻYTE MATERIAŁY I SPORZĄDZANIE ROZTWORÓW SPOIW

Wybór gatunków metylocelulozy poddanych badaniom w części doświadczalnej ograniczony był do tych materiałów, które są dostępne dla konserwatora w Polsce. Do badań użyto 6 handlowych odmian metyloce-

³² M. Doerner, op. cit., s. 190.

³³ J. Bruzda, op. cit., s. 44.

³⁴ J. Lehmann, *Zywiec organiczne w konserwacji zabytków kamiennych*, Bibl. Muz. i Ochr. Zab., t. XXV, seria B, Warszawa 1969, s. 68.

³⁵ Spis dokumentacji zabytków ruchomych, cz. I, seria B, t. XXXIX, poz. 473.

³⁶ Ibid., poz. 593, 594, 1373.

³⁷ K. Dąbrowski, op. cit., s. 192.

³⁸ B. Slansky, op. cit., s. 228.

³⁹ Obecnie aula uniwersytecka w dawnym Kolegium Jezuickim, Wrocław, Plac Uniwersytecki 1.

lulozy ⁴⁰ i 3 rodzajów soli sodowej karboksymetylocelulozy ⁴¹ o nazwach: METYLOCELULOZA GLUTOFIX, GLUTOLIN 77, GLUTOLIN 77 — KLEISTER, IEL METHYLCELLULOSE PURE, BDH METHYLCELLULOSE, TYLOSE 300, TYLOSE 600, TYLOSE 6000.

Tabela 1 podaje szczegółowe dane na temat producentów, składu, postaci, rozpuszczalności i barwy roztworu. Jako rozpuszczalnika użyto do badań wody destylowanej (dla uniknięcia zmiany pH roztworów). Na podstawie zaleceń literatury i praktyki przygotowano roztwory metylocelulozy z zimnej wody ⁴², po uprzednim namoczeniu jej. Przy wyborze stężenia roztworów metylocelulozy wykluczono roztwory stężeń powyżej 20% ze względu na ich żelowaty charakter i wysoką lepkość. Zbyt lepki roztwór był trudny do równomiernego rozprowadzenia i zmieniał fakturę malowidła. Natomiast nadmiernie rozcieńczony powodował w konsekwencji pudrowanie się malowidła. Na podstawie prób malarskich i wymienionych kryteriów wybrano dla roztworów metylocelulozy stężenie 10% i stosowano je konsekwentnie do wszystkich badań. Dla określenia parametrów fizyko-chemicznych i cech roztworów metylocelulozy jako spoiwa farb do malarstwa ściennego użyto dla porównania następujących spoiw: PAW ⁴³, dyspersji POW ⁴⁴, roztworu żelatyny, roztworu gumy arabskiej, temperry: jajowej, klejowej, gumowej oraz mleka wapiennego. Wymienione spoiwa są charakteryzowane przy omówieniu metod badań. Do badań użyto jako podłoża: szkła matowanego, szkiełek przedmiotowych — płytek ceramicznych, tynku wraz z pobiałą wapienną.

METODY BADAŃ ROZTWORÓW I POWŁOK METYLOCELULOZY

A. Określenie stopnia przezroczystości i charakteru powierzchni powłok

Badanie przeprowadzono za pomocą densytometru ERI-10. Do badania stosowano 1-procentowe roztwory metylocelulozy porównując je z 5-procentowym roztworem PAW, 7-procentowym rozcieńczeniem dyspersji

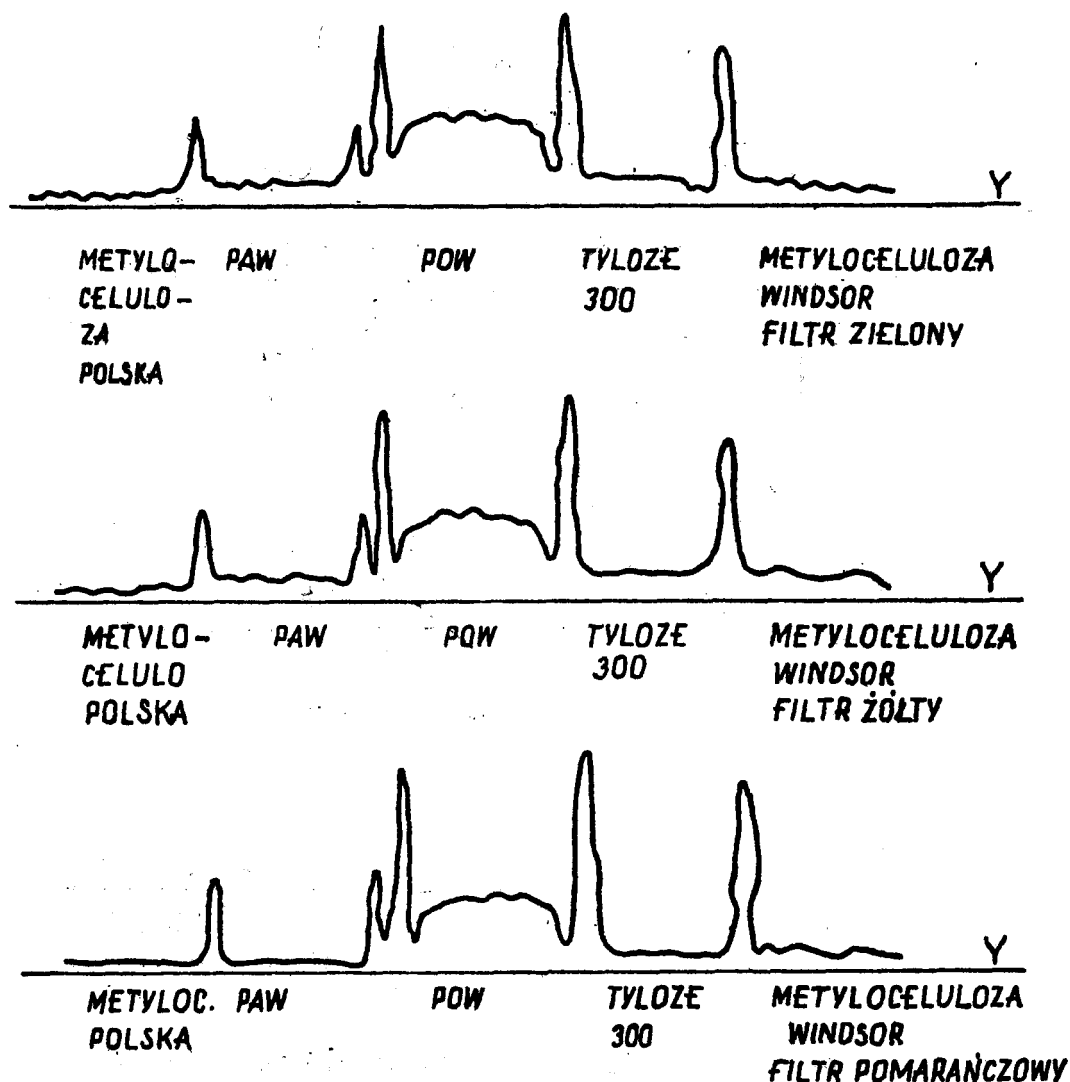
⁴⁰ Gatunki metyloceluloz sprowadzone przez PPH Polskie Odczynniki Chemiczne w Gliwicach oraz w drodze zamówień bezpośrednich u producenta.

⁴¹ Do badań użyto również trzech rodzajów soli sodowej karboksymetylocelulozy pod nazwą Tylose 300, Tylose 600, Tylose 6000. Pomyłkowo jest ona podawana przez praktyków a także w lit. jako gatunek metylocelulozy, ze względu na powszechne przyjęcie równoznaczności nazw „tylose” i „metyloceluloza”, np. L. Nowak, op. cit., s. 137. W dalszym ciągu używa się w pracy sformułowania „spoiwo metylocelulozowe”, dla skrócenia opisu, mając jednak każdorazowo na względzie właściwy skład Tylose 300, 600 i 6000.

⁴² Część teoretyczna, rozdz. IV, p. 2.

⁴³ Użyto skrótu PAW dla oznaczenia polialkoholu winylu.

⁴⁴ Użyto skrótu POW dla oznaczenia polioctanu winylu. Tymi skrótami posłużono się w dalszym ciągu pracy.



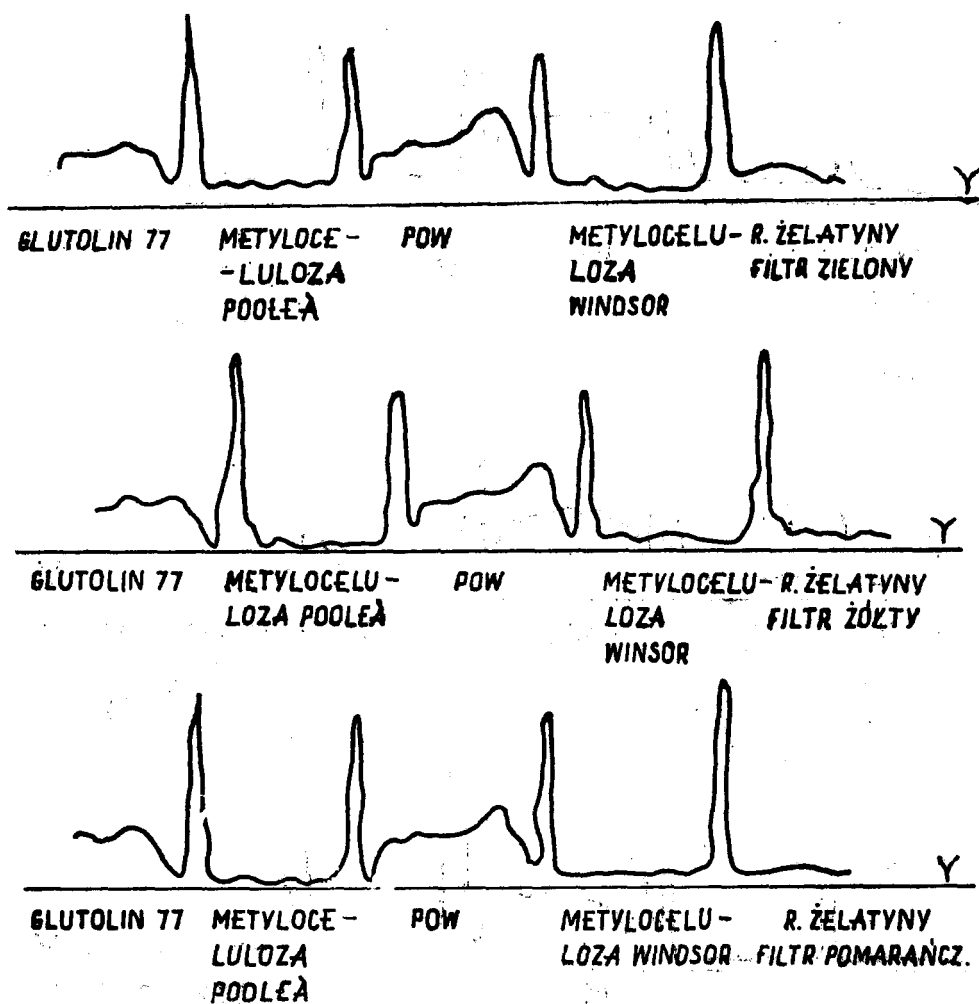
Wykres 1

Badanie stopnia przezroczystości powłok spoiw za pomocą densytometru ERI-10
(w świetle przechodzącym)

Im mniejsza jest odległość prostej odniesienia Y od poziomych linii wykresów, tym większa jest absorpcja promieniowania (w określonej długości fali) przez badane powłoki spoiw

wodnej POW, 4-procentowym roztworem żelatyny⁴⁵. Dla uzyskania jednakowej grubości powłok наносono na płytkę jednakowe ilości spoiwa odmierzane biuretą. Nieznacznie nierównomierna grubość powłok na całej powierzchni płytki szklanej jest wynikiem różnej lepkości spoiw i impli-

⁴⁵ W badaniach użyto materiałów w różnych stężeniach: 1-procentowe roztwory spoiw metylocelulozowych, 5-procentowe roztwory PAW, 7-procentowe roze. dysp. wodnej POW. Daje to możliwość porównania ich cech jako spoiw do punktowania (w charakterystycznych dla nich stężeniach) — nie stanowi natomiast bezwzględnego porównania właściwości materiałów.



Wykres 2

Badanie stopnia przezroczystości powłok spoiw za pomocą densytometru Ekt-10
(w świetle przechodzącym)
Objaśnienie jak w wykresie I

kuje odchylenia krzywej na wykresach, charakteryzujących poszczególne powłoki (wykresy 1—2).

Dla zwiększenia możliwości interpretacji spektrofotometrycznych wybrano badania w świetle przechodzącym uwzględniając 3 długości światła, którymi dysponuje aparat w zakresie 510 nm (filtr zielony), 550 nm (filtr żółty), 600 nm (filtr pomarańczowy).

B. Badanie pH roztworów

Badanie przeprowadzono za pomocą pehametru N-512. Pomiarzy wykonano w temperaturze pokojowej 21°C. Badaniom poddano 1-procentowe roztwory metylocelulozy, 5-procentowy roztwór PAW, 7-procentowe roz-

Tabela 1

Charakterystyka badanych eterów celulozy

Lp.	Spolwo metylocelulozowe	Skład	Producent	Postać surowca, barwa, wygląd	Rozpuszcz. w wodzie	Wygląd 1-procentowego roztworu wodnego
1	METYLOCCELULOZA POLSKA	metyloceluloza	Zakł. Chemiczne „Oświecim”	brykietki białe, skręcone, watawate	dobra	przezroczysty, lekko zmętniałe Z
2	GLUTOFIX	metyloceluloza	Kalle AG Wiesbaden, Bieberich RFN	białozółty proszek, drobna granulacja	b. dobra	przezroczysty, lekko zmętniałe Z
3	GLUTOLIN 77	metyloceluloza	Kalle AG Wiesbaden, Bieberich RFN	biały proszek, drobna granulacja	dobra	mlecznobiały Z
4	IEL METHYLCELLULOSE PURE	metyloceluloza	International Enzymes Limited IE WINDSOR Berkshire, England	śnieżnobiały proszek, b. drobna granulacja	b. dobra	przezroczysty
5	BDH METHYLCELLULOSE	metyloceluloza	BHD, Chemicals LTD POOLE, England	śnieżnobiały proszek b. drobna granulacja	b. dobra	przezroczysty
6	TYLOSE 300	sól sodowa karboksymetylocelulozy	Farbenwerke Hoechst Frankfurt, RFN	biały proszek, b. drobna granulacja	b. dobra	przezroczysty
7	TYLOSE 600	sól sodowa karboksymetylocelulozy	Farbenwerke Hoechst Frankfurt, RFN	kremowobiały proszek o drobnych gran.	b. dobra	przezroczysty
8	TYLOSE 6000	sól sodowa karboksymetylocelulozy	Farbenwerke Hoechst Frankfurt, RFN	białozółty proszek o drob. granul. „kryształ.”	dobra	przezroczysty lekko zmętn.
9	GLUTOLIN 77	kłajster metylocelulozowy	Kalle AG Wiesbaden, Bieberich RFN	biały proszek, b. drobno granul.	dobra	mlecznobiały

Z — oznacza przejście roztworu w lekko żelujący koloid przy podwyższeniu stężenia do 2%.

cieńczenie dyspersji wodnej POW i 4-procentowy roztwór żelatyny. Jako rozpuszczalnika użyto każdorazowo wody destylowanej. Wyniki podaje tab. 2.

C. Badanie lepkości roztworów

Badanie przeprowadzono przy użyciu lepkościomierza Hoepplera. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej 21°C. Posłużono się piknometrycznym pomiarem gęstości roztworów. Wyniki podaje tab. 2.

D. Obserwacje czasu schnięcia powłok

Na szkiełka przedmiotowe naniesiono za pomocą biurety jednakowe ilości roztworów spoiw (0,2 ml). Schnięcie badano metodą odliwu. Czas schnięcia określono w normalnych środowiskowych temperaturach 24°C, względna wilgotność RH=56% określonych za pomocą termohydrografu. Wyniki podaje tab. 2.

E. Badania higroskopijności powłok

Na szkiełka przedmiotowe uprzednio oczyszczone chromianką ($H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$) i doprowadzone do stałej wagi w suszarce, naniesiono biuretą jednakowe ilości 0,1 ml badanych roztworów spoiw. Próbkę przygotowano w 3 powtórzeniach dla każdego rodzaju spoiwa. Po wyschnięciu błon próbki zważono i umieszczono nad powierzchnią wody w ekcykatorze na 3 dni. Warunki w ekcykatorze zapewniły utrzymanie 100% wilgotności. Próbkę zważono po 24, 48, 72 godzinach. Higroskopijność obliczono na podstawie przyrostu wagi po każdym etapie badania. Wyniki podaje tab. 2.

F. Badanie odporności powłok na starzenie

Badanie przeprowadzono przy ekspozycji promieniowania ultrafioletowego, działania zmiennej wilgotności i temperatury w komorze klimatyzacyjnej FEUTRON-3001. Roztwory spoiw naniesiono na szkiełka matowane w formacie 10×5 cm równolegle w dwóch pasach: samo spoiwo oraz spoiwo z pigmentem — białą cynkową ZnO. Część powierzchni szkiełek przysłonięto czarnym papierem dla kontroli ewentualnych zmian. Tak przygotowane próbki poddano starzeniu przez okres 384 godzin (16 dob) przy następujących czynnikach niszczących: ciągła ekspozycja promieniowania ultrafioletowego, zmienny cykl temperatury i wilgotności (20°C, 90% RH; 50°C, 20% RH). Elektroniczna regulacja komory zmieniała cykl

wahań klimatycznych co 12 godzin. Po wyjęciu z komory klimatyzacyjnej powłoki spoiw sprawdzono na zmianę koloru i charakteru powierzchni, usuwalność, adhezję i odporność mechaniczną. Wyniki podaje tab. 3.

G. Badanie odporności powłok na atak mikrobiologiczny

Na szkiełka przedmiotowe naniesiono pędzlem cienką warstwę rozтворów spoiw (tab. 4). Pozostawiono je na 60 min w celu wyschnięcia powłoki i zakażenia drobnoustrojami z powietrza. Następnie umieszczono szkiełka z błonami w komorach wilgotnych, przygotowanych z szalek Petriego. Próbkę inkubowano w temperaturze 26°C przez 40 dni notując szybkość pojawiania się mikroorganizmów na błonach oraz intensywność ich wzrostu. Badanie wykonano w trzech powtórzeniach dla każdego rodzaju spoiwa. Następnie powtórzono badanie odporności mikrobiologicznej powłok metylocelulozowych z 0,5% dodatkiem fungicydu. Użyty został do tego celu 10-procentowy roztwór alkoholowy p-chloro-m-krezolu. Zebrano porównawczy materiał podatności różnych spoiw na atak mikroorganizmów oraz możliwości całkowitego uodpornienia powłok metylocelulozowych przez dodatek fungicydu. Wyniki podaje tab. 4.

H. Badania absorpcji pigmentów w spoiwach metylocelulozowych

Na podstawie badań (A, B, C, D, E, F, G) sprawdzono parametry fizyko-chemiczno-biologiczne poszczególnych gatunków metylocelulozy. Droga selekcji wybrano przydatne do celów artystycznych następujące gatunki: IEL METHYLCELLULOSE, BDH METHYLCELLULOSE, GLUTOFIX, TYLOSE 300. Sprawdzono ilość spoiwa metylocelulozowego, która potrzebna jest, by z tej samej ilości wagowej poszczególnych pigmentów powstała farba nadająca się do malowania. Użyto 1-procentowego roztworu BDH METHYLCELLULOSE i następujących pigmentów: bieli cynkowej, ugru, sjeny naturalnej, czerwieni żelazowej, błękitu kobaltowego, zieleni chromowej, ultramaryny, umbry palonej, czerni słoniowej. Próby malarskie oceniono pod kątem płynności farb, zdolności krycia pigmentu, pudrowania się warstwy malarskiej.

I. Ocena przydatności metylocelulozy do punktowania malowideł ściennych wykonanych w różnych technikach

Badano przydatność roztworów metylocelulozy (IEL METHYLCELLULOSE, BDH METHYLCELLULOSE, GLUTOFIX, TYLOSE 300) jako spoiwa farb do punktowania malowideł ściennych wykonanych w dziewięciu wybranych technikach ⁴⁶. Przygotowano kwatery ścienne o wy-

⁴⁶ Wybrano techniki mal. ściennego kierując się występowaniem ich w obiektach zabytkowych i potrzebą oceny przydatności metylocelulozy do ich punktowania.

Tabela 3

Badanie odporności powłok na starzenie w komorze klimatyzacyjnej FEUTRON 3001 — po czasie 384 godz. (tj. 16 dób)

Lp.	Rodzaj badanych powłok	Usuwalność powłok	Zmiana koloru	Zmiana charakteru powierzchni	Adhezja, odporność na zadrapanie	Odporność na ścieranie
1	2	3	4	5	6	7
1	A Spoivo jajowe	0	bardzo żółknie	spękania na powierzchni	+	+
	B Tempora jajowa	0	bez zmian	jw. w mniejszym stopniu	+	+
2	A Spoivo jajowe + ml. wap. 1 : 1	0	żółknie	rośnie impastowość po odprowadzeniu H ₂ O	+	+
	B Tempora jajowa + ml. wap. 1 : 1	0	bez zmian	jw. w mniejszym stopniu	+	+
3	A Tempora kazeinowa, bora-ksowa	0	żółknie	bez zmian	+	+
	B Tempora kazeinowa bora-ksowa, emulgowana 20% obj. pol. olejem ln.	0	żółknie	bez zmian	+	+
4	A 5% roztwór polialkoholu winylu	+	bez zmian	błyszcząca powierzchnia	+	+
	B 5% roztwór polialkoholu winylu + biel cynkowa	+	bez zmian	bez zmian	nieznacznie krucha powłoka	nieznacznie się pudruje
5	A 7% roztwór polioctanu winylu	—	nieznacznie żółknie	błyszcząca powierzchnia	—	—
	B 7% roztwór polioctanu winylu + biel cynkowa	—	bez zmian	bez zmian	—	+

Ciąg dalszy tab. 3

1	2	3	4	5	6	7
6	A 1% metyloceluloza polska	+	bez zmian	bez zmian	średnia	średnia
	B 1% metyloceluloza polska + biel cynkowa	+	bez zmian	bez zmian	—	pudruje się
7	A 1% IEL Methylcellulose	+	bez zmian	bez zmian	+	+
	B 1% IEL Methylcellulose + biel cynkowa	+	bez zmian	bez zmian	+	+
8	A 1% BDH Methylcellulose	+	bez zmian	bez zmian	+	+
	B 1% BDH Methylcellulose + biel cynkowa	+	bez zmian	bez zmian	+	+
9	A 1% roztwór Glutolin 77	+	bez zmian	faktura powłoki	+	+
	B 1% roztwór Glutolin 77 + biel cynkowa	+	bez zmian	spęczenie powłoki farby	—	pudruje się
10	A 1% roztwór Tylose 300	+	bez zmian	bez zmian	—	—
	B 1% roztwór Tylose 300 + biel cynkowa	+	bez zmian	bez zmian	—	—

Oznaczenia: A samo spoiwo

B spoiwo z bielą cynkową

O powłoki spoiwa usuwane dopiero za pomocą kompresów wodnych

— brak odporności na zadrapanie i ścieranie oraz inne trudne do spreeczowania

negatywne zmiany

+ powłoka odwracalna odporna na zadrapanie i ścieranie

Tabela 4

Badanie odporności spoiw na atak mikrobiologiczny

Lp.	Rodzaj spoiwa	Procento- wość roztworu	Intensywność wzrostu mikro- organizmów
1	Roztwór wodny metylocelulozy polskiej	1	+
2	Roztwór wodny Glutofixu	1	+
3	Roztwór wodny BDH Methylcellulose	1	+
4	Roztwór wodny IEL Methylcellulose	1	+
5	Roztwór wodny Tylose 300	1	+
6	Roztwór wodny PAW	5	++
7	Dysp. wodna POW	7	+
8	Roztwór POW w toluenie	20	+
9	Tempera jajowa+mleko wapienne 1 : 1		+++
10	Tempera żółtkowa (1 : 1 H ₂ O)		++++

Zastosowano następującą skalę oceny intensywności wzrostu mikroorganizmów:

+ ślady wzrostu

++ wzrost słaby

+++ wzrost na całej powierzchni

++++ duży wzrost na całej powierzchni wraz z zarodnikami
(średnie z trzech powtórek dla każdego rodzaju spoiwa).

miarach 25×40 cm. W drewnianych skrzynkach narzucono zaprawę i wszędzie położono pobiałę wapienną (z wyjątkiem kwater pod fresk i temperę kazeinowo-wapienną). PAW i POW zastosowano dla porównania⁴⁷. Wykonano malowidła, które zniszczono mechanicznie, zachowując prawie identyczny charakter i kształt zniszczeń. Partie zniszczeń wypunktowano metodą kreskowania za pomocą farb ze spoiwem metylocelulozowym.

J. Sprawdzenie możliwości zastosowania metylocelulozy jako samodzielnego spoiwa malarskiego

Wykonano próby malarskie na kwaterach ściennych w celu sprawdzenia przydatności 1-procentowego roztworu metylocelulozy (IEL METHYLCELLULOSE, BDH METHYLCELLULOSE, TYLOSE 300, GLUTOFIX) dla uzyskania różnych efektów malarskich: punktowanie kropką, kreską, opracowanie detalu w ornamente, lawowanie, techniki wielowarstwowe. Jednocześnie wykonano próby modyfikacji spoiwa metylocelulozowego przez dodatek POW, PAW, polimeryzowanego oleju lnianego, mydła woskowego (amonowego). Spoiwa modyfikowano następująco:

⁴⁷ Tab. 5 podaje szczegółowy skład i porównanie cech technik mal. ściennego oraz przydatność spoiw metylocelulozowych do ich punktowania.

Tabela 5

Ocena przydatności metylocelulozy do punktowania malowideł ściennych wykonanych w różnych technikach

Lp.	Technika	Skład	Cechy techniki	Ocena punkt. metylocelulozy
1	2	3	4	5
1	Tempera jajowa z mlekiem wapiennym	całe jajo+1 cz. wody+ +1 cz. ciasta wapiennego	efekty miękkości, nasycone kolory dobre do laserunków w mal. wielowarstw.	+
2	Tempera kazeinowa	100 cz. kazeiny, 250 cz. wody, 18 cz. boraksu (w 30 cz. wody), emulgowane dodatkiem 25% obj. polim. ol. lnian.	daje efekty precyzyjne, „twarde”, dobra do podmalowań	++
3	Tempera gumowa	10-procentowy roztwór gumy arabskiej emulg. 1/5 cz. obj. polim. oleju lnian. i odrob. mydła wosk. (amonow.), dod. roztw. boraksu	pow. przesycona woskiem, daje głębię i nasyt. kolory do 1 warstwy mal.	++
4	Tempera klejowa	4-procentowy klej żelatyn. upłynniony 10% obj. NH_3 emulg. 1/5 obj. polim. oleju lnianego	modelunek płaski, do ornamentów b. dobra, słaba do lawowania	++
5	Fresk	wyk. na świeżej zapr. za pomocą pigm. rozdrobnionych spoiwem CaCO_3	efekty mal. lekkości doskonałe lawowanie miękkie przejścia	++
6	Technika wapienna	al secco za pom. farb rozdrobnionych ciastem wap., spoiwo CaCO_3	mal. jaśnieje, modelunek płaski	+
7	Technika kazeino-wap.	na podłożu wapien. z dod. kazeiny, f-by ze spoiwem kazein. (boraks) rozrobionym ciastem wapien.	mal. jaśnieje, dobre do opracowania detali, do mal. wielowarstw.	++
8	PAW	3-procentowy roztwór wodny	pow. jaśnieje, wysycha matowo, idealnie kryje płaszc., dobra do oprac. linearnego	++
9	POW	7-procentowy roztwór dysp. wodnej	pow. błyszcząca o nasilonych kolorach	++

Oznaczenia: ++ bardzo dobre efekty
+ dobre efekty

1. 1-procentowy roztwór IEL METHYLCELLULOSE, 7-procentowa rozcieńczona dyspersja wodna POW (w stosunku 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5).

2. 1-procentowy roztwór IEL METHYLCELLULOSE, 7-procentowa rozcieńczona dyspersja POW, 5-procentowy PAW (w stosunku 1 : 3 : 1 i 3 : 10 : 1).

3. 1-procentowy roztwór IEL METHYLCELLULOSE, polimeryzowany olej lniany (20% obj.), odrobina mydła woskowego (amonowego).

Wizualnie oceniono zdolność emulgowania się roztworów metylocelulozy w modyfikowanych spoiwach. Wykonano przy ich użyciu próby malarskie na podłożu ściennym.

WYNIKI BADAŃ

Ad A. Określenie stopnia przeźroczystości i charakteru powierzchni powłok

Podstawą do charakterystyki przeźroczystości i właściwości powierzchni powłok spoiw są diagramy uzyskane za pomocą densytometru ERI-10. Przeźroczystość powłok uzależniona jest od ich zdolności do adsorpcji promieniowania w świetle widzialnym. Na podstawie badań spektrofotometrycznych w świetle przechodzącym (wykresy nr 1 i 2) stwierdzono, że powłoki wybranych spoiw adsorbują światło o dług. fal 510—600 nm w sposób następujący (w kolejności wzrastającej): metyloceluloza polska, IEL METHYLCELLULOSE, BDH METHYLCELLULOSE, TYLOSE 300, PAW i żelatyna, GLUTOLIN 77, POW.

Powyższe zestawienie jest równoznaczne ze zdolnością powłok do przepuszczania światła widzialnego w wymienionym zakresie długości fal, z czego wynika faktyczny wniosek o największej przeźroczystości powłok trzech pierwszych gatunków metylocelulozy. Zmętnienie powłok GLUTOLINU 77 i POW zauważalne jest także optycznie (tab. 2). Badania w świetle odbitym wykazały, że najbardziej odbijają promieniowanie o tej długości fal powłoki POW i GLUTOLINU 77. Największa ilość odbitego światła świadczy o głębokości, szczelności powierzchni powłoki, co związane jest z ich mikrostrukturą. Ciąg malejący zdolności odbijania promieniowania światła widzialnego przedstawia się w sposób następujący: POW, GLUTOLIN 77, roztwór żelatyny, IEL METHYLCELLULOSE, BDH METHYLCELLULOSE, TYLOSE 300, metyloceluloza polska, PAW.

Wynika z tego, że najbardziej szczelne powierzchnie daje PAW, następnie metyloceluloza polska itd. Natomiast najmniejszą porowatość wykazują błony POW.

Ad B. Badania pH roztworów, tabela 2

Odczyn 1-procentowych roztworów metyloceluloz mieści się w granicach 6,30—7,20 pH, przez co jest zbliżony do odczynu obojętnego. Najbardziej kwaśny okazał się roztwór GLUTOLINU 77 — KLEISTER (pH 6,30), natomiast najbardziej zasadowe były angielskie gatunki metylocelulozy

IEL METHYLCELLULOSE PURE (pH 7,20), BDH METHYLCELLULOSE (7,12). Porównawczo badane roztwory pochodnych winylowych wykazały niższe wartości pH — 4-procentowy PAW — 6,15 pH, 7-procentowa dysp. POW — 3,58 pH, 4-procentowy roztwór żelatyny miał wartość pH 5,22.

Ad C. Badania lepkości roztworów, tabela 2

Lepkość 1-procentowych roztworów metylocelulozy zawierała się w granicach 14,4—31,5 cP. Najwyższą lepkością odznaczyły się 1-procentowe roztwory następujących gatunków metylocelulozy: GLUTOLIN 77 — KLEISTER (31,343 cP), GLUTOLIN 77 (28,7886 cP), metyloceluloza polska (22,7823 cP). Niższą lepkość miały kolejno: GLUTOFIX, IEL METHYLCELLULOSE PURE, TYLOSE 300. Najniższą lepkość miał roztwór metylocelulozy angielskiej BDH METHYLCELLULOSE (14,4448 cP). Co do lepkości roztworów zbadanych porównawczo, wykazały niższą wartość: 4-procentowy roztwór żelatyny 3,6661 cP, 5-procentowy roztwór PAW — 3,59 cP, 7-procentowe rozcieńczenie dyspersji wodnej POW — 1,52 cP.

Ad D. Obserwacja czasu schnięcia powłok, tabela 2

Najdłużej schły powłoki metyloceluloz: GLUTOLIN 77 (115 min); GLUTOLIN 77 — KLEISTER (110 min), metyloceluloza polska (110 min). W tym samym czasie wyschła błona POW (115 min), błona PAW (90 min). Najkrócej schły powłoki żelatyny, TYLOSE 300, BDH METHYLCELLULOSE (60 min).

Ad E. Badanie higroskopijności powłok, tabela 2

Żelatyna wykazywała wyższą higroskopijność od pozostałych klejów syntetycznych (przyrost wagi po 72 godz. — 0,0026 g). Błony pochodnych celulozowych wykazywały ogólnie (średnia z 3 powtórzeń dla 9 gatunków metylocelulozy po 72 godzinach działania w warunkach 100% wilgotności) przyrost wagi o 0,0004 grama. Natomiast przyrost wagi dla PAW wynosił 0,0016 grama, dla POW 0,0014 grama. Ogólnie najniższą higroskopijność wykazały błony IEL METHYLCELLULOSE, metylocelulozy polskiej, GLUTOFIXU.

Ad F. Badanie odporności powłok na starzenie, tabela 3

Porównanie powierzchni powłok poddanych działaniu czynników niszczących z powierzchnią zasłoniętą przed ich działaniem — wykazało odporność spoiw metylocelulozowych na zmianę koloru i charakteru powierzchni oraz ich usuwalność. Wyjątkiem są powłoki GLUTOLINU 77, które spęczały i uwidoczniła się ich fakturalność. Natomiast powłoki metyloceluloz z zawartością pigmentu (biel cynkowa ZnO) w przypadku GLUTOLINU 77, TYLOSE 300 i metylocelulozy polskiej wykazują małą odporność mechaniczną na starcie i zadrapanie, nieznacznie pudrują się. Największą odporność na czynniki niszczące wykazały angielskie gatunki

metylcelulozy IEL METHYLCELLULOSE, BDH METHYLCELLULOSE. W przypadku tempory jajowej i kazeinowej — uległy one żółknięciu pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Natomiast powłoka POW pod wpływem zmiennych warunków klimatycznych straciła częściowo przyczepność do podłoża; podobnie brak odporności mechanicznej, nieznaczne pudrowanie się — wykazała powłoka PAW.

Ad G. Badanie odporności powłok na atak mikrobiologiczny, tabela 4

W wyniku inkubowania płytek z naniesionymi spoiwami stwierdzono podczas kontroli wizualnych i mikroskopowych kolejne pojawienie się wzrostu mikroorganizmów na następujących spoiwach: tempera jajowa — po 2 dniach, tempera jajowa z mlekiem wapiennym — 3 dni, PAW — 8 dni, POW w dyspersji wodnej — 11 dni, metylceluloza polska — 10 dni, GLUTOFIX — 8 dni, BDH METHYLCELLULOSE — 12 dni, IEL METHYLCELLULOSE — 12 dni, TYLOSE 300 — 19 dni, POW w toluenie — 26 dni, roztwory metylceluloz z 0,5-procentowym dodatkiem p-chloro-m-krezolu (roztwór alkoholowy) w granicach 25—40 dni. Intensywność wzrostu przedstawia tab. 4. W przypadku płytek z temperą jajową zauważalny był gołym okiem obfity wzrost mikroorganizmów na całej powierzchni, wraz z zarodnikami. W pozostałych przypadkach pojawianie się wzrostu mikroorganizmów obserwowano pod mikroskopem aż do ostatnich dni inkubowania (40 dni), nie był on bowiem widoczny gołym okiem.

Ad H. Badania absorpcji spoiwa metylcelulozowego przez pigmenty

Przy ucieraniu farb zastosowano metodę początkowego utarcia pigmentów ze spoiwem metylcelulozowym (o określonym stężeniu) na pastę, a następnie uzupełniono ilość spoiwa aż do uzyskania odpowiedniej konsystencji farb. Farba utarta z 1-procentowym roztworem metylcelulozy łatwo spływa z pędzla i umożliwia opracowanie nią delikatnych detali, dobrze kryje i po wyschnięciu nie pudruje się.

Dla poszczególnych pigmentów odważonych w jednakowej ilości zużycie spoiwa rosło w następującym ciągu: biel cynkowa, chromoksyd; umbra palona, ugier jasny, czerwień żelazowa; sjena naturalna, czerń słoniowa, błękit kobaltowy, ultramaryna.

W przypadku trzeciej grupy barwników o największym zużyciu spoiwa (i najmniejszym ciężarze właściwym)⁴⁸ wykonano pozytywne próby zastosowania ich ze spoiwem o wyższym — 1,5-procentowym stężeniu (większej lepkości). Uzyskano odpowiednią zdolność krycia pigmentu przy jednoczesnym niepudrowaniu się warstwy malarskiej.

Ad I. Sprawdzenie możliwości zastosowania metylcelulozy jako samodzielnego spoiwa malarskiego

Wybrane na podstawie selekcji (ad A, B, C, D, E, F, G) cztery rodzaje pochodnych celulozy — IEL METHYLCELLULOSE, BDH METHYL-

⁴⁸ B. Słanśky, op. cit., s. 23.

CELLULOSE, TYLOSE 300, GLUTOFIX — znajdują zastosowanie jako spoiwa farb wodnych i doskonale nadają się do modyfikacji. Rozpuszczone w wodzie do granicy 0,5—1,5% dają mało lepkie roztwory⁴⁹, gwarantujące łatwość spływania z pędzla⁵⁰. Roztwory metylocelulozy jako bezpośrednie spoiwo farb nadających się do malarstwa ściennego bardzo dobrze służą do opracowań linearnych, ornamentów, detali itp. Sprawdzają się również w opracowywaniu płaszczyznowym, kładą się równo, bez zacieków i dają matowe, porowate powierzchnie umożliwiające respirację ściany⁵¹. Znoszą znakomicie środowisko zasadowe. Błony metylocelulozowe pod względem elastyczności przewyższają pozostałe spoiwa wodne (także kleje zwierzęce), jako powłoki farb charakteryzują się brakiem działania ściągającego. Za pomocą roztworów metylocelulozowych można uzyskiwać różnorodne efekty malarskie — od opracowania linearnego, przez lawowanie do malarstwa wielowarstwowego. W ostatnim przypadku właściwe jest stosowanie maksymalnie 3—4 warstw, stopniowo o coraz niższym stężeniu. Rozcieńczanie do 1-procentowego roztworu wodnego powoduje, że techniką tą należy posługiwać się szybko, ze względu na szybkie chłonięcie samej farby wodnej przez suchy tynk.

Uzyskanie efektów tłustej tempery możliwe jest przez zastosowanie modyfikacji. Klej metylocelulozowy można emulgować ze wszystkimi substancjami tłuszczowymi i żywicznymi, które są odpowiednie dla tempery. Natomiast stosowanie modyfikacji fizycznych⁵² przez dodanie PAW, POW umożliwia regulowanie (przez większy lub mniejszy udział POW) stopnia rozpuszczalności powłok farby po zaschnięciu⁵³.

Ad J. Ocena przydatności spoiw metylocelulozowych do punktowania malowideł ściennych wykonanych w różnych technikach, tabela 5

Wodne 1-procentowe roztwory TYLOS 300, IEL METHYLCELLULOSE, BDH METHYLCELLULOSE, GLUTOFIXU spełniły wymagania jako spoiwo do punktowania malowideł o różnych technikach malarskich (tab. 5). Łatwość posługiwania się nimi, płynność i precyzja kreski kwalifikują je do tego celu. Problem upodobnienia charakteru powierzchni punktowa-

⁴⁹ Część doświadczalna. Wyniki badań, ad C.

⁵⁰ Oprócz doświadczeń praktycznych zależność odwrotnie proporcjonalną między lepkością a płynnością określa lit. techniczna. *Poradnik fizyko-chemiczny*, Warszawa 1974, s. 187.

⁵¹ Część doświadczalna. Wyniki badań, ad A.

⁵² Tzn. przez łączenie fizyczne gotowych produktów chemicznych. Łączenie tylozy, PAW, POW na drodze chemicznej możliwe jest przez szczepienie polimerów, co jest zabiegiem złożonym i niemożliwym do przeprowadzenia w laboratorium konserwatorskim.

⁵³ Podobną rolę spełnia obecność POW w farbie fabrycznej Borden Company Chemical Division; J. Bruzda, *Tworzywa sztuczne w plastyce*, Warszawa 1957, s. 44.

nej spoiwami metylocelulozowymi do tłustej tempéry klejowej, gumowej — rozwiązano modyfikując te spoiwa dodatkiem olejnym. Scalanie kolorystyczne z rozjaśnioną techniką wapienną uzyskano stosując farby o zmniejszonej ilości pigmentu, co nie zmieniało charakteru powierzchni malowidła; niemniej należy wyeliminować spoiwa metylocelulozowe przy uzyskiwaniu efektów fakturalnych ⁵⁴.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W części doświadczalnej użyto 9 rodzajów spoiw metylocelulozowych w jednakowym 1-procentowym stężeniu roztworów wodnych (tab. 1). Stężenia 0,5—1,5 gwarantują odpowiednią konsystencję spoiwa do celów malarskich, zapewniają łatwe spływanie z pędzla, a także są wystarczające, aby warstwa malarska nie pudrowała się po wyschnięciu. W przypadku pigmentów o małej zdolności krycia (o niskim współczynniku załamania światła: ultramaryna, czerń) zużywających większe ilości spoiwa można stosować ich większe stężenie. Zaleca się jednak nie przekraczać stężenia 1,5% spoiw metylocelulozowych ze względu na gwałtowny wzrost lepkości i żelujący charakter roztworu.

Celem pracy badawczej było wyodrębnienie gatunków metylocelulozy (przez porównanie cech i wyników testów sprawdzających) nadających się do celów artystycznych i konserwatorskich. W tym celu zestawiono ich cechy z innymi materiałami — spoiwami naturalnymi i winylowymi. W badaniach przyjęto zasadę porównywania cech spoiw pod względem przydatności do punktowania (1-procentowy roztwór metylocelulozy, 5-procentowy roztwór PAW, 7-procentowa dyspersja POW, 4-procentowy roztwór żelatyny itd.), a nie bezwzględnych cech materiału. Uzyskane wiadomości dotyczą zatem tylko interesującej nas problematyki i przydatności tych spoiw do punktowania.

Test spektrofotometryczny dał interesujący materiał porównawczy co do przezroczystości powłoki badanych spoiw. Diagramy dla trzech długości fal w świetle przechodzącym określiły najlepsze właściwości pod tym względem czterech spoiw metylocelulozowych i PAW. Postulat przezroczystości spełniały: metyloceluloza polska, IEL METHYLCELLULOSE, BDH METHYLCELLULOSE, TYLOSE 300 i PAW. Wymienione błony mają przezroczysty charakter a ich powierzchnie są porowate, niebłyszczące, co jest bardzo ważne zarówno dla wyglądu malowidła, jak i oddychania ściany.

Badania stężenia jonów wodorowych roztworów spoiw wykazały, że odczyn spoiw metylocelulozowych zawarty w granicach pH 6,30—7,20 najbardziej zbliżony jest do obojętnego. Tworzą one w zakresie pH 3—12 roztwory bezbarwne, odporne na działanie światła, nietoksyczne. Neutralność

⁵⁴ Część doświadczalna. Ad A, B, C, D, E.

roztworów metylocelulozy i ich odporność na środowisko zasadowe są olbrzymimi zaletami w kontekście punktowania na podłożu ściennym, co daje pochodnym celulozy przewagę pod tym względem nad spoiwami winylowymi ($\text{pH POW} = 3,58$) i roztworami klejów naturalnych ($\text{pH roztworu żelatyny} = 5,22$)⁵⁵.

Pomiar lepkości roztworów spoiw przeznaczonych do punktowania wykazał, że przez obniżenie stężenia roztworów metylocelulozowych do 10% uzyskuje się spoiwo odpowiadające stawianym wymaganiom. Na podstawie wyników wyodrębniono z grupy pochodnych celulozowych 4 gatunki, których lepkość w cP zawarta była w granicach 14,4—21,8. Są to: GLUTOFIX, IEL METHYLCELLULOSE, TYLOSE 300, BDH METHYLCELLULOSE (14,4 cP). Spoiwa te, posiadające najniższą lepkość i odpowiednią płynność, kwalifikują się do zastosowania ich do celów artystycznych. Pozostałe odmiany przemysłowe metyloceluloz dają, jako substancje niejednorodne pod względem fizycznym i chemicznym, roztwory o różnej, zbyt wysokiej lepkości. Zależne to jest od czynników nieodwracalnych, jak niski stopień depolimeryzacji celulozy, względy produkcyjne⁵⁶, i wyklucza je z szeregu spoiw malarskich. Na uwagę zasługuje fakt, że użytkownik może regulować lepkość spoiwa metylocelulozowego jedynie przez wykorzystanie natury rozpuszczalnika wodnego i odpowiednio niskie stężenie spoiwa. W przypadku zabiegu punktowania duże znaczenie ma krótki czas schnięcia spoiwa. Porównanie schnięcia błon spoiw naturalnych, metylocelulozowych i winylowych spełniających wymagania czasowe w przedziale 60—120 minut daje pierwszeństwo roztworowi żelatyny i tylozom. Krótki czas schnięcia wyróżnia gatunki metylocelulozy, które kwalifikowały się dodatkowo przy pomiarze lepkości. Powodem jest tu istnienie następującego związku przyczynowego w budowie i właściwościach metylocelulozy: im celuloza bardziej zdepolimeryzowana, tym niższa jest jej lepkość i tym krócej trwa jej wysychanie. Badania higroskopijności powłok spoiw metylocelulozowych wykazały ich większą odporność na działanie wody od pochodnych winylowych i roztworu żelatyny. Sprawdzenie wyników dla wszystkich gatunków w trzech powtórzeniach wyklucza możliwość uzyskania błędnego wyniku. Błądność przekonania praktyków o pęcznieniu metylocelulozy pod wpływem wody wynika ze stosowania jej wyższych stężeń do innych zabiegów konserwatorskich. Natomiast stężenie 1-procentowe gwarantuje błonom metylocelulozy odpowiednią stabilność wobec działania wody i tym samym odpowiednie zachowanie na ścianie. Powłoki metylocelulozowe są odwracalne (rozpuszczalne w wodzie), nie ulegają zmianom kolorystycznym pod wpły-

⁵⁵ Metyloceluloza jest całkowicie odporna na zmiany pH spotykane w warunkach środowiskowych. Próby jej strącania dały pozytywne rezultaty dopiero przy $\text{pH} = 13$.

⁵⁶ A. J. Drinberg, *Technologia substancji błonotwórczych*, Warszawa 1953, s. 502. Właściwości są wspólne dla związków wielkocząsteczkowych eterów i estrów celulozy.

wem promieni UV. W przypadku TYLOSE 300, BDH METHYLCELLULOSE, IEL METHYLCELLULOSE powłoki nie zmieniają charakteru powierzchni i pozostają odporne mechanicznie. Natomiast fakturalność powłoki i pudrowanie się błon GLUTOLINU 77, GLUTOFIXU i metylocelulozy polskiej wyklucza je z szeregu spoiw. Porównanie odporności spoiw syntetycznych z naturalnymi wykazuje wyjątkową nietrwałość tych ostatnich, żółknięcie i zmianę charakteru powierzchni. Zestawienie działania promieniowania ultrafioletowego, zmiennych wartości temperatury i wilgotności (nie przekraczających w ekstremach warunków naturalnych) w komorze klimatyzacyjnej FEUTRON 3001 odpowiada działaniu warunków środowiskowych w dłuższym czasie. W przypadku zniszczeń spoiw naturalnych ogólnie zauważono prawidłowość w różnicy zachowania samego spoiwa i spoiwa z pigmentem (biel cynkowa ZnO), którego dodatek zmniejsza żółknięcie i zmiany charakteru powierzchni ⁵⁷.

Badania odporności mikrobiologicznej spoiw metylocelulozowych wykazały ich wyższość nad spoiwami naturalnymi, a także większą odporność na atak mikroorganizmów od błon PAW. Notowane kolejności pojawiania się wzrostu mikroorganizmów na błonach umieszcza wszystkie metylocelulozy w szeregu odporności między PAW i POW. Także intensywność wzrostu zbliża błony metylocelulozowe do cech POW uważanego za najbardziej grzybostatyczne ze spoiw wodnych ⁵⁸. Dodatek fungicydu (wybrano 0,5-procentowy p-chloro-m-krezol w roztworze alkoholowym) czyni błony metylocelulozowe prawie całkowicie odpornymi ⁵⁹. W szeregu badanych rodzajów metylocelulozy nie zauważono żadnych różnic w czasie ani intensywności wzrostu. Badania potwierdziły dane z literatury technicznej o odporności mikrobiologicznej metylocelulozy, w porównaniu z substancjami naturalnymi ⁶⁰.

Próby malarskie potwierdziły możliwość adaptacji spoiw metylocelulozowych do celów artystycznych. Na podstawie sprawdzenia parametrów fizyko-chemicznych wybrano do tego celu następujące odmiany handlowe: BDH METHYLCELLULOSE, IEL METHYLCELLULOSE, TYLOSE 300.

⁵⁷ Błony z pigmentem są bardziej odporne na fotochemiczne działanie światła niż błony przeźroczyste. R. J. Feller, *The Deterioration Effects of Light on Museum Objects*, Museum News, Technical Supplement 1963—1964, z. 3.

⁵⁸ Z. Lizun, Uodpornienie PAW i POW na atak mikroorganizmów, pr. mag., Toruń 1970, s. 65.

⁵⁹ Na błonach metylocelulozowych z dodatkiem fungicydów (4 rodzaje M. w 3 powtórzeniach) zauważono pod mikroskopem ślady wzrostu mikroorganizmów w odstępie 25—40 dni. Wynik ten zbliża odporność tych powłok do odporności spoiw syntetycznych, np. paraloidu (S. Czerniecka, *Badania nad zabezpieczeniem przed atakiem drobnoustrojów spoiw do utrwalania pudrujących się malowideł ściennych*, pr. mag., Toruń 1974).

⁶⁰ I. Sadurska, *Ochrona klejów przed działaniem mikroflory*, Bibl. Muz. i Ochr. Zab., Seria T, XXIV, Konserwacja Papieru i Pergaminu, Warszawa 1969, s. 257; I. Molska, *Mikrobiologiczny rozkład tworzyw sztucznych*, Postępy Mikrobiologii 1965, t. IV, z. 1, s. 141—143.

Spełniają one znakomicie swoją rolę jako bezpośrednie spoiwo farb i jako spoiwo temper. Punktowania wykonane za pomocą tych spoiw metylocelulozowych wykazały ich przydatność do rekonstrukcji wszystkich technik malarstwa ściennego.

WNIOSKI

Na podstawie części badawczej niniejszej pracy stwierdzono, że spoiwa metylocelulozowe pod względem cech fizyko-chemicznych odpowiadają standardowym wymaganiom stawianym spoiwom używanym do konserwacji malowideł ściennych. Wyodrębniono 3 gatunki spoiw metylocelulozowych nadających się do punktowania malowideł ściennych: BDH METHYLCELLULOSE, IEL METHYLCELLULOSE produkcji angielskiej oraz sól sodową karboksymetylocelulozy pod nazwą TYLOSE 300 produkcji RFN. Spoiwa te:

1. Mają doskonale właściwości optyczne jako spoiwo farb; dają przezroczyste, nie błyszczące porowate powłoki, niezmiennie pod wpływem czasu i umożliwiające oddychanie ściany.

2. W szeregu spoiw stosowanych do punktowania wyróżniają się obojętnym odczynem i odpornością na środowisko zasadowe. Ponadto wykazują się odpornością na starzenie sprawdzoną w zmiennych warunkach klimatycznych. Jako spoiwa wodne, odwracalne — spełniają postulat usuwalności punktowań.

3. Są bardziej grzybostatyczne niż spoiwa naturalne i poliałkohol winylu. Dodatek fungicydu (roztwór alkoholowy p-chloro-m-krezolu) uodparnia je w stopniu zadowalającym na atak mikroorganizmów.

4. Jako koloidy odwracalne nie nadają się do konserwacji obiektów narażonych na stałe nawilżanie wodą. W warunkach zewnętrznych możliwe jest stosowanie ich, o ile będą podlegać jedynie krótkotrwałemu zawilgoceniu, np. w wyjątkowych wypadkach, gdy malowidła są prawidłowo osłonięte w krużgankach, itp.

5. Rozcieńczalność farb wodą, łatwość przygotowania i przechowywania roztworów upraszcza wiele problemów technicznych przy przygotowaniu spoiwa do punktowania.

Punktowanie należy wykonywać w ustabilizowanych warunkach klimatycznych, po zakończeniu prac remontowych i konserwatorskich. Wyboru gatunków metylocelulozy powinien dokonać konserwator świadom przydatności poszczególnych spoiw metylocelulozowych do celów konserwatorskich.

Poleca się stężenie 0,5—1,5% jako gwarantujące odpowiednią lepkość i łatwość spływania spoiwa z pędzla. Ważną cechą spoiw metylocelulozowych jest możliwość ich modyfikowania w zależności od potrzeb restauratora.

Iwona Biały, Maria Roznerska

ON THE POSSIBILITIES OF APPLICATION OF METHYLCELLULOSE AS PAINT MEDIUM FOR RETOUCH OF MURAL PAINTINGS

(Summary)

The necessity of developing the choice and quality of media used in conservation and restoration has created a possibility to apply methylcellulose as a base of paints used to retouch mural paintings. The medium should be properly chosen, with respect to such parameters as optic durability, resistance to atmospheric agents and microbiologic attack. Media should be easily mixed with pigments and dyes and be applicable to mural paintings.

In the present work the possibility of methylcellulose application for retouch of mural painting has been verified. The aim of the experimental part was to evaluate the physico-chemical characteristics of the medium and its binding capacity. The results have been compared with the parameters of other media commonly used in practice.

Nine types of methylcellulose media (1% water solution) have been examined (Table 1). 0.5—1.5% solutions guarantee appropriate medium consistency, ensure easy application by brush and restrain the paint layer from powdering when dry. In the case of slight covering capacity (low specific weight, e.g. ultramarine, black) where more medium is required, more concentrated solutions may be used. Solutions of concentration higher than 1.5% are not advisable because of a rapid increase in viscosity and a danger of gelation.

The aim of our experiments was to find the types of methylcellulose suitable for artistic and conservation purpose by a comparison of characteristics and the test results. In order to do so, the parameters of different substances were compared to those of other natural and vinyl media. In our analyses only the parameters significant for the retouch technique were taken into account instead of the objective medium characteristics (1% solution of methylcellulose, 5% solution of polyvinyl alcohol, 7% dispersion of polyvinyl acetate, 4% solution of gelatine etc). Thus, the obtained conclusions concern only the problem of our interest, i.e. the applicability of these media for retouch.

A spectrophotometric test provided interesting results concerning transparency and porosity of the examined media. The diagrams obtained in transmitted and reflected light beam at 3 different wavelengths allowed to choose 4 methylcellulose media and polyvinyl acetate of the best properties. The requirement of transparency was fulfilled by: Polish methylcellulose, IEL-methylcellulose, BDH-methylcellulose, Tylose 300 and polyvinyl alcohol. As concerns porosity, the polyvinyl acetate films and the above mentioned types of methylcellulose have shown themselves the best. The above films are transparent, opaque and porous, which is of importance, both for the painting aspect and for the breathing capacity of the wall.

The parameters of the Polish methylcellulose and polyvinyl alcohol have appeared to be the poorest of all media tested. Analysis of the concentration of hydrogen ions in the media solutions have shown pH to range from 6.3 to 7.2, which is nearly neutral. The solutions within pH from 3 to 12 are colourless, light-resistant and nontoxic. Neutreness and resistance to the action of basic environment are very important advantages as concerns wall retouch, which makes the derivatives of cellulose more suitable than the vinyl media (pH of polyvinyl acetate=3.58) and the solutions of natural glue (pH of gelatine=5.22). The measurements of viscosity of media solutions proved that when decreasing concentration down to 1% one can obtain media of required properties. 4 types of cellulose derivatives were found, the

viscosity of which ranged from 14.4 to 21.8: Glutofix, IEL methylcellulose, Tylose 300, BDH methylcellulose (14.4 cP). Because of low viscosity and good fluidity, these media are found convenient for artistic work. Other technical types of methylcellulose, being physically and chemically heterogeneous, give too viscous solutions, which depends on the degree of depolymerization of cellulose and technological conditions. It is to be noted that the viscosity of methylcellulose media can be controlled only by application of aqueous solvent and a low medium concentration.

As for retouch, short duration of drying is of importance. A comparison of the time of drying of natural, methylcellulose and vinyl media within the range of 60—120 min proved gelatine solution and Tylose to be the best. Short time of drying is accompanied by good viscosity value. The more the cellulose is depolymerised, the lower is its viscosity and the time of drying. The test of water repellency on cellulose coatings proved their better resistance against water than that of vinyl derivatives and gelatine solution. Similar results were obtained in 3 series of experiments, which permits to avoid casual errors. Some conservators may be convinced of methylcellulose swelling under the action of water, which may be explained by application of more concentrated solutions to other types of conservation treatment.

When applied in 1% solution, methylcellulose forms films stable to water, which means good behaviour on the wall. Methylcellulose coating are reversible (water soluble), do not experience change in colour under the action of UV. Tylose 300, BDH methylcellulose, IEL methylcellulose do not change their superficial aspect and remain mechanically resistant. Specific fracture and powdering of the films of Glutoline 77, Glutofix and Polish methylcellulose eliminate these materials as paint media. A comparison of synthetic and natural media proves unstability, yellowing and surface changes of the latter.

Simultaneous action of UV-rays, variable temperature and humidity (not exceeding, however, neutral conditions) in a climatic chamber FEUTRON 3001 simulates ambient conditions in a prolonged time. As concerns destruction of natural media, pure medium behaved differently from its mixture with pigments (zinc white — ZnO), which prevents the medium from yellowing and surface changes. Microbiological resistance of methylcellulose is better than that of natural media and polyvinyl alcohol. The resistance of methylcellulose can be classified between the respective values for polyvinyl alcohol and polyvinyl acetate as far as the development of microorganisms is concerned. As concerns the intensity of growth, methylcellulose membranes are close to polyvinyl acetate which is considered to be the most fungi-static of all water media.

An addition of fungicide (0.5% solution of p-chloro-m-cresol in alcohol) makes methylcellulose membranes nearly completely resistant. In the examined types of methylcellulose, no variation in time or growth intensity was observed. These results agree with the bibliographical data on microbiologic resistance of methylcellulose as compared to natural substances. Painting tests confirmed the possibility of application of methylcellulose media for artistic purposes. Taking into account the physico-chemical parameters D.E, the following types of commercial methylcellulose were chosen: BDH-, IEL-methylcellulose, Tylose 300. They have been found excellent paint media and basic component of distemper. Retouche carried out by means of these media proved their usefulness for mural paintings reconstruction, regardless to the technique.

Conclusions. On the basis of the experimental part of the present work it has been stated that methylcellulose meets standard physico-chemical requirements imposed on media used for conservation of mural paintings. Three most suitable substances were chosen: BDH methylcellulose, IEL methylcellulose (English made) and sodium salt of carboxymethylcellulose called Tylose 300 (FRG-made). The following characteristics belong to the most important:

— Excellent optical properties as paint media. They provide transparent, opaque, porous coatings invariable in time, allowing the wall to breathe.

— Among other media used for retouch they distinguish themselves by neutral reaction, resistance to alkaline environment and good resistance to ageing tested under variable climatic conditions. Being water soluble, they meet the postulate of reversibility.

— Methylcellulose media are more fungi-static than the natural ones and polyvinyl alcohol. The addition of fungicide (alcohol solution of p-chloro-m-cresol) makes them sufficiently resistant to the attack of microorganisms.

— Being reversible colloids, they are not applicable to the objects submitted to constant absorption of moisture. Only when short exposition to moisture is attainable, their application is possible in the out-door conditions.

— Methylcellulose paints, being easy to prepare and store and diluted with water, allow to avoid many technical problems of retouch performed.

Retouch should be carried out under stabilized climatic conditions, after all repairs and conservation have been completed. The conservator should carefully choose the type of methylcellulose taking into account its usefulness of conservation purpose. 0.5—1.5% solution is advisable, which guarantees suitable viscosity and easy flow of the paint from a brush. The possibility of modification of methylcellulose characteristics according to the conservator's individual needs is a great advantage of these media.

Tłumaczyła Ewa Derkowska