

# Władysław Sobucki

---

## Badania nad zastosowaniem borowodoru sodu w konserwacji papieru

---

Ochrona Zabytków 46/2 (181), 173-178

---

1993

Artykuł został zdigitalizowany i 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](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

*chenbaueramtsbaus in Hildesheim*, s. 24 i 1951: *Vier Gutachten für den vergrößerten Marktplatz*, s. 25.

2. 1987 nr 7 artykuł redakcyjny, *Der Marktplatz von Hildesheim: Planungszustand 1987*, ss. 30, 31; *Rekonstruktion von Knochenbaueramtsbaus und Bäckeramtsbaus*, ss. 32, 33.

III. Wydawnictwa miasta Hildesheim z 1990 r.:

1. *Rekonstruktion des Knochenbaueramtsbaus und Bäckeramtsbaus*.

2. *Das schönste Fachwerkhaus der Welt*, wydawca i redakcja: Gesellschaft für den Wiederaufbau des Knochenhauer — Amtshaus Hildesheim e. V. und Stadt Hildesheim, Presse und Informationsabteilung.

3. H. Döler, *Hildesheim Information*, wydawca: Verkehrsverein Hildesheim e. V.

## A reconstruction of the Marketplace in Hildesheim

Hildesheim, an old diocesan town in Lower Saxony, was seriously devastated during World War II. The historical buildings of the marketplace were ruined as a result of an air raid conducted on 22 March 1945. Prior to the second world war, these buildings were differentiated as regards their plastic forms, construction and materials. They originated from various years and historical periods. This differentiation was most apparent in a division into brick and constructions. The latter were extremely typical for the Old Town of Hildesheim, while the brick buildings included the town hall, built in the thirteenth century and expanded in the nineteenth century, and the Tempelhaus dating from the end of the fifteenth century. The constructions, in turn, included the characteristic seat of the butchers' guild — the Knochenhauseramtsbaus from 1529, the Bäckeramtsbaus of the bakers' guild from 1800 and the Wedekindhaus from 1598. In this latter group, prime importance was always ascribed to the Knochenhauseramtsbaus. The wartime fire did not affect only the town hall, the Tempelhaus, a historical well and the surface of the marketplace. After the war, the reconstruction of the marketplace lasted until the beginning of the 1960s. It introduced certain forms of contemporary architecture without retaining the historical shape of the marketplace since the latter was enlarged twofold, in the northerly direction. Immediately after its completion, this realization gave rise to serious doubts. Their outcome was the initiation of a social discussion among the town's residents as regards a possible return to the historical forms of the marketplace. In the initial phase of the discussion, this plan appeared to be unrealistic, especially considering the excellent state of the newly realized constructions. Gradually, there appeared a number of initiatives aiming at „correcting” the configuration. In the middle of 1979 a competition was announced for the reconstruction of the southern row of houses, followed

by yet another competition concerning the whole marketplace. The collected material made it possible to make a final decision about the feasibility of the reconstruction of the historical buildings, and a return to the historical dimensions of the marketplace. In the first place, it was resolved to recreate the southern row of houses, including the historical Wedekindhaus (1598), the Luntzelhaus (1773) and the Rolandstift (1500-1769). This task was successfully completed in the years 1983-1986. In 1984 the Municipal Council and the town authorities agreed to recreate the whole marketplace in its original shape. This decision made it necessary to pull down the new buildings, raised after the war. The Knochenhauersamtsbaus and the Bäckeramtsbaus in the western row of houses were rebuilt. The reconstruction of the first of these buildings, with an overhanging front elevation proved to be a particularly difficult task. The realization of both houses was completed at the end of 1989. The reconstruction of the southern row of houses was undertaken by a hotel concern, which planned to build the „Forte” hotel complex on this spot. This complex included three historical houses reconstructed up to this day: the Stadtschanke (1666), the Rokokohaus (ca. 1760) and the Wollenwebergildehaus (ca. 1580). All these buildings were functionally connected with two wings of the hotel, which were, in turn, realized as examples of contemporary architecture. The entire ensemble was completed in 1988.

The successful reconstruction of the marketplace in Hildesheim was feasible thanks to a persistent cooperation of the town authorities and the local community. It called for making a series of extremely difficult decisions, such as the pulling down of new buildings, in excellent technical state, and the inauguration of costly reconstruction. In this particular instance, the dominating factor was a wish to regain a lost historical heritage.

**Władysław Sobucki**

## Badania nad zastosowaniem borowodorku sodu w konserwacji papieru

### Wprowadzenie

Bielenie należy niewątpliwie do najtrudniejszych zabiegów chemicznych wykonywanych w trakcie konserwacji papieru. Użycie chemikaliów do usuwania plam lub rozjaśniania całego arkusza nie pozostaje

je niestety bez wpływu na podłoże papierowe, gdyż nie ma możliwości użycia ich tak, by działanie ograniczyć wyłącznie do substancji płamiących papier. Bielenie niesie z sobą zagrożenie także dla farb, atramentów, tuszów i innych elementów szaty graficznej. Naturalnie nie ma także idealnych środków



bielących. Każdy z nich wykazuje zarówno zalety, jak i wady. O każdym z nich zdania tak konserwatorów, jak i osób zajmujących się badaniem procesów konserwatorskich są mocno podzielone /1/. Trudność prawidłowego podejmowania decyzji pogłębia dodatkowo fakt, że mechanizm działania poszczególnych związków chemicznych używanych do bielenia nie zawsze jest należycie poznany. Dotyczy to szczególnie tych z nich, które nie są stosowane w przemysłowych technologiach bielenia materiałów roślinnych (chloramina T, nadmanganian potasowy). Warto także mieć na uwadze, że ujemne skutki działania substancji bielących nie muszą się ujawniać natychmiast w trakcie wykonywania bielenia. Czasem może to nastąpić po wielu dniach, a nawet tygodniach.

Jednocześnie wiadomo, że użycie środków bielących w konserwacji obiektów o podłożu papierowym często jest nie do uniknięcia. Decydują o tym nie tylko wymogi estetyczne. Nierzadko wykonanie bielenia jest warunkiem odczytania tekstu bądź rysunku. Mimo to trzeba bardzo wyraźnie powtórzyć, że użycie środków bielących dopuszczalne jest tylko w ostateczności. Konserwator decydując się na wykonanie bielenia musi być do końca przekonany, że nie ma innego sposobu poprawienia wyglądu obiektu, że staranne wypłukanie w wodzie bądź w alkoholu i ewentualne odkwaszenie nie będzie wystarczające. Można wyrazić pogląd, że ciężar dyskusji w tym zakresie przy ustalaniu programu prac konserwatorskich dla każdej grafiki czy książki powinien być przesunięty w kierunku pytania „czy bielić?”, a dopiero w drugiej kolejności rozważać „czym bielić?”.

Trzeba pamiętać także, że po zakończonym bieleniu należy zawsze zadbać o usunięcie z papieru zarówno nadmiaru nie przereagowanych chemikaliów, jak i produktów powstałych w trakcie bielenia. To podstawowy warunek uzyskania trwałych efektów bielenia. W przeciwnym razie, obok postępującej degradacji papieru, należy się liczyć z szybką tzw. rewersją barwy, gdyż większość produktów reakcji bielenia jest nietrwała i łatwo ulega rozkładowi.

## Borowodorki

Wśród wielu chemikaliów używanych do bielenia papieru duże zainteresowanie towarzyszy ostatnio borowodorkom. Ich najważniejszą zaletą wydaje się być to, że jako reduktory nie powodują utleniania włókien roślinnych, a wprost przeciwnie, są nawet w stanie cofnąć w nich — w pewnych granicach — procesy wywołane naturalnym starzeniem i bieleniem utleniającym. Ta cecha borowodorków wynika z ich zdolności do wybiórczej redukcji grup aldehydowych i karbonylowych /2-4/. Jest zrozumiałe więc, że stosowano borowodorki najpierw jako „antychlory” po bieleniach wykonywanych związkami chloru /5, 6/. W następnej kolejności użyto ich jako samodzielnych środków bielących /7, 8/ i w końcu jako stabilizatorów włókna roślinnego, tzn. związków, potraktowanie którymi sprawia, że papiery stają się mniej podatne na starzenie /9/. Większość badań nad zastosowaniem borowodorków w konserwacji obiektów o podłożu papierowym została wykonana w Canadian Conservation Institute, w którym pod

kierunkiem Helen D. Burgess dokonano sprawdzenia przydatności borowodorków do wszystkich ww. prac /2, 5-9/.

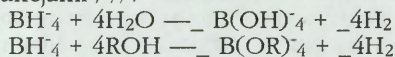
Praktyczne zastosowanie w pracowniach konserwatorskich znalazły:

- borowodorek sodu — (NaBH<sub>4</sub>),
- borowodorek czterometyloamoniowy — (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBH<sub>4</sub>, i (CH<sub>3</sub>/NBH<sub>4</sub>),
- borowodorek czteroetyloamoniowy — (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBH<sub>4</sub>.

Pomiędzy wszystkimi trzema pochodnymi istnieje duże podobieństwo w działaniu, a efekty tego działania są porównywalne, gdy używa się roztworów o tych samych stężeniach molowych /7/.

Borowodorków używa się w postaci roztworów wodnych i alkoholowych. W tym ostatnim przypadku, ze zrozumiałych względów (toksyczność!), preferuje się etanol przed metanolem.

Borowodorki rozpuszczając się w wodzie bądź alkoholu wydzielają wodór, zgodnie z poniższymi reakcjami /7/:



Szybkość tych reakcji, a więc i intensywność wydzielania się gazu jest katalizowana między innymi przez środowisko kwaśne, pożądane jest więc, by przed potraktowaniem borowodorkami obiekt był wstępnie odkwaszony, np. rozcieńczonym roztworem Ca(OH)<sub>2</sub> tak, by uzyskał odczyn zbliżony do neutralnego (pH w granicach 6,0 — 7,5) /9/.

Wydzielający się w trakcie rozpuszczania borowodorków gaz stanowi większego zagrożenia dla procesu konserwacji (oprócz problemów bezpieczeństwa pracy — wodór to niezwykle łatwopalny gaz). Należy tylko zacząć z umieszczeniem obiektu w kąpiel do momentu, gdy reakcja rozpuszczania borowodorku osiągnie stan równowagi i wydzielanie gazu stanie się mniej intensywne. Niemniej wydzielanie się gazu towarzyszy także procesowi bielenia i może być przyczyną mechanicznego uszkodzenia papieru. Niebezpieczeństwo takie jest szczególnie realne, gdy zabieg wykonywany jest w środowisku wodnym, ponieważ wydzielanie się gazu jest wtedy szczególnie intensywne. Korzystniejsze jest tu środowisko alkoholowe, w którym wydzielanie się gazu jest znacznie wolniejsze. Borowodorkami nie można posługiwać się więc, gdy książki czy grafiki dotrwały do naszych czasów w stanie silnego osłabienia, a także gdy zostały wykonane na papierze słabo lub wogóle nie zaklejonym.

W tym ostatnim wypadku wydzielające się pęczarki gazu wewnątrz struktury papieru rozpychają włókna od siebie, nadając papierowi porowatą, gąbczastą strukturę. Papier taki nawet przy silnym prasowaniu nie powraca już do pierwotnego stanu. To ograniczenie metod borowodorkowych zostało już dostrzeżone /10, 11/. Także H.D. Burgess w wielu swoich publikacjach zwraca uwagę na konieczność starannej selekcji obiektów przed poddaniem ich działaniu borowodorków /2, 5-9/.

Zaleca się używanie borowodorków w stężeniach od 0,01 % do 2,0 %, w zależności od przeznaczenia i metody aplikacji (kąpiel, tamponowanie, na stole próżniowym i inne), w czasie działania w granicach



10 do 15 min. Krótszy czas bielenia sprzyja rewersji barwy, zaś po przekroczeniu 15 min., bielenie staje się nieefektywne i przyrost białości jest nieznaczny /6, 7, 9/.

Po bieleniu obowiązuje staranne płukanie w wodzie w czasie do 2 godz.

### Założenia pracy badawczej

W badaniach jako główny cel postawiono porównanie szybkości starzenia się papieru traktowanego borowodorkiem sodu i papieru bielonego chloraminą T, która co prawda przez wielu nie jest już polecana /6, 9, 10, 12, 13/ lecz mimo to jest nadal stosowana w licznych pracowniach. Porównywano więc skutki, jakie powodują w papierze bielenie: borowodorkiem, sodu, chloraminą T z tiosiarczanem sodu jako antichlorem oraz chloraminą T, z borowodorkiem sodu jako antichlorem. Wykonano bielenia porównywalne, tzn. tak dobrano warunki działania poszczególnych chemikaliów, by uzyskać w każdym przypadku zbliżony przyrost białości. Takie postępowanie wydaje się być niezbędne, gdy chce się porównać skutki różnych metod bielenia. /4, 15/.

Po zakończonym bieleniu wszystkie próbki, także porównawcze, nie bielone poddano w jednakowy sposób odkwaszeniu z wytworzeniem rezerwy alkalicznej oraz strukturalnemu wzmocnieniu. Jak więc widać przedmiotem badania jest nie samo bielenie, lecz bielenie w kombinacji z innymi, praktycznie zawsze wykonywanymi podstawowymi zabiegami konserwatorskimi. Takie potraktowanie problemu wydaje się być interesujące z praktycznego punktu widzenia, bowiem konserwatora w gruncie rzeczy najbardziej interesuje końcowy efekt jego pracy.

Ważną przesłanką podjęcia badań był także brak w literaturze informacji o wpływie borowodorków na własności wytrzymałościowe papieru, a przecież — jak wspomniano — przy działaniu borowodorkami istnieje pewne zagrożenie dla struktury papieru. Wydaje się także, iż w niektórych badaniach związanych z oceną wpływu borowodorków na papier stosowano zbyt łagodne, a więc mało różnicujące warunki starzenia /6, 7/.

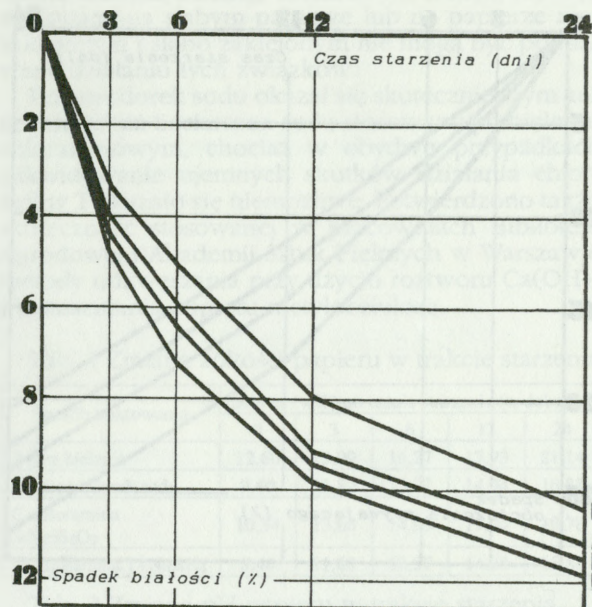
### Przebieg badań

Do badań użyty został oryginalny papier z książki z 1856 r., o gramaturze ok. 50 g/m<sup>2</sup> i grubości w granicach 0,09 do 0,12 mm, wykonany ze szmat lnianych. Jego odczyn był zbliżony do neutralnego (pH 7,1). Do prób wybrano karty o jednakowym odczynie, bez widocznych plam i zabrudzeń. Podzielono je na cztery części, każdą z nich przeznaczając do innego traktowania. Odczyn papieru pozwalał na zrezygnowanie z alkalizowania prób przed zabiegami. Ograniczono się tylko do wstępnego ich wypłukania przez 10 min. w wodzie destylowanej.

Każdą z czterech części traktowano w sposób następujący:

A — moczone w wodzie destylowanej przez 2 godz. (próby porównawcze),

B — bielono przez zanurzenie w czasie 15 min. w 1 % roztworze wodnym NaBH<sub>4</sub> a następnie płukano



1. Zmiana białości papieru podczas starzenia w 105°C: A - niebielonego, B - bielonego NaBH<sub>4</sub>, C - bielonego chloraminą T + Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, D - bielonego chloraminą T + Na BH<sub>4</sub>

w wodzie destylowanej przez 2 godz., zmieniając kąpiel przez pierwsze 30 min. co 5 min., później co 10 min.,

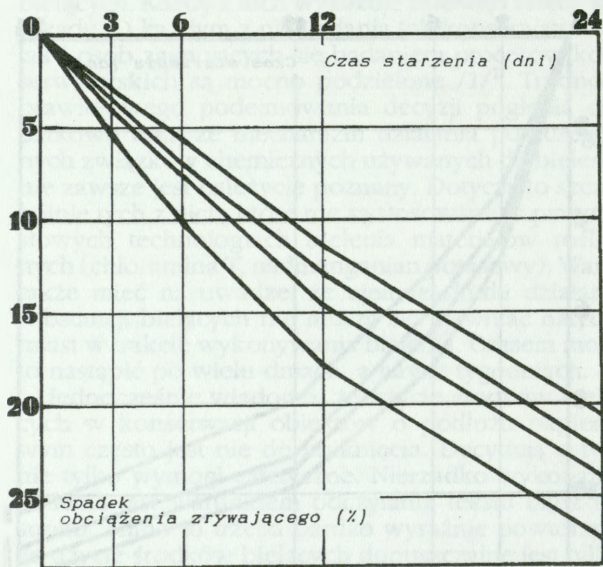
C — bielono przez zanurzenie w ciągu 13 min. w 2 % roztworze wodnym chloraminy T, następnie płukano przez 15 min. w wodzie bieżącej, kąpano przez kolejne 15 min. w 0,5 % roztworze Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (kąpiel antichlorowa) i płukano jak w wariancie B przez 1,5 godz.,

D — bielono j. w., z tym że czas działania chloraminy T wynosił 7 min, a jako kąpeli antichlorowej użyto wodnego roztworu NaBH<sub>4</sub> o stężeniu 3,9 g/l, w czasie 15 min.

Warunki zastosowane w metodzie B są dokładnym powtórzeniem zaleceń znanych z literatury /7, 8/. Uzyskano przyrost białości ok. 5 % /16/. Z kolei warunki działania chloraminy T i antichlorów w metodach C i D zostały dobrane tak, by uzyskać w obydwu przypadkach zbliżony efekt bielenia. Po bieleniu chloraminowym kąpiel antichlorową poprzedzamy zawsze płukaniem wodnym, usuwając z papieru znaczne ilości czynnych związków chloru. Pozwala to w oczywisty sposób złagodzić warunki kąpeli antichlorowej. Sposób wykonania kąpeli w tiosiarczanie sodu i płukanie końcowe (C) są od wielu już lat praktykowane. Użycie jako antichloru borowodorku sodu o stężeniu 3,9 g/l (100 mM/l) z jednej strony zapewniło zneutralizowanie śladowych ilości chloru czynnego w papierze po wypłukaniu go w wodzie, z drugiej zaś nie pozwoliło — tak należy sądzić — zdominować bielenia chloraminowego bieleniem redukującym.

Warto zwrócić uwagę na niewielki przyrost białości uzyskany w metodzie borowodorkowej (B) — średnio o 5,16 %, podczas gdy samo płukanie w wo-





2. Zmiana obciążenia zrywającego papieru podczas starzenia w 105°C: A - niebielonego, B - bielonego NaBH<sub>4</sub>, C - bielonego chloraminą T + Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, D - bielonego chloraminą T + NaBH<sub>4</sub>

dzie przez 10 min. i moczenie przez dalsze 2 godz. (A) poprawiło białość średnio o 3,17 %. Różnica jest doprawdy niewielka. Wydaje się, że w tych przypadkach, gdy zachodzić będzie konieczność znacznego rozjaśnienia papieru bądź usunięcia intensywnych plam — borowoderek sodu nie będzie środkiem idealnym.

Po bieleniu próbki były suszone w warunkach pokojowych, a następnie poddane odkwaszeniu przez kąpiel w ciągu 30 min. w nasyconym roztworze Ca(OH)<sub>2</sub> oraz strukturalnemu wzmocnieniu przez zanurzenie na okres 5 sek. (praktycznie do wysycenia całej objętości papieru) w 0,75 % roztworze metylocelulozy. Po wysuszeniu w warunkach pokojowych, celem wyrównania powierzchni próbki zostały delikatnie zaprasowane (bez nawilżania) pod przyciskiem introligatorskim.

Następnym etapem pracy było wykonanie procesu starzenia. Zdecydowano się na zastosowanie metody niedawno zaproponowanej przez H. Rosę i M. Morozę /17/. W metodzie tej próbki zamyka się w szczelnych słojach w określonych warunkach klimatycznych, a więc zawsze z pewną, ściśle określoną ilością wilgoci, która pozostaje stała w czasie starzenia. W naszym wypadku próbki przed zamknięciem były kondycjonowane w warunkach normalnych, tzn. w temperaturze 20°C i wilgotności względnej powietrza 65 %. Samo starzenie polegało na ogrzewaniu próbek (zamkniętych w szczelnych słojach) w temperaturze 105°C, w czasie 3, 6, 12 i 24 dni. Piąty zestaw próbek nie podlegał starzeniu. Starzeniu poddawano papier już w postaci próbek analitycznych przygotowanych do poszczególnych oznaczeń. Dążąc do maksymalnego wyeliminowania błędów przypadkowych, w każdej serii badań (A, B, C, D) próbki do poszczególnych oznaczeń, umieszczane w słojach do poszczególnych starzeń pochodziły z tej samej karty.

Po wykonaniu starzeń próbki klimatyzowano

w warunkach; 20°C, 65 % wilgotności względnej powietrza. Również w tych warunkach wykonano oznaczenia własności wytrzymałościowych.

Do oceny wpływu bielenia na papier wytypowano następujące własności: stopień białości, żółtość /16/, obciążenie zrywające /18/, liczbę podwójnych zgięć /19/ i pH wyciągu wodnego /20/.

## Omówienie wyników

Zmiany własności papieru bielonego i nie bielonego, towarzyszące przyspieszonemu starzeniu przedstawiono na wykresach (rys. 1-3) i w tabelach (tabl. 1, 2).

Zmiany stopnia białości (rys. 1) przedstawiono jako procentowy ubytek własności w funkcji czasu starzenia, a podstawą do ustalenia zależności były średnie arytmetyczne z 10 oznaczeń. Podobnie na wykresach (rys. 2, 3) przedstawiono zmiany obciążenia zrywającego i liczby podwójnych zgięć, w oparciu o średnie wyniki z obydwu kierunków.

Jak wyraźnie wynika z wykresów, tylko bielenie borowodorkiem sodu (B) zwiększa odporność papieru na starzenie; papier traktowany NaBH<sub>4</sub> w czasie starzenia wolniej tracił swoje własności niż papier nie bielony. To niezwykle ważna cecha borowodorku sodu. Odwrotnie, bielenie chloraminą T wprowadzie w niewielkim stopniu, ale jednak zauważalnie tę odporność obniża, przy czym znów borowoderek sodu wypada nieco korzystniej jako antichlor w porównaniu z tiosiarczanem sodu.

W tabeli 1 zestawiono zmiany żółtości papieru bielonego i nie bielonego w trakcie starzenia jako średnie z 10 oznaczeń. We wszystkich trzech przypadkach próbki bielone mniej żółkły podczas całego okresu starzenia niż próbki nie bielone. Znów najkorzystniej wypadło bielenie borowodorkiem sodu. Całkowity przyrost żółtości papieru po 24 dobach ogrzewania w temp. 105°C w wartościach bezwzględnych wyniósł: dla borowodorku (B) 7,43 % i dla chloraminą T z borowodorkiem sodu jako antichlorem (D) — 7,48 %, podczas gdy dla chloraminą T z Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jako antichlorem (C) — 8,44 % i dla próbek niebielonych, porównawczych (A) — 8,54 %.

W tabeli 2 przedstawiono w analogiczny sposób zmiany pH wyciągu wodnego. Zwraca uwagę dobre, wysokie pH dla wszystkich badanych przypadków, zaś obniżenie pH w czasie tak długiego starzenia wynoszące 0,21 do 0,76 jednostki należy uznać za nieznaczące.

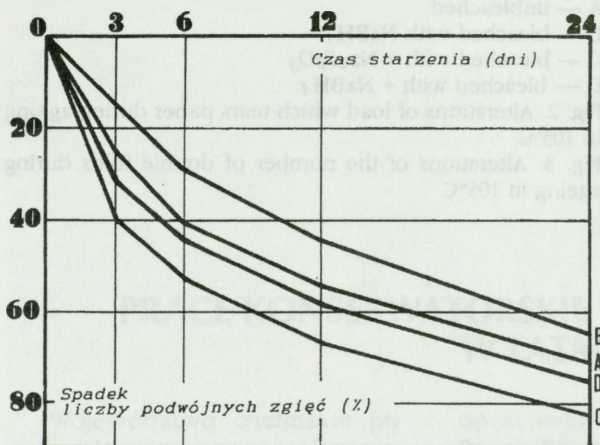
Wyniki badania pH przedstawiono jako średnią arytmetyczną z dwu oznaczeń.

## Podsumowanie

Badania potwierdziły pozytywny wpływ borowodorku sodu na trwałość papieru, który po traktowaniach nimi okazał się bardziej odporny na starzenie. To stabilizacyjne działanie wydaje się być najważniejszą konserwatorską zaletą borowodorków.

Gorzej natomiast wypada ocena borowodorku sodu jako środka bielącego. W przypadku obecności intensywnych plam jego użycie nie wydaje się wska-





3. Zmiana liczby podwójnych zgięć papieru podczas starzenia w 105°C: A - niebielonego, B - bielonego NaBH<sub>4</sub>, C - bielonego chloraminą T + Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, D - bielonego chloraminą T + NaBH<sub>4</sub>

zane, gdyż uzyskanie zadowalającego efektu wybielającego jest mało prawdopodobne. Przymuszczalnie uwaga ta dotyczy także pozostałych pochodnych borowodorkowych.

W ślad za innymi autorami /2, 5-11/ trzeba powtórzyć, że używanie borowodorków musi być poprze-

### Bibliografia

- Lienardy A., van Damme P., *A bibliographical survey of the bleaching of paper*, „Restaurator”, vol. 9, 1988, ss. 178-198.
- Burgess H.D., Hanlan J.P., *Degradation of cellulose in conservation bleaching treatments*, Journal IIC-CG, vol 4, 1979, ss. 15-22.
- Griebenow W., *Alterungerscheinungen bei Papier vorwiegend aus chemischer Sicht*, Teil I, „Restauro”, vol. 97, 1991, ss. 329-335.
- Sobucki W., *Badania nad bieleniem papierów zabytkowych (przy użyciu podchlorynu sodu, nadtlenku wodoru i nadmanganianu potasu)*, „Archeion”, vol. 77, 1983, ss. 177-185.
- Burgess H.D., *The colour reversion of paper after bleaching*, [in:] Conservation of Library and Materials and the Graphic Arts, London: 1987, ss. 57-70.
- Burgess H.D., *The elimination of chloramine-T residues through the use of reducing agent anti-chlors*, ICOM Committee for Conservation 6th Triennial Meeting, Ottawa, Nr 81/14/12 (Paris ICOM, 1981), ss. 1-15.
- Burgess H.D., *The bleaching efficiency and colour reversion of three borohydride derivatives*, [in:] Preprints to the 10th Annual Meeting of the AIC, Milwaukee, Wisconsin (Washington, D.C.: AIC, 1982), ss. 40-48.
- Burgess H.D., *Practical considerations for conservation bleaching*, Journal IIC-CG, vol 13, 1988, ss. 11-26.
- Burgess H.D., *The stabilization of cellulosic fibres by boronhydride derivatives*, 9th Triennial Meeting, Dresden 1990.
- Lienardy A. van Damme P., *Resultats de recherches experimentales sur le blanchiment du papier*, Stud. in Consvr., vol. 34, 1989, ss. 123-127.

## Research into the Application of sodium borohydride in the Conservation of Paper

Paper dating from 1856 was bleached by means of three different methods, with sodium borohydride, chloramine T with sodium tiosulphate and chloramine T with

dziane staranną selekcją obiektów. Te z nich, które są wykonane na słabym papierze lub na papierze niezaklejonym i słabo zaklejonym nie mogą być poddawane działaniu tych związków.

Borowodorek sodu okazał się skuteczniejszym antichlorem niż tiosiarczan sodu stosowany po bieleniu chloraminowym, chociaż w obydwu przypadkach zlikwidowanie ujemnych skutków działania chloraminy T okazało się niemożliwe. Potwierdzono także skuteczność stosowanej w pracowniach Biblioteki Narodowej i Akademii Sztuk Pięknych w Warszawie metody odkwaszania przy użyciu roztworu Ca(OH)<sub>2</sub> i wzmacniania papieru metylocelulozą.

Tab. 1 Zmiana żółtości papieru w trakcie starzenia

Sposób traktowania	żółtość (w%) po czasie starzenia (w dobach)				
	0	3	6	12	24
A-bez bielenia	12,60	15,09	16,27	17,93	21,14
B-borowodorek sodu	9,40	11,82	13,07	14,94	16,83
C-chloramina T+Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,34	13,66	14,99	17,04	18,78
D-chloramina T+NaBH <sub>4</sub>	8,40	11,60	12,57	14,28	15,88

Tab. 2 Zmiana pH papieru w trakcie starzenia

Sposób traktowania	pH papieru po czasie starzenia (w dobach)				
	0	3	6	12	24
A-bez bielenia	8,54	8,50	8,34	8,14	8,10
B-borowodorek sodu	8,62	8,55	8,44	8,42	8,36
C-chloramina T+Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,80	8,59	8,48	8,25	8,04
D-chloramina T+NaBH <sub>4</sub>	8,51	8,37	8,32	8,32	8,30

- Trobas K., *Papierrestaurierung in Archive, Bibliotheken und Sammlungen*, Akademische Druck- u. Verlagsanstalt, Graz (Austria), 1980, ss. 126-127.
- Daniels V., *The elimination of bleaching agents from paper*, „The Paper Conservator”, vol. 1, 1976, ss. 9-11.
- Hey M., *Paper bleaching: its simple chemistry and working procedure*, „The Paper Conservator”, vol. 2, 1977, ss. 10-23.
- Hofenk de Graaff, J., *The effect of chloramine-T on paper*, ICOM Committee for Conservation, 4th Triennial Meeting, Venice, Nr 75/15/14 (Paris, ICOM 1975), ss. 1-17.
- Sobucki W., *Bielenie papierów zabytkowych chloraminą T*, „Ochrona Zabytków”, 1983 nr 3-4, ss. 219-223.
- Stopień białości (R<sub>457</sub> oraz żółtość oznaczano na spektrofotometrze Elrepho 2000 zgodnie z ISO 2470, w warunkach: udział UV — 0%, przysłona — 12 mm.
- Rosa H., Moroz A., *A thermal method of artificial ageing of paper and its use conservation analysis*, 7. „Internationaler Graphischer Restauratorentag”, Uppsala 1991.
- Obciążenie zrywające (siłę potrzebną do zerwania paska papieru o szerokości 15 mm) oznaczano według PN-83/P-50133. Odległość uchwytów — 50 mm.
- Liczbę podwójnych zgięć (o kąt 180°) oznaczano metodą Schoppera zgodnie z PN-73/P-50134.
- pH wyciągu wodnego oznaczano zgodnie z PN-84/P-50109, metodą ekstrakcji na zimno (nawazka 0,5 g, czas ekstrakcji 30 min., woda redestylowana o przewodności poniżej 0,1 mS/m).

sodium borohydride as anti-bleaches. After the bleaching, the paper was deacidified with a solution of Ca(OH)<sub>2</sub> and structurally reinforced with methylocelulose. Accelerated



ageing 105°C for 24 nights and days) enabled to examine: the degree of whiteness, yellowness, pH of the water extract, tearing load and the number of double folds. It was found that the sodium borohydride has a positive impact on the durability of the paper. The sodium borohydride also proved to be a better anti-bleach than the sodium tiosulphate after chloramine bleaching. On the other hand, the small growth of whiteness obtained in the course of research questions the purposefulness of using sodium borohydride as well as probably other derivatives as bleaches.

Fig. 1. Alterations of the whiteness of paper during ageing in 105°C:

- A — unbleached
- B — bleached with  $\text{NaBH}_4$
- C — bleached with +  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- D — bleached with +  $\text{NaBH}_4$

Fig. 2. Alterations of load which tears paper during ageing in 105°C:

Fig. 3. Alterations of the number of double folds during ageing in 105°C

Time (h)	0	1	2	3	4	5
Whiteness	12.00	12.10	12.20	12.30	12.40	12.50
Yellowness	10.50	10.60	10.70	10.80	10.90	11.00
pH	7.50	7.60	7.70	7.80	7.90	8.00
Tearing load	15.00	15.10	15.20	15.30	15.40	15.50
Double folds	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.50

Time (h)	0	1	2	3	4	5
Whiteness	12.00	12.10	12.20	12.30	12.40	12.50
Yellowness	10.50	10.60	10.70	10.80	10.90	11.00
pH	7.50	7.60	7.70	7.80	7.90	8.00
Tearing load	15.00	15.10	15.20	15.30	15.40	15.50
Double folds	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.50

