

Władysław Sobucki

Kleje stosowane do renowacji papieru

Ochrona Zabytków 50/3, 300-307

1997

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, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

KLEJE STOSOWANE DO KONSERWACJI PAPIERU

Wśród substancji klejących, stosowanych w trakcie konserwacji obiektów zabytkowych o podłożu z papieru, uprzywilejowaną pozycję zajmują kleje naturalne, zarówno pochodzenia roślinnego — kleje skrobiowe czyli klajstry, jak i pochodzenia zwierzęcego — żelatyna, klej skórny i inne.

Klajstry to w ogóle jedne z najstarszych klejów używanych przez człowieka. Znane były już w starożytnym Egipcie i w starożytnych Chinach. Nadal zajmują szczególne miejsce w chińskiej i w japońskiej sztuce malarskiej.

Kleje pochodzenia zwierzęcego także od dawna związane są z papierem. Od XIII w. służą do powierzchniowego zaklejania gotowych arkuszy. Spotyka się je także jako spoiwo w składzie starych atramentów i farb. Były i są stosowane do gruntowania papierów w trakcie przygotowywania ich do prac artystycznych.

W konserwacji papieru duże znaczenie mają także pochodne celulozy, które, jako modyfikowane substancje naturalne, zgodnie z sugestią O. Wächtera, można uważać za związki pośrednie pomiędzy naturalnymi i sztucznymi¹.

Natomiast z oporami, rzadko i tylko w szczególnych przypadkach konserwatorzy papieru sięgają po kleje mające całkowicie synetyczny rodowód. Zapewne dlatego, że w przeszłości niektóre z nich były już przyczyną znacznych uszkodzeń w książkach i grafikach (por. il. 1).

Kleje stosowane w konserwacji papieru powinny charakteryzować się wieloma specyficznymi właściwościami:

a) powinny być odwracalne, tzn. powinna istnieć możliwość łatwego usunięcia sklejenia, gdy tylko zaistnieje taka potrzeba;

b) powinny charakteryzować się dużą odpornością mikrobiologiczną; użyty klej nie powinien sprzyjać rozwojowi grzybów i owadów w konserwowanym obiekcie;

c) powinny wykazywać doskonałą przezroczystość i nie powinny być zabarwione;

d) nie powinny „ściągać”, tzn. papier w miejscu sklejenia nie powinien ulegać sfalowaniu, a powierzchnia papieru powinna być równa, płaska zarówno w trakcie wykonywania sklejenia, jak i w ostatecznym efekcie;

e) nie powinny usztywniać papieru w miejscu sklejenia; miejsce to powinno pozostać trwale elastyczne;

f) nie mogą wywoływać przebarwień papieru ani jakichkolwiek zmian w farbie drukarskiej, pigmentach, spoiwach malarskich, atramentach itp.;

g) powinny być trwałe, tzn. powinny zachowywać przez długi okres czasu właściwość mocnego i trwałego łączenia papieru.

Idealny, spełniający wszystkie powyższe wymagania klej naturalnie nie istnieje, a wszystkie stosowane w praktyce substancje klejące spełniają je tylko w ograniczonym zakresie.

Klajstry

Klajstry to najbardziej z konserwacją papieru związane kleje pochodzenia roślinnego. Przygotowuje się je przez ogrzewanie z wodą mąki lub krochmalu z nasion wielu roślin: ryżu, pszenicy, żyta i innych. Niekiedy do sporządzania klajstrów używa się krochmalu ziemniaczanego.

Istnieją spore różnice pomiędzy klajstrami przygotowywanymi z mąki i klajstrami przygotowywanymi z krochmalu. Wynikają one z różnic w składzie tych dwu substancji. Krochmal jest praktycznie czystą skrobią. Mąka natomiast obok skrobi zawiera znaczną ilość, bo do 30% substancji towarzyszących: innych niż skrobia substancji węglowodanowych, białek, aminokwasów i soli mineralnych. Ta różnica w składzie powoduje, że klajstry sporządzone w krochmalu należy uznać za lepsze. Są one w porównaniu z klajstrami z mąki bardziej przezroczyste i dają mocniejsze sklejenia. Naturalnie, to różnicowanie jest prawdziwe tylko wtedy, gdy porównuje się klajstry z tego samego surowca.

Skrobia, składająca się z amylozy (do 25%) i z amylopektyny (ponad 75%), wykazuje duże podobieństwo w budowie chemicznej do zasadniczego składnika wszystkich papierów, jakim jest celuloza. Mało, że wszystkie te substancje należą do tej samej grupy związków organicznych — węglowodanów, to także zbudowane są z tego samego cukru prostego — D-glukozy. Inny jest tylko ich sposób połączenia w cząsteczce.

Różnice w strukturze amylozy i amylopektyny sprawiają, że skrobia tworzy ziarna, o różnym wyglądzie w różnych roślinach, a różnice w ich budowie są tyle wyraźne, że umożliwiają identyfikację pochodzenia skrobi². Niekiedy na tej podstawie udaje się także rozpoznać rodzaj klajstru.

1. O. Wächter, *Die Verwendung von Kunststoffen bei der Instandsetzung von Bibliotheksobjekten*, „Bibliothek, Forschung und Praxis”, t. XII, 1988, s. 279–293.

2. E. Holanowska, *Materiałoznawstwo dla studentów Wydziału Konserwacji Dziel Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Warszawie*,

Warszawa 1992, s. 24–27; E. Mirowska, M. Poksińska, B. Rouba, I. Wiśniewska, *Identyfikacja podobraz i spoiw malarskich w zabytkowych dziełach sztuki*, Toruń 1992, s. 180–184.

Aby sklejeń wykonanych klajstrem nie można było zbyt łatwo usuwać, w przeszłości dodawano do nich niekiedy alunu. Powodował on ograniczenie zdolności klajstrów do pęcznienia i w miarę upływu czasu stawały się one klejami praktycznie nieodwracalnymi. Ubocznym skutkiem dodawania alunu było zakwaszenie papieru. Dziś takie stare klajstry są nadal niezwykle trudne do usunięcia i daje się to z trudem osiągać dopiero przy użyciu skalpela, po uprzednim zmiękczeniu ich parą wodną, albo też na drodze enzymatycznej.

Do wad klajstrów należy natomiast ich duża skłonność do pleśnienia. Z tych względów nie można ich stosować bez dodatku odpowiedniego środka zabezpieczającego. Obecnie najczęściej do tego celu wykorzystywana jest Aseptina M, której obecność w ilości 0,2% zabezpiecza klajstry przed rozwojem drobnoustrojów⁶.

Również istotną wadą klejów skrobiowych jest mała elastyczność spoin. Czasami tę wadę ogranicza się dodając do klajstrów plastyfikatorów np. gliceryny, w ilości 1–2 ml na 100 ml wody.

Zdaniem O. Wächtera dobre rezultaty daje stosowanie mieszanego klajstru z krochmalu pszennego i z krochmalu ryżowego. Ten pierwszy zapewnia w mieszaninie dobrą moc sklejenia, drugi zaś polepsza elastyczność miejsca sklejenia po wyschnięciu klajstru⁷.

Wypada więc zgodzić się z poglądami wielu konserwatorów, że mimo licznych wad nie ma dostatecznych powodów, by w pracowniach konserwacji papieru rezygnować z klajstrów⁸.

Kleje pochodzenia zwierzęcego

Z klejów pochodzenia zwierzęcego w konserwacji obiektów o podłożu papierowym zastosowanie znalazły głównie kleje glutynowe, takie jak: klej skórny i żelatyna oraz rzadziej klej pergaminowy, klej króliczy i klej rybi.

Kleje glutynowe uzyskuje się z różnych odpadów zwierzęcych: klej skórny z odpadów skór bydłych, klej rybi z płetw, łusek, skóry i innych odpadów rybich (np. klej jesiotrowy z pęcherzy pławnych tej ryby), klej pergaminowy z rozdrobnionego pergaminu, a klej króliczy ze skrawków skór króliczych czy wreszcie żelatynę, najbardziej czystą postać kleju glutynowego, uzyskuje się przez ogrzewanie w wodzie praktycznie czystego kolagenu, który — jak wiadomo — jest głównym białkiem skóry.

Kleje glutynowe są produkowane w tabliczkach, pe-rełkach, czasem w postaci łusek lub proszku. Wspólną ich cechą jest silne pęcznienie w zimnej wodzie. Napęczniały klej w trakcie ogrzewania ulega całkowite-

mu rozpuszczeniu, a po ochłodzeniu ścięciu. Ponowne podgrzanie kleju powoduje jego upłynnienie. Wielokrotne podgrzewanie kleju, a szczególnie zagotowanie nie jest pożądane, gdyż wtedy obniżają się jego właściwości klejące.

Kleje zwierzęce, podobnie jak klajstry są nieodporne mikrobiologicznie, ich stosowanie wymaga więc także dodatku odpowiedniego środka ochronnego (Aseptina M). Klej skórny jest używany najczęściej przy oprawie książek, żelatyna zaś bywa niekiedy stosowana do strukturalnego wzmacniania (planażu) papieru po kąpielach, wykonywanych w trakcie konserwacji. Sięga się po nią niekiedy także przy zabezpieczaniu w kąpielach partii grafik wrażliwych na środowisko wodne.

Kleje glutynowe wykazują duży zakres pH. Często bywają kwaśne, gdyż pH zbliżone do 5 jest naturalnym odczynem dla tkanki zwierzęcej, a więc także i dla produktów z niej otrzymany. Używając nawet obojętnej żelatyny, należy się więc liczyć z jej stosunkowo szybkim samozakwaszeniem (po 2–3 latach). W przypadku stosowania żelatyny do tzw. planażu papieru, należy zadbać o wyjątkowo dokładne odkwaszenie obiektu przed zabiegiem. Raczej należy natomiast unikać neutralizacji samej żelatyny, gdyż w obecności alkaliów kleje glutynowe tracą znacznie na lepkości i na efektywności sklejan.

Z praktyki konserwatorskiej należy natomiast wykluczyć klej kostny, jako z reguły znacznie ciemniejszy od wymienionych i na ogół bardziej kwaśny. Po wyschnięciu jest on także bardzo twardy i mało elastyczny.

Kleje glutynowe są klejami sklejącymi na gorąco, wykonane zaś nimi spoiny są nieodporne na wilgoć. By tę cechę poprawić, w przeszłości dodawano do nich niekiedy różnych substancji, takich jak alun, tanina lub formalina, które mając zdolność garbowania substancji białkowych, zmniejszały wrażliwość klejów glutynowych na wilgoć, a tym samym poprawiały ich odporność mikrobiologiczną.

Kleje pergaminowy, króliczy czy wreszcie rybi pojawiają się w pracowniach konserwacji papieru sporadycznie i raczej w zastosowaniu do prac nietypowych. Ich właściwości, zarówno zalety jak i wady, nie odbiegają w sposób zasadniczy od właściwości innych klejów glutynowych, choć klej pergaminowy, a szczególnie króliczy uchodzą za kleje dające bardzo elastyczne, a klej rybi wręcz miękkie spoiny⁹. Preferowanie ich w niektórych pracowniach podyktowane jest jednak raczej dotychczasową praktyką i często bardzo długą tradycją.

Pewnego komentarza wymaga używanie kleju pergaminowego. Każdy konserwator, gdy zechce się posługiwać takim klejem, musi go sobie sam wyprodu-

6. Aseptina M., handlowa nazwa estru metyloвого kwasu beznosowego, por. A. Strzelczyk, *Środki i metody zwalczania grzybów i owadów na zabytkach z papieru i skóry* (w: *Konserwacja zbiorów bibliotecznych, Międzynarodowa Narada Ekspertów*, Warszawa 1992, s. 71–82.

7. O. Wächter, *Restaurierung und Erhaltung von Büchern*, „Archivalien und Graphiken”, Wein-Köln-Graz 1982, s. 128–129.

8. N. G. Gierasimowa, W. A. Koziriewa, Z. A. Zagulajewa, op. cit.

9. O. Wächter, *Restaurierung und...*, op. cit.

kować. Istnieje wiele przepisów na wytwarzanie kleju pergaminowego przez ogrzewanie skrawków pergaminu z wodą. Niedawno zostały one zebrane i szczegółowo przeanalizowane przez A. R. Margotiewą i G. Z. Bykową¹⁰.

Autorki odrzuciły przede wszystkim sporządzanie kleju pergaminowego z udziałem octu, który wprawdzie polepszał warunki hydrolizy kolagenu w trakcie ogrzewania pergaminu, ale jednocześnie skutecznie zakwaszał klej, co jest ze wszech miar niepożądane. Zrezygnowały także z dodawania do kleju alkoholu, który — ich zdaniem — zmniejsza elastyczność błonek klejowych po wyschnięciu.

Autorki w licznych próbach wykazały, że optymalny czas ogrzewania skrawków pergaminu z wodą wynosi 6 godzin. Przedłużenie czasu ogrzewania nie zwiększa zasadniczo ilości uzyskiwanego kleju, a pogarsza jego właściwości. Ważny natomiast jest wybór pergaminu do sporządzenia kleju. Najlepszy klej uzyskiwano z pergaminu cienkiego, delikatnego.

Uwzględniając powyższe uwagi, klej pergaminowy należałoby sporządzać w sposób następujący: drobne skrawki pergaminu (np. uzyskane przez zeszkobanie) należy zalać 3–4-krotnie większą ilością wody i pozostawić na noc w celu dobrego spęcznienia. Następnie ogrzewać na łaźni wodnej, w naczyniu z chłodnicą zwrotną, przez 6 godzin w temperaturze 70 do 80°C.

Po ugotowaniu i zlaniu z nad nierozgotowanego pergaminu, klej może być wysuszony i przechowywany w postaci stałej oraz przygotowywany bezpośrednio

przed użyciem, tak jak każdy inny klej glutynowy. Postępowanie takie jest na ogół konieczne, gdyż zwykle w trakcie ogrzewania pergaminu nie uzyskuje się wymaganej gęstości kleju.

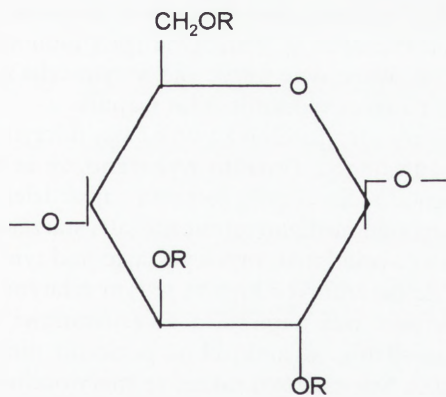
Pochodne celulozy

Jako kleje zastosowanie znalazły dwa typy pochodnych celulozy: etery i estry. Te pierwsze uzyskuje się przez eteryfikację grup hydroksylowych w celulozie, tzn. przez zastąpienie w nich wodorów rodnikami organicznymi. Najbardziej znanymi eterami celulozy są metyloceluloza, karboksymetyloceluloza i hydroksypropyloceluloza (por. il. 2).

Dla odmiany estry celulozy powstają w wyniku estryfikacji grup hydroksylowych w celulozie, której ulegają one pod wpływem kwasów. Do najbardziej znanych estrów celulozy należą: azotan celulozy i octan celulozy, czyli acetyloceluloza (por. il. 3).

Właściwości poszczególnych pochodnych celulozy zależą w dużej mierze od stopnia podstawienia grup hydroksylowych w cząsteczce celulozy. W każdej jednostce glukozy w celulozie są trzy grupy hydroksylowe i każda z nich może ulec eteryfikacji bądź estryfikacji. Maksymalny stopień podstawienia może więc wynosić 3. Stopień eteryfikacji 2 np. dla metylocelulozy oznacza, że statystycznie grupą metylową ($-\text{CH}_3$) zostały podstawione wodory w dwu grupach hydroksylowych każdej jednostki glukozy¹¹.

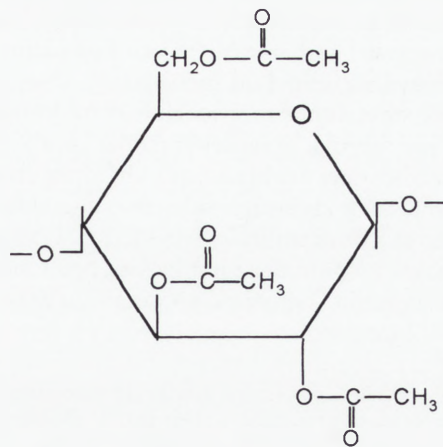
Metyloceluloza, (MC) została otrzymana po raz pierwszy w 1905 r., a metody otrzymywania zarówno jej jak i innych eterów celulozy zostały opatentowane w Anglii, Francji i w Niemczech po 1912 r.¹² W zależności od stopnia eteryfikacji grup hydroksylowych, metyloceluloza może rozpuszczać się w wodzie oraz



- R = $-\text{CH}_3$, metyloceluloza
 R = $-\text{CH}_2\text{COONa}$, karboksymetyloceluloza (sól sodowa)
 R = $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, hydroksypropyloceluloza (Klucel)

2. Etery celulozy

2. Cellulose ethers



3. Acetyloceluloza

3. Cellulose acetate

10. A. R. Margotiewa, G. Z. Bykowa, *Die Herstellung von Pergamentkleber und seine Verwendung bei der Restaurierung alter Handschriften*, „Restaurio” t. 95, 1989, s. 49–51.

11. C. Baker, *Methylcellulose and sodium carboxymethylcellulose:*

a handout (w:) AIC Conference, Book and Paper Group, Milwaukee, 1982; S. Prosiński, *Chemia drewna*, Warszawa 1969, s. 230–234.

12. A. Siemaszko, S. Porejko, *Kleje naturalne i syntetyczne*, Warszawa 1961, s. 226–228.

w wielu popularnych rozpuszczalnikach. Metyloceluloza niskozmetylowana, o stopniu podstawienia poniżej 1,1, jest rozpuszczalna tylko w roztworach silnych zasad.

Metyloceluloza o stopniu podstawienia w granicach 1,4–2,4 (średniozmetylowana) jest rozpuszczalna w wodzie i takie metylocelulozy są najczęściej wykorzystywane w konserwacji. MC o stopniu podstawienia w granicach 2,4–2,8 staje się rozpuszczalna w chloroformie, metanolu, etanolu, eterze etylowym, acetonie oraz w mieszaninie metanolu i chlorku metylenu (4:1) i w innych jeszcze rozpuszczalnikach¹³.

Rosjanie nieco inaczej charakteryzują przydatność metylocelulozy do konserwacji papieru. Uważają, że powinna ona zawierać dokładnie 31,4–31,8% grup metoksyowych ($-OCH_3$)¹⁴, co odpowiada stopniowi podstawienia ok. 2,4.

Od stopnia zmetylowania zależy też higroskopijność metylocelulozy, przy czym najbardziej higroskopijne są etery niskozmetylowane¹⁵.

Charakterystyczną cechą metylocelulozy jest jej nietypowe zachowanie się w kontakcie z wodą. Rozpuszcza się ona dobrze w zimnej wodzie, przy czym im niższa temperatura wody, tym jej rozpuszczalność jest lepsza i odwrotnie, rozpuszczalność metylocelulozy zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury wody. W gorącej wodzie metyloceluloza się nie rozpuszcza, a jej roztwory ogrzane do temp. 40–70°C ulegają odwracalnemu żelowaniu¹⁶.

Rozpuszczanie metylocelulozy w wodzie nie następuje natychmiast, lecz stopniowo. Przy przygotowywaniu roztworów metylocelulozy zaleca się następujący tok postępowania: odważoną ilość metylocelulozy zalewa się niewielką ilością gorącej wody o temperaturze 80–85°C i pozostawia do spęcznienia, mieszając od czasu do czasu zawartością. Po kilku minutach rozcieńcza się „zaczyn” zimną wodą do uzyskania wymaganego stężenia. Uzyskuje się jednorodny, doskonale przezroczysty, bezbarwny roztwór koloidalny o gęstości i lepkości zależnej od stężenia¹⁷.

Zakres stosowania metylocelulozy w konserwacji papieru jest szeroki. Przede wszystkim jako klej, gdyż daje przezroczyste, nie błyszczące i bardziej elastyczne w porównaniu z klejami sklejenia, charakteryzując się przy tym jednak mniejszą siłą klejącą. Przy uzupełnianiu ubytków potrzebna jest bardzo gęsta metyloceluloza, o stężeniu w granicach 4 do 5%, a przy dublowaniu — 2 do 5%¹⁸.

Metyloceluloza nadaje się doskonale do mieszania z innymi klejami na bazie wodnej. Zmieszana z klejami, np. w stosunku 1:1 nadaje im biostatyczność oraz poprawia elastyczność miejsca sklejenia. Taki mieszany klej jest jednocześnie mocniejszy od samej metylocelulozy. Metylocelulozę dodaje się niekiedy do kleju w innych proporcjach w celu poprawienia użytkowych właściwości kleju, takich jak np. smarowność¹⁹.

Metylocelulozę stosuje się także do strukturalnego wzmocnienia papieru, jakkolwiek uzyskuje się wtedy jakościowo inny efekt. Włókna w papierze nie wydają się połączone z sobą tak ściśle, jak w przypadku stosowania żelatyny, a papier sprawia wrażenie mniej zwartego. Używa się metylocelulozy o stężeniu 0,5–1%, gdy zabieg wykonywany jest metodą kąpieli oraz o stężeniu do 1,5%, gdy nanosi się ją na powierzchnię papieru przez smarowanie z jednej bądź z obydwu stron²⁰.

Otto Wächter zaleca używanie metylocelulozy z dodatkiem wodorowęglanu magnezu, uzyskując w jednym zabiegu obok wzmocnienia także odkwaszenie obiektu²¹. Jest to bardzo interesująca możliwość, przydatna szczególnie, gdy pracuje się nad obiektami bardzo zniszczonymi, kiedy konserwator nie może pozwolić sobie na nadmierną liczbę kąpiei. Wydaje się przy tym, iż nanoszenie środka odkwaszającego w kleju można traktować tylko jako zabieg wspomagający odkwaszanie. Nanoszenie na obiekt środka odkwaszającego z kąpieli wodnej stwarza bowiem warunki do lepszej jego penetracji w strukturę papieru, a także we włókno.

W pracowniach konserwatorskich zarówno Akademii Sztuk Pięknych w Warszawie jak i Biblioteki Narodowej w Warszawie używa się w tym celu z powodzeniem również wodorotlenku wapnia.

Roztwory metylocelulozy wykazują odczyn zbliżony do neutralnego. Ponadto wykazano, że ze wszystkich pochodnych celulozy jest ona najbardziej odporna na starzenie zarówno termiczne jak i starzenie polegające na naświetlaniu, przewyższając pod tym względem wiele naturalnych klejów, w tym żelatynę i skrobię. Nie zakwasza papieru, a raczej stanowi swoisty bufor, stabilizując w nim pH na poziomie nieco wyższym od 7. Stwierdzono także, że metyloceluloza nie podlega gniciu, nie jest pożywką dla mikroorganizmów, a jej dodatek do papieru hamuje rozwój grzybów²². Według Zagulajewej wpływ ten jest tym więk-

13. J. Ciabach, *Właściwości żywic sztucznych stosowanych w konserwacji zabytków*, Toruń 1992, s. 149–151; O. Wächter, *Für die Praxis: Cellulosester in Restaurierung und Konservierung, IADA-Mitteilungen* 6/94, „Restaur”, t. 99, 1993, s. 392–393; O. Wächter, *Die Verwendung...*, op. cit.; C. Baker, op. cit..

14. N. G. Bielenkaja, E. H. Kuzniecowa, *Mietodika primienienija wodorastworimoj metylocelulozy pri riestawracji knig i dokumentow* (w:) *Pricziny razruszenija pamiatnikow pismienności i pieczati*, Leningrad 1967, s. 114–118.

15. J. Ciabach, op. cit.

16. C. Baker, op. cit.; I. Biały, M. Roznerska, *Badanie możliwości zastosowania metylocelulozy jako spoiwa farb do punktowania ma-*

lowidel ściennych, „Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo”, t. 12, 1987, s. 45–50; O. Wächter, *Die Verwendung...*, op. cit.

17. C. Baker, op. cit.

18. C. Baker, op. cit.; N. G. Bielenkaja, E. H. Kuzniecowa, op. cit.

19. K. Trobas, *Papierrestaurierung in Archiven, Bibliotheken und Sammlungen*, Graz 1980, s. 249–250; O. Wächter, *Restaurierung und...*, op. cit.

20. N. G. Bielenkaja, E. H. Kuzniecowa, op. cit.

21. O. Wächter, *Für die Praxis...*

22. M. Froehlich, *Wzmocnianie papieru roztworami metylocelulozy i jej pochodnych*, „Ochrona Zabytków”, t. 30, 1977, s. 66–69;

szy im w metylocelulozie jest większy stopień podstawienia²³.

Obok wspomnianej już niedostatecznej siły sklejanania, do poważnych wad metylocelulozy należy zaliczyć jej dużą wrażliwość na wilgoć. Przyrost masy metylocelulozy wskutek pochłaniania wilgoci z powietrza o wilgotności względnej 50% wynosi 5%, o wilgotności 75%–10%, a przy wilgotności 100% aż 40%²⁴. Obawa, że w trakcie pobytu obiektów o podłożu papierowym w magazynach nieklimatyzowanych, w zmiennej temperaturze i wilgotności, sklejenia wykonane metylocelulozą nie zawsze okażą się trwałe, wydaje się być zasadna.

Przykładowe nazwy handlowe metylocelulozy: Metylan, Tylose M. Culminal, Methocel A. Methofas.

Karboksymetyloceluloza, CMC znana jest od 1947 r. W pracowniach konserwatorskich znalazła zastosowanie rozpuszczalna w wodzie sól sodowa karboksymetylocelulozy, o niskim stopniu eteryfikacji w granicach 0,2 do 1,2²⁵. Stosuje się ją na ogół wymiennie z metylocelulozą, choć w odróżnieniu od niej rozpuszcza się także w gorącej wodzie. W porównaniu z metylocelulozą wykazuje lepsze właściwości klejące, ale mniejszą biostatyczność. Możliwe jest również mieszanie obydwu pochodnych z sobą, np. w stosunku 1:1.

Sól sodowa karboksymetylocelulozy ma charakter jonowy. Do jej roztworów nie można więc dodawać środków odkwaszających zawierających jony Ca(II), Mg(II) lub Ba(II), które obniżają lepkość kleju i powodują jego zmętnienie. CMC jest w zasadzie nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych, choć daje się uzyskać jej roztwory w 50% alkoholu etylowym²⁶.

Nazwy handlowe karboksymetylocelulozy: Tylose CB (RFN), Cellofas-B 3500 (Anglia), Cellulose Gum CMC (USA).

Hydroksypropyloceluloza. Wraz z pozostałymi eterami celulozy uważana jest za mniej trwałą pochodną w porównaniu z metylocelulozą i z karboksymetylocelulozą. Jest rozpuszczalna w zimnej wodzie, o temperaturze nie przekraczającej 38°C. Przy przekroczeniu temperatury 45°C mocno pęcznieje i wytrąca się. Przy ochłodzeniu znów tworzy przezroczysty roztwór koloidowy. Dobrymi rozpuszczalnikami dla hydroksypropylocelulozy są także polarne rozpuszczalniki, takie jak: metanol, etanol, izopropanol, chloroform, octan metylu, dimetyloformamid i inne. Hydroksypropyloceluloza nie rozpuszcza się natomiast w benzenie, toluenie i ksylenie.

Błony tworzone przez hydroksypropylocelulozę są bardzo miękkie i elastyczne. Są także termoplastyczne.

Przygotowując wodny roztwór, należy postępować podobnie jak w przypadku metylocelulozy. Proszek hydroksypropylocelulozy należy zalać sześcioma częściami wagowymi wody o temperaturze ok. 60°C, ale nie wyższej. W ciągu kilku minut, w trakcie mieszania uformuje się gęsta masa; do tego momentu temperatura nie powinna spaść poniżej 50°C. Teraz należy dodać pozostałą ilość wody o temperaturze pokojowej. Kontynuując mieszanie, w ciągu, ok. 10 min. uzyskuje się przezroczysty roztwór. Przygotowany roztwór należy chronić przed światłem.

Hydroksypropyloceluloza najlepsze właściwości klejące wykazuje, gdy pH roztworu utrzymane jest w granicach 6–8. Uważa się, że środek ten jest bardziej przydatny do impregnacji i wzmacniania papieru niż jako klej. Hydroksypropyloceluloza została ostatnio przebadana, z pozytywnym wynikiem, w zastosowaniu do wzmacniania pigmentów i barwników na papierze²⁷.

Firma „Hercules” produkuje tę pochodną pod nazwą Klucel w sześciu odmianach, różniących się pomiędzy sobą lepkością.

O. Wächter wskazuje na możliwość użycia Klucelu G w roztworze metanolowym z dodatkiem węgla metylomagnezowego jako środka odkwaszającego.

Inne etery celulozy tworzą roztwory w różnych rozpuszczalnikach organicznych. Są one mniej odporne na starzenie w porównaniu z metylocelulozą i karboksymetylocelulozą i dlatego w pracowniach konserwatorskich należy po nie sięgać nie w pierwszej kolejności.

Nazwy handlowe niektórych z nich:

Ethocel—etyloceluloza; Tylose H. Natrasol, Cellosize — hydroksyetyloceluloza; Ethylose 400 — etylohydroksyetyloceluloza.

Acetyloceluloza (Octan celulozy). Do niedawna, szczególnie w archiwach, było dość popularne stosowanie jako klej rozpuszczalnej w acetonie acetylocelulozy o stosunkowo wysokim stopniu esteryfikacji, w granicach 2,2–2,6. Po odparowaniu rozpuszczalnika acetyloceluloza tworzy przezroczyste, ale dość kruche i łamliwe błonki. W celu poprawienia elastyczności acetylocelulozy, dodaje się do niej plastyfikatorów, najczęściej ftalanu dwuetylu lub ftalanu dwubutyłu.

W postaci cienkiej folii octan celulozy został użyty w latach czterdziestych przez W. J. Barrowa w tzw. procesie laminacji, w którym czasami zabezpiecza się pochodzące z XIX i z XX w. książki, gazety i akta, wykonane na bardzo osłabionym, nietrwałym papierze, zawierającym ścier drzewny. Laminacja acetylocelulozą polegała na wtopieniu i wprasowaniu folii w strukturę papieru w podwyższonej temperaturze i przy du-

I. Biały, M. Roznerska, op. cit.; O. Wächter, *Die Verwendung...*, op. cit.

23. Z. A. Zagulajewa, *Biostoikost' niekotorych widow metylocelulozy perspektiwnych dla primienienija w restawracionnoj praktiki*, (w:) *Starienije bumagi*, Moskwa–Leningrad 1965, s. 112–116.

24. J. Ciabach, op. cit.

25. Tamże.

26. O. Wächter, *Die Verwendung...*, op. cit.; O. Wächter, *Für die Praxis...*, op. cit.

27. M. Bicchieri, B. Mucci, *Hydroxypropyl Cellulose and Polyvinyl Alcohol on Paper as Fixatives for Pigments and Dyes*, „Restaurator”, t. 17, 1996, s. 238–251.

żym docisku (temp. 155–175°C, czas — 2,5 min.). Wykonywano ją jednostronnie, bądź dwustronnie. Stosowano także w kombinacji z bibułkami.

W Indiach opracowano metodę tzw. laminacji na zimno, która polegała na tym, że arkusz folii z octanu celulozy, po umieszczeniu na karcie przeznaczonej do laminowania traktowany był acetonem. Folia rozpuszczając się w acetonie wnikała w strukturę papieru, dokładnie go wysycając. W metodzie przewidywano także stosowanie dodatkowego wzmocnienia bibułką²⁸.

Obecnie acetylocelulozę uważa się za bardzo nietrwały produkt i eliminuje się ją z użycia. Jako ester, acetyloceluloza ulega dość szybko postępującej hydrolizie z odtworzeniem, skutecznie niszczącego papier, kwasu octowego. W wyniku tych zmian folia acetylocelulozowa żółknie i staje się krucha, a wraz z nią definitywnie rozpada się niszczonej przez kwas octowy zalaminowany obiekt²⁹.

Zabezpieczanie bardzo zniszczonych zbiorów z XIX i z XX w. metodą laminacji nie zostało zarzucone, lecz udoskonalone. Folia acetylocelulozowa została wyparta przez inne, lepsze. Współcześnie chętnie używa się do tego celu zamiast folii rodzaju włókniny poliamidowej, obniżającej tylko w niewielkim stopniu czytelność tekstu po zalaminowaniu, a umożliwiającą za to wykonywanie na obiekcie mokrych zabiegów konserwatorskich, np. odkwaszenia. Stosuje się także w podobnej technice bibułkę z fabrycznie naniesioną warstwą termoplastycznego kleju, którego głównym składnikiem są żywice akrylowe³⁰.

Zwolennicy acetylocelulozy zawsze podkreślali dobrą odwracalność zabiegu. Już krótkotrwałe działanie acetonem na zalaminowaną kartę pozwala rozkleić zalaminowane miejsce. Tak jest niewątpliwie, gdy próbę rozklejania podejmuje się wkrótce po zalaminowaniu. Próby przeprowadzenia delaminacji po kilku latach nie kończą się już jednak pełnym sukcesem.

Warto także pamiętać, że możliwość odwrócenia zabiegu nie jest równoznaczna z całkowitym usunięciem acetylocelulozy z papieru. Według własnych badań, przy stosowaniu acetylocelulozy w postaci kleju o stężeniu 8%, co prawda przy używaniu jako papieru testowego bardzo chłonnej bibuły Whatman-1, uzyskano stopień usunięcia acetylocelulozy zaledwie ok. 40%. Jednocześnie w trakcie ogrzewania przez 72 godz. w temp. 90°C i po naświetlaniu przez 30 godz. lampą kwarcową uzyskano spadek pH z 7,1 do 4,3³¹.

Jeszcze w jednym zabiegu, z powodu braku lepszych materiałów, konserwatorzy zmuszeni byli w przeszłości niekiedy uciekać się do pomocy acetylocelulozy, a mianowicie w przypadku bardzo zniszczonej grafiki lub mapy, która była naklejona na również zniszczoną tzw. podkładkę, czyli inny arkusz wzmacniającego papieru, kartonu lub tektury. Aby w trakcie usuwania starej podkładki, a najczęściej zachodzi taka konieczność, nie nastąpiła całkowita dezintegracja obiektu, od strony lica zabezpiecza się go bibułką przyklejaną na klej, który musi być nieważliwy na środowisko wodne. Tym klejem czasem był roztwór acetylocelulozy w acetonie. Dokładniej przebieg zabiegu opisały E. Ważyńska i W. Wołk-Jezińska³².

Współcześnie również i w takich zabiegach raczej należałoby rozważać możliwość zastosowania nieważliwych na środowisko wodne eterów celulozy: metylohydroksymetylocelulozy (Tylose MB), lub etylocelulozy, albo też w ostateczności sięgnąć po żywice akrylowe.

Preparaty handlowe acetylocelulozy noszą nazwy: Cellit, Arnel, Tricel, Trilan.

Żywice sztuczne w konserwacji papieru

W konserwacji obiektów zabytkowych o podłożu papierowym, w odróżnieniu od konserwacji wielu innych zabytków, żywice sztuczne znajdują mniejsze zastosowanie niż klejstwy, kleje glutynowe i pochodne celulozy. Niektóre z nich stosuje się w pewnych pracach pomocniczych, niektóre są także zalecane do pewnych prac szczególnych.

Spośród żywic sztucznych stosunkowo najczęściej sięga się po poliakrylany, między innymi po produkty niemieckiej firmy „Röhm” z Darmstadt, która produkuje je specjalnie do celów konserwatorskich. Żywice akrylowe firmy „Röhm” oferowane są w trzech różnych postaciach: jako dyspersje wodne, pod nazwą handlową Plextole, jako roztwory w rozpuszczalnikach organicznych — Plexisole i w postaci stałej (granulki, proszki) — Plexigumy.

W nazwach produktów firmy „Röhm” dodatkowo użyte są oznaczenia literowe precyzujące skład polimeru³³. Litera A użyta w nazwie informuje, że mamy do czynienia z poliakrylanem metylu, litera B — z poliakrylanem etylu, litera D — z poliakrylanem butylu, litera M — z polimetakrylanem metylu, litera N —

28. W. Feindt, *Kunststoffe in der Schriftgutrestaurierung*, „Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie”, Sonderheft 31: *Dauerhaftigkeit von Papier*, Frankfurt am Main 1980, s. 101–114; K. Plochocki, *Laminacja papierów czerpanych*, „Ochrona Zabytków”, t. 23, 1970, s. 115–118.

29. D. Aubier, M. Bengino, A. C. Brandt, N. Silve, *Degradation Caused by Cellulose Diacetate: Analysis and Proposals for Conservation Treatment*, „Restaurator”, t. 17, 1996, s. 130–143; O. Wächter, *Die Verwendung...*, op. cit.

30. D. Rams, *Taśmy samoprzylepne*, „Biuletyn Informacyjny KDS”, t. 5, 1994, s. 5–9.

31. W. Sobucki, *Badania nad możliwością zastosowania żywic akrylowych Plextol B-500 i Plextol D-360 w konserwacji papierów zabytkowych*, mpis, Wydział Konserwacji Dzieł Sztuki ASP, Warszawa 1983–1984.

32. E. Ważyńska, W. Wołk-Jezińska, *Porównanie metod konserwacji na przykładzie dwóch obiektów w stanie destruktu*, „Ochrona Zabytków”, t. 34, 1981, s. 184–188.

33. H. Moroff, *Polyacrylharze als Hilfsmittel für die Restaurierung*, „Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie”, Sonderheft 31: *Dauerhaftigkeit von Papier*, Frankfurt am Main 1980, s. 171–180.

z polimetakrylanem etylu i litera P — z polimetakrylanem butylu. Jeżeli w nazwie użyta jest dodatkowo litera V — oznacza to, że żywica jest zdolna do sieciowania.

Nazwy żywic akrylowych firmy „Röhm” uzupełnione są poza tym liczbą, która wyraża w skali od 100 do 1000 twardość tworzonych przez nie błon. Liczby mniejsze od 500 — to błony miękkie, elastyczne, 500 do 700 — błony o średniej twardości i powyżej 700 — błony twarde.

Przykładowo, Plextol D-300 jest dyspersją wodną poliakrylanu butylu, tworzącą po wyschnięciu błony miękkie.

Żywice akrylowe należą do odwracalnych substancji klejących, gdyż stosunkowo łatwo rozpuszczają się w licznych rozpuszczalnikach organicznych, z których najczęściej wymieniany jest octan etylu. Należy jednak jeszcze raz podkreślić, że odwracalność kleju nie jest równoznaczna z całkowitym jego usunięciem z papieru.

W literaturze opisano szereg zastosowań żywic akrylowych firmy „Röhm” w pracach związanych z konserwacją obiektów o podłożu z papieru, między innymi³⁴:

- Plexigum P-24 w postaci roztworu w octanie etylu do zabezpieczania w kąpielach wodnych barwnych inicjałów, zapisków rękopiśmiennych, stempli itp.
- Plexisol B-597 do sporządzania folii do laminowania kruchych, bardzo osłabionych kart.
- Plexisol B-550 jako fiksatywę do pasteli.
- Plextol D-360, Plextol D-541, Plexisol BV 396 i inne do strukturalnego wzmacniania papierów ze ścierem drzewnym.

Do poliakrylanów należą także produkowany przez firmę „Rohm and Haas” (USA) Paraloid B-72, jeden z najczęściej stosowanych obecnie i — jak pisze J. Ciabach³⁵ — jeden z najlepszych materiałów syntetycznych jakim obecnie dysponuje konserwacja zabytków.

Paraloid B-72 jest kopolimerem metakrylanu etylu (70%) i akrylanu metylu (30%), o stopniu polimeryzacji ok. 900. Znalazł różnorodne zastosowanie w konserwacji, m.in. malowideł ściennych, drewna i kamienia. W konserwacji papieru stosowany jest niekiedy do zabezpieczania w kąpielach partii wrażliwych na wodę.

Żywice akrylowe wchodzi na ogół także w skład klejów stosowanych w taśmach samoprzylepnych, np. Filmoplast P i Filmoplast P90, a także w przeznaczony do laminowania taśmie Filmoplast R firmy „Hans Neschen International”³⁶.

Poliakrylany wypierają z zastosowania w konserwacji papieru inne polimery. Są od nich na ogół bardziej elastyczne i bardziej trwałe. Wcześniej, w niektórych pracowniach i w ograniczonym zakresie, stosowano polialkohol winylowy, który zresztą przez niektórych autorów jest nadal polecany do niektórych prac³⁷.

Polialkohol winylowy należy do niezbyt licznej grupy polimerów rozpuszczalnych w wodzie. Uzyskuje się go najczęściej przez hydrolizę polioctanu winylowego; jego własności zależą więc także od uzyskanego stopnia hydrolizy.

Polialkohol winylowy uważany jest za polimer dość odporny, nie żółknie pod wpływem światła, choć ulega stopniowej degradacji. Dotyczy to jednak tylko bardzo czystych produktów. Te z nich, które zawierają zanieczyszczenie alkaliczne pozostające po hydrolizie, takiej odporności już nie wykazują.

Polialkohol winylowy jest nieodporny natomiast na ogrzewanie a także — w porównaniu z innymi polimerami — jest mniej odporny na mikroorganizmy. Ponadto Galbraich wykazał zakwaszający wpływ alkoholu poliwinylowego na papier gazetowy i na papier do pisania w trakcie działania światła i podwyższonej temperatury³⁸. Wadą polialkoholu winylowego jest także jego duża higroskopijność.

34. A. Koura, *Untersuchungen zur Konservierung und Restaurierung von Papier durch eine Impregnierung mit Acrylharzen*, „Maltechnik-Restaur”, t. 87, 1981, s. 266–271; A. Wensky, *Erfahrungen mit Plexigum, Plexisol und Plextol*, „Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie”, Sonderheft 31: *Dauerhaftigkeit von Papier*, Frankfurt am Main 1980, s. 158–170; O. Wächter, *Die Verwendung...*, op. cit.

35. J. Ciabach, op. cit., s. 95–96.

36. D. Rams, op. cit.

37. M. Bicchieri, B. Mucci, op. cit.

38. E. J. Galbraich, *Klejuszczyje swoistwa poliwinilowego spirta (w: O sochranienii bumagi, proizwiedienij pieczati i rukopisiej)*, Lenin-grad 1963, s. 93–95.

Glues Used in Paper Conservation

The article contains a review of glues presently applied in workshops dealing with the conservation of objects with paper bases. The author discusses assorted properties, merits and faults; he also indicates the most important usage of particular glue substances. Considerable attention is devoted to natural glues, traditionally employed in work with paper,

such as paste, and gluten glues: gelatin and leather glue, as well as parchment glue and others.

The article mentions preparation for work, as well as the properties and application of cellulose derivatives: methyl cellulose, carboxymethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, and cellulose acetate.

The article also lists synthetic glues.