

Maria Froehlich

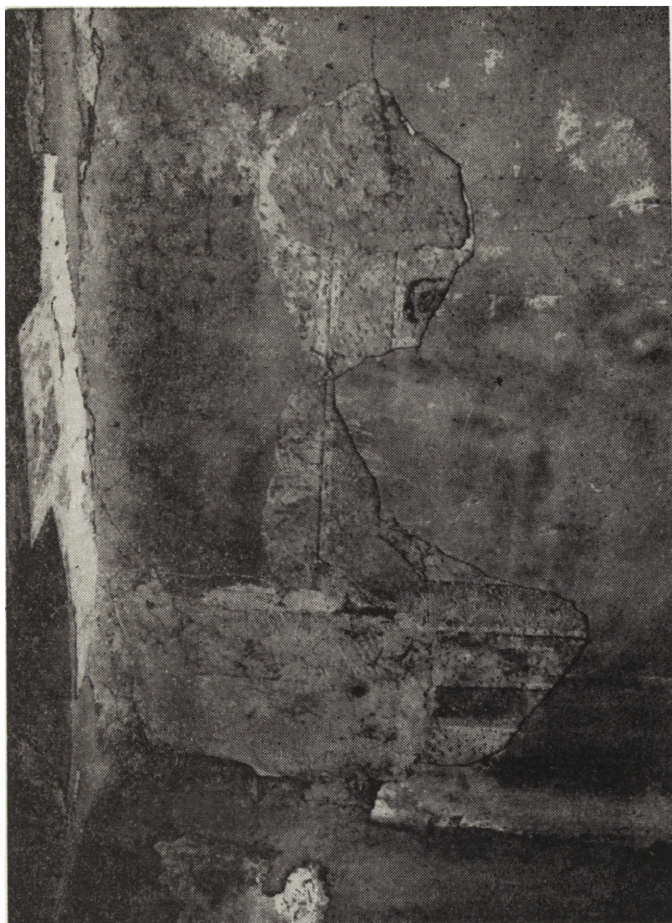
Wzmacnianie papieru roztworami metylocelulozy i jej pochodnych

Ochrona Zabytków 30/1-2 (116-117), 66-69

1977

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.



8. Gułtowy, pałac, sala balowa, stan zachowania pierwotnych tynków na stropie (fot. R. Banikowski)

8. Gułtowy, ball-room, condition of preservation of the original plasters on the ceiling

wym miejscu na plafonie, gdzie uprzednio zainstalowano siatkę Rabbitza. Przeprowadzone prace techniczne polegały na: zmniejszeniu grubości oryginalnej zaprawy z pierwotną polichromią do około 1/2 cm, wprasowaniu od strony odwrocia welonu szklanego na polioctan winylu, następnie przyklejeniu tkaniny szklanej na warstwie wtórnie użytego piasku wypłukanego z polioctanem winylu.

Z dalszych prac technicznych wymienić należy: zastrzyki pod ciśnieniem z emulsji polioctanu winylu z kredą w partie tynków odporzonych i zwisających, nasycanie tynków pierwotnych pozbawionych lepiszcza żywicą akrylową, usunięcie wszystkich starych łąt gipsowych, zlikwidowanie głębokich pęknięć ścian, przez które wyciekła wstrzykiwana emulsja, doszlifowanie do właściwego poziomu łąt cementowych.

Punktowanie i rekonstrukcję malowideł wykonano tłustą temperą jajową z suchymi barwnikami. Punktowano kropkami, natomiast rekonstrukcję wykonano w sposób ciągły, w nieco jaśniejszym walorze niż punktowanie.

Pałac gułtowski, po przejściu kapitalnego remontu, został w części parterowej doprowadzony do dawnej świetności. Wyremontowano i zrekonstruowano według dawnych zdjęć posadzki, sztukaterie na plafonach i fryzy, snyderkę dębowych schodów w sieni, częściowo wyposażono go też w stylowe meble. Obecnie służy jako siedziba dyrekcji Kombinat PGR⁶.

*mgr Hanna Mańkowska-Markowska
Pracownia Konserwacji Zabytków
Warszawa*

⁶ W konkursie ogłoszonym przez Ministerstwo Kultury i Sztuki w 1975 r. na najlepszego użytkownika obiektów zabytkowych Kombinat PGR — Gułtowy zdobył drugą nagrodę, a dyrektor Kombinat inż. Bolesław Pokrop oraz inż. Zbigniew Włodarz otrzymali odznaki „Za opiekę nad zabytkami” oraz dyplomy za wzorowe użytkowanie obiektu zabytkowego.

CONSERVATION OF MURAL PAINTINGS OF GUŁTOWY PALACE

The palace of Gułtowy, Poznań Voivodship, dates from the end of the 18th century. The author deals with the mural paintings in the palace ball-room. It was in that room — rebuilt in its history — that the original mural paintings by Antoni Smuglewicz were revealed from under the layer of plaster. Next, the subsequent decorations of the walls and ceiling were exposed as well. In the course of further conservation proceedings one has succeeded

i.a. in reconstruction of both the division of the walls into twenty-four columns, separated from one another by a sumptuous arabesque decoration, and of the plafond with a figural composition. The execrable condition of the original plasters and wooden ceiling is described by the author and also the methods of their conservation. The restoration and adaptation work concluded, the palace as Gułtowy is at present the seat of the State Farms Management.

MARIA FROELICH

WZMACNIANIE PAPIERU ROZTWORAMI METYLOCELULOZY I JEJ POCHODNYCH

Konserwatorzy coraz częściej do wzmacniania zabytkowego papieru używają metylocelulozy. Zagadnieniem wpływu metylocelulozy na trwałość papieru zajmowali się P. Rudniewski i A. Wawrzeńczak¹. Przeprowadzili oni badania nad wzmacnianiem papierów nowych. Przy zastosowaniu metylocelulozy uzyskali stabilność białości oraz poprawę własności mechanicznych papieru. Tylose C-300 i C-600 jest stosowana do wzmacniania zniszczo-

nych papierów w zabytkowych książkach w Centralnej Bibliotece Narodowej we Florencji. Glutofixu i Glutolinu używa się do wzmacniania papieru w pracowniach Instytutu Patologii Książki w Rzymie.

¹ P. Rudniewski, A. Wawrzeńczak, *Wpływ klejów organicznych na własności papieru*, „Materiały Konserwatorskie PKZ”, Warszawa 1972, s. 35—74.

N. G. Bielenkaja, W. F. Gorszczenina oraz E. N. Kuzniecowa², prowadząc badania nad zastosowaniem metylocelulozy do powierzchniowego zaklejania papieru, stosowały sześć rodzajów metylocelulozy, różniących się stopniem podstawienia i lepkością. Najlepsze efekty uzyskały stosując 1% wodny roztwór o lepkości 40 cP i 31% zawartości grup metoksyłowych. Stwierdziły, że zaklejenie papieru metylocelulozą zdecydowanie poprawia fizykochemiczne własności papierów. Własności uzyskane w powyższy sposób są dużo lepsze od własności papierów wzmacnianych żelatyną.

Z innych pochodnych celulozy zastosowanie znalazły roztwory soli sodowej karboksymetylocelulozy³. W laboratorium Biblioteki Narodowej im. Lenina w Moskwie przebadano kilka preparatów karboksymetylocelulozy, otrzymanych na drodze różnych modyfikacji. Preparaty te różniły się stopniem podstawienia, lepkością i stopniem czystości. Od tych własności, jak również od rodzaju papieru zależało optymalne stężenie środka wzmacniającego, a tym samym i jakość powierzchniowego zaklejania. W wyniku badań uzyskano wzrost pH papieru, poprawę własności mechanicznych i zwiększoną odporność.

W badaniach wcześniejszych⁴ stwierdzono wyższość zabiegu wzmacniania papieru metylocelulozą w porównaniu ze wzmacnianiem żelatyną i alkoholem poliwinylowym. W określaniu odporności mikrobiologicznej metylocelulozy o nazwie Glutofix C-600, włączonej do papieru, wykazano⁵, że jest ona słabiej wykorzystywana przez grzyby niż badane porównawczo żelatyna i alkohol poliwinylowy.

Wobec dużej liczby produktów o tej samej formule chemicznej, co nie jest równoznaczne z podobnymi własnościami, wydaje się celowe przebadanie różnych typów metylocelulozy dla określenia jej przydatności w pracach konserwatorskich.

Do badań użyto następujących typów metylocelulozy: Tylose MH-20⁶, Tylose MH-50, Tylose C-10⁷, Tylose C-300, Tylose C-600, metylocelulozę produkcji polskiej⁸, metylocelulozę produkcji angielskiej⁹.

METODY BADAŃ

Badania prowadzono równocześnie na papierze nowym i osłabionym — poddanym sztucznemu starzeniu¹⁰. Do wzmacniania papieru używano 0,5% roztworów wodnych Tylose MH-10, MH-50, C-10, C-300, C-600, metylocelulozy produkcji polskiej oraz metylocelulozy produkcji angielskiej. Papier wzmacniano przez zanurzenie; dzięki niewielkiej lepkości roztworów uzyskiwano równo-

mierne rozmieszczenie środka wzmacniającego w papierze.

Jedną serię próbek po wzmocnieniu poddano powtórnemu sztucznemu starzeniu w temp. 105°C przez 72 godziny, resztę badano bez zabiegu ponownego starzenia.

Biorąc pod uwagę konieczność stosowania polskich produktów w konserwacji papieru, zbadano dodatkowo zdolności wzmacniające metylocelulozy produkcji polskiej w stężeniach 0,1—0,4%. Tak niskie stężenia metylocelulozy stosowano z uwagi na dużą jej lepkość. Dla określenia skuteczności zabiegu wzmocnienia zbadano liczbę podwójnych zgieć¹¹ we wszystkich kombinacjach doświadczalnych.

WYNIKI

Własności papieru nowego, wzmacnianego metylocelulozą, po czym poddanego starzeniu (liczba podwójnych zgieć)

Papier nowy, wzmacniany poszczególnymi typami metylocelulozy, wykazywał wzrost liczby podwójnych zgieć w porównaniu z papierem nie wzmacnianym (il. 1). Najlepsze wyniki uzyskano przy użyciu do wzmocnienia Tylose MH-50, C-300 oraz C-600.

Na skutek sztucznego termicznego starzenia papierów wzmacnianych w prawie wszystkich zbadanych papierach zaobserwowano spadek liczby podwójnych zgieć w porównaniu z papierami wzmocnionymi i nowymi. Najmniejszy spadek własności wytrzymałościowych wykazywały papiery wzmacniane 0,5% roztworem metylocelulozy produkcji angielskiej oraz Tylose C-300, a w wypadku C-10 zaobserwowano lekkie ich podwyższenie.

Własności papieru poddanego starzeniu w temp. 105°C, wzmacnianego metylocelulozą, po czym poddanego ponownemu starzeniu (liczba podwójnych zgieć)

Papier poddany starzeniu o obniżonej o 15% liczbie podwójnych zgieć (tabela) po przeklejeniu zbadanymi typami metylocelulozy, w porównaniu z papierem kontrolnym, wykazywał wzrost własności wytrzymałościowych. W tej serii badań najefektywniejszymi były Tylose C-300 i C-600.

Sztuczne starzenie papierów przeprowadzone po wzmocnieniu spowodowało spadek liczby podwójnych zgieć we wszystkich zbadanych papierach. Największy spadek własności wytrzymałościowych wykazywały próbki papieru wzmacnianego Tylose C-300, po czym poddanego starzeniu. Papiery wzmacniane metylocelulozą produkcji angielskiej wykazywały w tej serii badań najmniejszy spadek wytrzymałości w porównaniu z papierami kontrolnymi (il. 2).

² N.G. Bielenkaja, W.F. Gorszczenina, E.N. Kuzniecowa, *Primienienije metilcelulozy dla restawracji archiwnych i bibliotecnych materialow. Starenije bumagi*, Moskwa 1965.

³ P.R. Jabrowa, *K woprosu primienienija polimerow pri restawracji i konserwacji bumagi*, „Soobszczenija”, 2, 1960.

⁴ M. Froehlich, *Badania nad strukturalnym wzmacnianiem papieru zabytkowego. Cz. I. Wzmacnianie papieru roztworami żelatyny, Glutofixu 500 i Mowiolu 30-88*, „Acta Universitatis Nicolai Copernici”, *Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo*, V, w druku.

⁵ M. Froehlich, o.c.

⁶ Tylose MH jest metylohydroksymetylocelulozą, pozwala na uzyskanie roztworów reaktywnie obojętnych, może być stosowana we wszystkich mieszaninach. Lepkość roztworów obniżają niewielkie dodatki zarówno kwasów, jak i zasad. Jej skład chemiczny jest następujący: 93% eteru celulozy, 7% wilgoci, 0,3% pozostałości palnych. Lepkość roztworów określa cyfra przy nazwie handlowej. Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius & Brüning Frankfurt (M) Hoechst-Germany Hoe. 2991e TH/e.

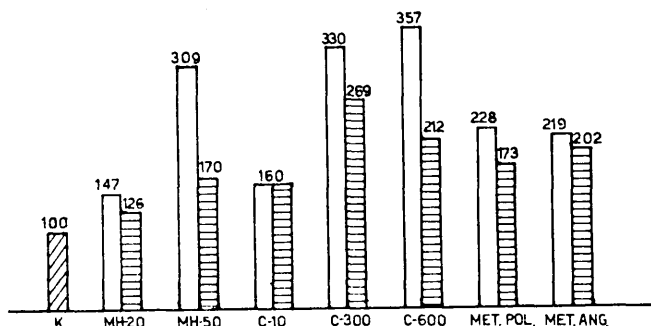
⁷ Tylose-C jest solą sodową karboksymetylocelulozy. pH roztworów wodnych waha się w granicach 6,5—7,5. Skład chemiczny: 92% eteru celulozy, 8% wilgoci, 0,5% chlorku sodu. Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius & Brüning Frankfurt (M) Hoechst-Germany Hoe. 2994e. TH/S.

⁸ Metyloceluloza produkcji polskiej — nie uzyskano dokładnych danych.

⁹ Metyloceluloza produkcji angielskiej — methyl cellulose product no 29217 BDH Chemicals Ltd. Poole England.

¹⁰ Badania prowadzono na bibule filtracyjnej jakościowej produkcji polskiej (odmiana 2 wg BN 67/7324-04 PPH Odczynniki Chemiczne), zwanej papierem. Sztuczne starzenie prowadzono w temp. 105°C przez 72 godziny oraz w temp. 165°C przez 4 godziny.

¹¹ Liczbę podwójnych zgieć badano według PN-54/P-04012, aparatem Schoppera II. Wyniki podano jako średnią 10 pomiarów z kierunku poprzecznego.



(oznaczenia odnoszą się do rys. 1-4)

- kontrola
- papier wzmocniony
- papier starzony po wzmocnieniu

1. Własności papieru nie poddanego starzeniu, wzmocnianego metylocelulozą i następnie poddanego starzeniu w temp. 105°C

1. Properties of the paper non subject to artificial aging process, strengthened with methyl-cellulose and subsequently aged at the temperature of 105°C

Tabela. Zmiany w liczbie podwójnych zgięć papieru poddanego starzeniu

Table. Changes in the number of double folds of the paper subject to artificial aging process

Rodzaj papieru	Liczba podwójnych zgięć	Opóźnienie liczby podwójnych zgięć w stosunku do papieru kontrolnego
Papier kontrolny	4,2	-
Papier poddany starzeniu w temp. 105°C przez 72 godziny	3,6	15%
Papier poddany starzeniu w temp. 165°C przez 4 godziny	1,0	76%

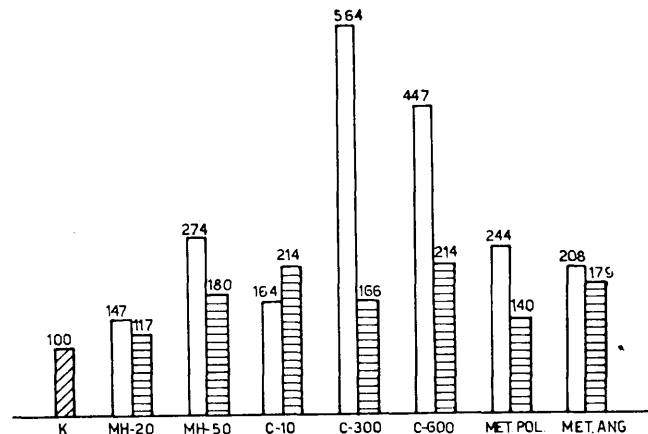
Własności papieru poddanego starzeniu w temp. 165°C, wzmocnianego metylocelulozą po czym poddanego ponownemu starzeniu (liczba podwójnych zgięć)

Papiery poddane starzeniu w temp. 165°C były ogólnie bardzo słabe (tabela) i wykazywały małą podatność na proces wzmocniania zbadanymi typami metylocelulozy (il. 3). Nie udało się ich wzmocnić przy zastosowaniu Tylose C-300, C-600, a metyloceluloza produkcji polskiej, Tylose MH-10 i C-10 dawały słaby stopień wzmocnienia. Lepsze wyniki uzyskano przy użyciu metylocelulozy produkcji angielskiej i MH-20.

Sztuczne starzenie papierów wzmocnianych (il. 3), podobnie jak w poprzednich wypadkach, powodowało częściową utratę efektu wzmocnienia. Najwyższy stopień wzmocnienia zachowały tu papiery wzmocniane metylocelulozą produkcji angielskiej.

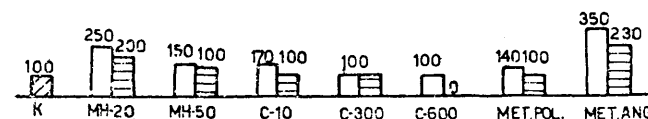
Własności papieru nowego i poddanego starzeniu, wzmocnianego niskimi stężeniami metylocelulozy produkcji polskiej (liczba podwójnych zgięć) (il. 4)

Wzmocnianie papieru nowego 0,1% roztworami metylocelulozy produkcji polskiej nie wpływało na podniesienie jego własności wytrzymałościowych. Stężenia 0,2—0,4% w podobnym stopniu powodowały wzrost liczby podwójnych zgięć papierów w tej serii badań. Sztuczne starzenie papierów po wzmocnieniu powodowało stosunkowo niewielką utratę ich własności wytrzymałościowych.



2. Własności papieru poddanego starzeniu w temp. 105°C, wzmocnianego metylocelulozą i ponownie poddanego starzeniu w temp. 105°C

2. Properties of the paper subject to artificial aging at 105°C, reinforced with methylcellulose and aged once more at 105°C



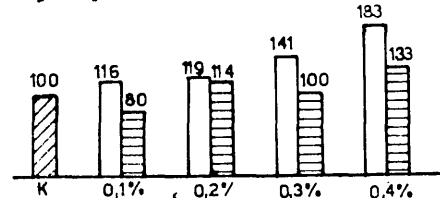
3. Własności papieru poddanego starzeniu w temp. 165°C, wzmocnianego metylocelulozą i ponownie poddanego starzeniu w temp. 105°C

3. Properties of the paper to artificial aging at 165°C, strengthened with methyl-cellulose and subject to repeated aging at 105°C

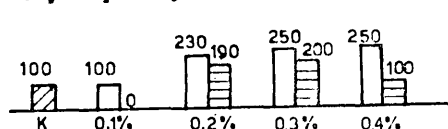
Papier nie poddany starzeniu



Papier poddany starzeniu w temp. 105°C



Papier poddany starzeniu w temp. 165°C



4. Własności papieru wzmocnianego metylocelulozą produkcji polskiej i poddanego następnie starzeniu

4. Properties of the paper of Polish make, reinforced with methyl-cellulose and subject to artificial aging

Uzyskane wyniki dotyczące wzmacniania papieru poddanego starzeniu w temp. 105°C wykazywały zależność wprost proporcjonalną do stężenia wprowadzanego kleju. Sztuczne starzenie papierów wzmocnionych w tej serii badań wpływało na obniżenie ich liczby podwójnych zgięć. Papiery wzmocnione po poddaniu sztucznemu starzeniu zachowały liczbę podwójnych zgięć nieco wyższą od papierów poddanych starzeniu, nie wzmocnionych. Wzmacnianie papieru poddanego starzeniu w temp. 165°C metylocelulozą produkcji polskiej w zakresie stężeń 0,2—0,4% powodowało podobny wzrost liczby podwójnych zgięć papierów wzmocnionych. Zastosowanie 0,1% roztworów do wzmocnienia było zupełnie nieefektywne dla tego rodzaju papierów. Sztuczne starzenie termiczne papierów w tej serii badań powodowało obniżenie ich własności wytrzymałościowych w porównaniu z papierami uprzednio wzmocnionymi, nie poddanymi starzeniu.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że użyte typy metylocelulozy wpływają skutecznie na podniesienie własności wytrzymałościowych papierów nowych oraz poddanych starzeniu w temp. 105°C. Niezbyt efektywne natomiast jest ich użycie do wzmocnienia papierów poddanych starzeniu w temp. 165°C. Wyniki naszych badań potwierdzają skuteczność stosowania Tylose C-300 i C-600 do wzmocnienia osłabionego papieru w Centralnej Bibliotece Narodowej we Florencji. Potwierdzają również zbadany przez P.R. Jabrową¹² wpływ preparatów soli sodowej karboksymetylocelulozy na własności papierów nimi wzmacnianych. Zarówno Tylose C-300, jak i C-600, które powodowały najwyższy stopień wzmocnienia papierów nowych i poddanych starzeniu w temp. 105°C, są solami sodowymi karboksymetylocelulozy. Podobne wyniki uzyskał P. Rudniewski¹³, wzmacniając papiery nowe przy użyciu metylocelulozy o nazwie Glutofix.

Zastosowanie niskich stężeń metylocelulozy produkcji polskiej nie dało spodziewanych rezultatów. We wszystkich kombinacjach dotyczących nawet papieru nowego wytrzymałość papieru (liczba podwójnych zgięć) wzrosła tylko nieznacznie. Papiery poddane starzeniu w temp.

105°C wykazywały nieco większy stopień wzmocnienia przy zastosowaniu metylocelulozy produkcji polskiej w stężeniach 0,3—0,4%.

P. Rudniewski¹⁴ badał w podobny sposób wpływ starzenia na papier zaklejony (il. 1—3). W wyniku badań uzyskał poprawę odporności na termiczne starzenie bibuły Whatman na skutek zaklejenia metylocelulozą.

Prowadzone przez nas badania wykazały, że własności wytrzymałościowe papierów wzmocnionych uprzednio (nowych i poddanych starzeniu) na skutek sztucznego termicznego starzenia ulegały w większym lub mniejszym stopniu obniżeniu w porównaniu z własnościami odpornościowymi papierów wzmocnionych, nie poddanych starzeniu. Stopień wzmocnienia pozwalał nie tylko na zachowanie wartości kontrolnych badanego papieru (własności papieru nowego lub poddanego starzeniu, nie wzmocnionego), lecz także w większości zbadanych próbek był wyższy. Świadczyłoby to o ochronnych własnościach klejów stosowanych do wzmocnienia (il. 1—3).

WNIOSKI

1. Do wzmacniania papierów nowych, pozbawionych zaklejenia można użyć metylocelulozy wszystkich zbadanych typów; najlepiej do tego celu nadaje się Tylose C-300, C-600 oraz MH-50.
2. Największe wzmocnienie papieru osłabionego (poddanego starzeniu w temp. 105°C) osiągnięto przy użyciu Tylose C-300, C-600 oraz MH-50.
3. Wzmocnienie papierów osłabionych (poddanych starzeniu w temp. 165°C) jest trudne do osiągnięcia; polecić tutaj można Tylose MH-20, MH-50 oraz metylocelulozę produkcji angielskiej.
4. Metyloceluloza produkcji krajowej może być stosowana do wzmacniania papierów nowych i osłabionych (poddanych starzeniu w temp. 105°C) w stężeniu 0,5%, natomiast do papierów bardzo osłabionych (poddanych starzeniu w temp. 165°C) w zakresie stężeń 0,2—0,4%.

¹² P.R. Jabrowa, o.c.

¹³ P. Rudniewski, A. Wawrzeńczak, o.c.

¹⁴ Ibidem.

dr Maria Froehlich
Łódź

STRENGTHENING PAPER WITH THE SOLUTIONS OF METHYL-CELLULOSE AND ITS DERIVATIVES

The methods of application — by Polish and Soviet research workers — of methyl-cellulose for strengthening old paper of historical value are described. The author's own investigations aimed at determining the usefulness of various types of methyl-cellulose in conservation practice. The tests concerned were made with both new and impaired paper i.e. that subject to the process of artificial aging. Their results have shown that the applied kinds

of methyl-cellulose exert a positive impact on enhancement of the strength of new paper and that subject to aging at 105°C. If the temperature of 165°C applied, the effects are less satisfactory. Good results have been obtained with Tylose C-300 and C-600 employed for the strengthening of impaired paper. Moreover, as has been ascertained, the said agents also have protective properties.