

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS FAKULTETAS
BENDROSIOS IR NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

Raimunda Vasiliauskienė

DOKUMENTŲ RESTAURAVIMUI NAUDOJAMŲ KLIJŲ
PALYGINAMIEJI TYRIMAI

Kultūros vertybių konservavimo specialiųjų profesinių studijų baigiamasis darbas

Darbas atliktas: Lietuvos Nacionalinės M. Mažvydo
bibliotekos dokumentų konservavimo
ir restauravimo centre,
AB "Naujieji Verkiai" laboratorijoje

Darbo vadovai: a. k. rest. Birutė Sivakova
doc. Ričardas Makuška

VILNIUS 2001

Turinys

Ivadas.....	2
Literatūros apžvalga.....	4
Darbo metodika.....	11
Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	16
Lentelės	22
Išvados.....	27
Literatūros sąrašas	28
Summary	29

Ivadas

Restauruojant sunykusius popierinius dokumentus, juos dažnai tenka įklijinti. Įklijinimas - tai popieriaus apdorojimas klijais, siekiant suteikti jam norimų savybių. Įklijinus popierių, padidėja jo mechaninis atsparumas, nes sustiprėja celiuliozės plaušų tarpusavio ryšiai. Be to, lakšto paviršiuje susidaro polimero plėvelė, dėl kurios padidėja popieriaus paviršiaus atsparumas trynimui bei sumažėja įgertis. Popierius tampa tvirtesnis, atsparesnis aplinkos poveikiui, įklijinti dokumentai mažiau tepasi juos naudojant. Įklijinimo, kaip restauravimo procedūros, tikslas yra atkurti dokumentui senstant, jį netinkamai naudojant arba restauruojant (plaunant, balinant ir t. t.) prarastas savybes. Restauravimo tikslams naujai pagamintas popierius yra įklijinamas siekiant suteikti jam didesnę tvirtumą.

Į restauratorių rankas patenka skirtingu laiku sukurti dokumentai - nuo seniausių rankraščių iki mūsų amžiaus spaudinių. Priklausomai nuo to, kur ir kada pagamintas dokumento popierius, jis gali būti įklijintas augalinės ar gyvulinės kilmės klijais (krakmolo kleisteriu, želatina), kanifolija, alkilketeno dimeru, kitomis sintetinėmis dervomis. Įklijinus restauruojamą dokumentą rezultatas priklauso nuo įklijinimui naudotos medžiagos, originalaus įklijinimo ir celiuliozės substrato tarpusavio sąveikos. Restauravimo praktikoje be pagrindinės tendencijos (želatina įklijintą popierių tvirtinti želatinos tirpalais, įklijintą krakmolu - apdoroti krakmolo kleisteriu ir t.t.) egzistuoja ir tendencija apdoroti dokumentą klijais, suteikiančiais jam reikiamų savybių, tačiau neatsižvelgiant į autentiškam įklijinimui naudojamas medžiagas. Popieriaus sutvirtinimui visų šalių restauratoriai daugiausiai naudoja želatinos tirpalus, įvairių augalų krakmolo kleisterius bei tirpius celiuliozės eterius. Į restauravimo dirbtuvėse naujai pagamintą popierių arba restauruojamus sunykusius popierinius dokumentus klijai įterpiami popieriaus lakštus merkiant į vonelės su klijų tirpalais arba tuos tirpalus ant popieriaus užpurškiant ar užtepant teptuku. Labai patogiu klijus užtepti ar užpurkšti, kai restauruojamas dokumentas yra ant traukos stalo. Tada mažesnė tikimybė jį pažeisti mechaniškai. Be to, ant traukos stalo galima įklijinti popieriaus gaminimo mašinoje tik ką suformuotą popieriaus lakštą (jo nedžiovinant), todėl popieriaus gaminimui sugaištama mažiau laiko.

Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Dokumentų konservavimo ir restauravimo centre daugelis dokumentų (jei tik jie toleruoja "vandenines" procedūras) yra restauruojami popieriaus gaminimo mašinoje ir dar šlapi įklijinami ant traukos stalo.

Prarastoms dokumentų dalims atkurti dažnai gaminamas atitinkamas popierius, kurio ką tik suformuoti lakštai taip pat įklijinami teptuku ant traukos stalo.

Savo darbe mėginau tirti įklijinimo dažniausiai naudojamomis medžiagomis (kukurūzų krakmolo kleisteriu, želatina ir celiuliozės eteriais) įtaką popieriaus mechaniniam atsparumui. Restauravimo praktikoje popierius įklijinamas ne tik gryną medžiagų tirpalais, bet ir įvairių klijų mišiniais. Pastebėta, kad taip įklijinti dokumentai įgauna kitokių savybių. Todėl buvo aktualu iširti, kaip keisis popieriaus mechaninis atsparumas, įklijinus jį įvairių klijuojančių medžiagų mišiniais. Eksperimentui ruošiami popieriaus pavyzdžiai buvo įklijinami teptuku ant traukos stalo.

Literatūros apžvalga

Klijai - viena pagrindinių medžiagų, kurios naudojamos popieriaus restauravime. Be jų neapsieinama pakeičiant prarastas dokumento dalis nauju popieriumi, sujungiant įplyšimus, įklijinant ar dubliuojant sunykusį popierių, įrišant knygas. Tokia didelė klijų svarba sąlygojo jų išsamesnius istorinius, cheminius, biologinius ir mechaninius tyrimus.

Tačiau restauravimui tinka tik tokios klijingos medžiagos, kurias vėliau galima būtų lengvai pašalinti. Be to, naudojamų klijų klijuojanti plėvelė turi būti elastinga, skaidri, ilgaamžė, pasižymėti gera adhezija ir nekenkti popieriui.

Nuo popieriaus atsiradimo pirmame amžiuje po Kr. iki pat 19 a. jis buvo gaminamas semiant rankiniu būdu. Kad rašant į kitą lakšto pusę nepersigertų rašalas, popierius būdavo įklijinamas, t. y. dengiamas klijų sluoksniu. Tam nuo seno buvo naudojami gamtiniai (augalinės ir gyvulinės kilmės) klijai.

Augalinės kilmės klijai

Tai patys seniausi klijai. Dar ankstyvoje senovėje buvo pastebėtos klijuojančios augalų savybės. Specialioje literatūroje randame žinių apie pirmąjį rašytinį šaltinį (I a. po Kr.), išlikusį iki mūsų dienų, kuriame pateikiamos žinios apie klijų panaudojimą [1]. Jame aprašoma popiruso gamyba, kuri presuojant išsiskirdavo sultys. Jomis ir būdavo sutepami gaminami popiruso lakštai, kad jų paviršius sutankėtų ir sutvirtėtų [2].

Išradus popierių, klijai įgavo daug platesnį pritaikymą. Tuo metu Kinijoje buvo naudojami klijai, išgauti iš tam tikros rūšies augalų šaknų [2]. Senovės Turkestane įklijinimui naudojo ryžių krakmolą ir kvietinių miltų kleisterį. Senasis arabiškas popierius buvo įklijinamas tik krakmolu.

Dėl gerų savo savybių augaliniai klijai plačiai paplito po visą pasaulį. Juos imta gaminti iš įvairių augalų šaknų, stiebų, išskyrų ir sėklų. Daugelyje vadovėlių galima rasti išsamią augalinės kilmės klijingų medžiagų klasifikaciją ir jų savybių aprašymą [3]. Tai klijavimui tinkami įvairūs lipai, polisacharidų gleivės, balzamai, terpenai, neterpeninio tipo dervos. Tačiau ne visos jos tinka popieriaus restauravimui. Tam paprastai naudojami restauravimo reikalavimus atitinkantys kvietinių miltų ir krakmolo klijai. Jie yra grįžtami, pasižymi gera adhezija, patogūs darbe, netoksiški [2].

Geromis klijų savybėmis pasižymi įvairių augalų krakmolos. Tai augaliniai polisacharidai, susidedantys iš amilozės ir amilopektino [4]. Krakmolos - augalų maisto medžiagų rezervas. Jis kaupiasi vaisiuose, šaknyse, gumbuose. Daugiausiai krakmolo gaunama iš kukurūzų, ryžių, bulvių, bananų.

Šaltame vandenyje krakmolas netirpsta, o tik brinksta - gaunasi suspensija. Ją pašildžius, gaunama klampė masė - krakmolo kleisteris. Visų augalų krakmolas linkęs želatinizuotis.

Kadangi augalinės medžiagos yra apdorojamos įvairiomis medžiagomis - rūgštimis, fermentais, oksidatoriais - tai šie procesai modifikuoja ir krakmolo tirpalų klampą bei želatinavimąsi. Priklausomai nuo krakmolo rūšių ir gamybos būdų, galima gauti įvairios klampos ir skirtingų klįjuojančių savybių tirpalus. Pavyzdžiui, T. J. Kolosovo duomenimis, kukurūzų krakmolo klįjumas priklauso nuo kukurūzų rūšies [5].

Literatūroje nurodoma, kad ryžių krakmolo klįjuojančiosios savybės yra silpnesnės už kviečių krakmolo, bet rečiau už kviečių krakmolą sąlygoja pilkos migtelės susidarymą. Tačiau skirtingi amilozės kiekiai, esantys įvairių šalių ryžių krakmoluose, ir individualūs konservatorių darbo įgūdžiai prisideda prie prieštaringų įvertinimų lyginant juos su kviečių krakmolu. Dažniausiai ryžių krakmolas naudojamas ten, kur kviečių krakmolas yra per stiprus, o reikalingas lankstus, švelnus ir švarus suklijavimas [1].

T. J. Kolosova savo darbe siūlo pasigamintus klįjus naudoti 1-2 paras, laikant juos šaldytuve [5].

Šiuo metu restauravime populiariausias yra kviečių krakmolas, kurio firminis pavadinimas AYTEKS - P (turintis 25% amilozės) [6].

Sąveikaudamas su popieriumi, krakmolas sujungia celiuliozės pluoštą vandeniliniiais ryšiais. Visų rūšių krakmolai pasižymi tomis pačiomis teigiamomis savybėmis - yra patogūs darbe, suformuoja elastingą plėvelę.

Krakmolo klįjų pagrindinis trūkumas - padidinto kietumo klįjų plėvelė ir žemas bioatsparumas. Klįjų plėvelė kietesnė negu miltinių klįjų, todėl ji gali būti plastifikuojama ricinos aliejumi. Biologinį atsparumą didina į juos dedami antiseptikai (formalinas, timolas, nipaginas ir poliheksametilenguanino dariniai) [2].

Baltyminės kilmės klįjai

Jau antikos laikais buvo žinomi gyvuliniai klįjai [1]. Gyvūnų, žuvų klįjai, želatina, kazeinas nuo seno naudojami kaip rišančios terpės ir adhezyvai [3]. Tik daug vėliau juos imta taikyti popieriaus įklįjinimui.

Žinoma, kad 13 a. Italijoje popieriaus paviršių įklįjindavo gyvuliniais klįjais. Dažniausiai tam naudojo iš ėriukų, ožiukų odos nuopjovų pagamintus klįjus, tačiau geriausiai buvo pripažinti žuvų klįjai [2].

Pradedant 1337-1350 m. Europoje iš gyvulinių klijų naudojo želatiną, į kurios karštą tirpalą panardindavo popierių. 18 a. imta naudoti žuvų kljus. Nuo 1826 m. Rusijoje įkljinimui imta naudoti kaulų ir mėzdras kljus, kurie būdavo sukietinami alūnais. Nors po 1807 m., kai F. Iligas išrado įkljinimą kanifolija, šis būdas ir paplito Europoje, popieriaus įkljinimui dar buvo naudojama ir želatina. Baltyminės kilmės kljai restauravimo praktikoje plačiai naudojami ir dabar. Šiaurės Amerikos popieriaus konservatoriai naudoja švarią želatiną, Rusijoje populiarūs eršketinių žuvų kljai, o Japonijos konservatoriai naudoja kaulų kljus.

Baltyminės kilmės kljai yra gaminami iš gyvūnų audinių, turinčių kolageno: kaulų, odos, žuvų pūslių, kremzlių. Tarpusavyje jie skiriasi savo chemine sudėtimi ir baltymų molekuline mase [6]. Klampiausi yra žuvų kljai.

Šiuo metu dauguma restauracinių centrų popieriaus įkljinimui tebevartoja želatinos tirpalus, ypač skudurinio popieriaus įkljinimui [5]. Želatina yra tirpių polipeptidų mišinys, gaunamas iš kolageno [4]. Tai yra išgryninti odos kljai [6]. Žemiau 20° C yra netirpi, jei temperatūra pakyla virš 35° C - formuoja koloidinį tirpalą. Klijuoti tinka tik karšta želatina. Restauravime dažniausiai yra naudojama fotografinė "Kodac" firmos želatina.

Popieriaus įkljinimui T. J. Kolosova [5] siūlo naudoti 0,7% koncentracijos želatinos vandeninį tirpalą, o Maskvos valstybinė biblioteka rekomenduoja 0,5% [10].

Gyvuliniai kljai popieriaus paviršiuje sudaro tvirtesnę plėvelę, negu krakmolo kljai. Tačiau jų plėvelės trapios, jautrios aplinkos drėgmei. Jas reikia plastifikuoti [3]. Kadangi tai baltyminė medžiaga, ji linkusi gesti, todėl siūloma dėti konservuojančių medžiagų (boro rūgštis, naftolio). T. J. Kolosova savo darbe siūlo pasigamintus kljus laikyti stikliniame inde ne ilgiau 10-15 parų [5]. Jei jie sukietėja, galima prieš naudojimą pašildyti vandens vonelėje iki 40° C. Tačiau geriausia pasigaminti ir laikyti mažą želatinos tirpalo kiekį, nes šildant jis praranda stiprumą. Pakartotinai šildant, želatinos tirpalas pageltonuoja, sumažėjo jo klampa bei stiprumas [1].

Celiuliozės dariniai

Dvidešimtame amžiuje, vystantis chemijos pramonei, nuolat buvo ieškoma naujų restauravimui tinkamų kljų. Atsirado daug polimerų, galinčių padidinti dokumentų popieriaus stiprumą ir ilgaamžiškumą ar pagerinti kitas reikalingas popieriaus savybes.

Išskirtinio dėmesio susilaukė pagrindinis popieriaus komponentas - gamtinė celiuliozė. Kadangi celiuliozei būdingos alkoholių cheminės savybės, ji gali sudaryti eterius. Šie polimeriniai junginiai turi naudingų savybių: jie termoplastiški, atsparūs šalčiui,

gerai plastifikuojasi, indiferentiški rūgštims ir šarmams, pakankamai termostabilūs, atsparūs šviesai.

1912 m. Vokietijoje buvo užpatentuotas procesas vandenyje tirpiai celiuliozei gaminti [1]. 1927 m. šioje šalyje, naudojant dujinį metilchloridą, imta eterizuoti celiuliozę, prasidėjo metilceliuliozės (MC) gamyba. Po kelių metų visame pasaulyje imta pramoniniu būdu gaminti natrio karboksimetilceliuliozę (NaKMC). Nuo to laiko šie procesai plačiai modifikuoti.

Celiuliozė gali sudaryti eterius, esterius, acetatus, nitratus [1]. Tačiau ne visi celiuliozės dariniai vienodai gerai tinka restauravimo praktikoje.

Dokumentų konservavimui tinkami naudoti yra celiuliozės eteriai: metilceliuliozė (MC), karboksimetilceliuliozė (KMC), hidroksipropilceliuliozė (Klucel), etilhidroksietilceliuliozė (EHEC), hidroksietilceliuliozė (HEC), metilhidroksietilceliuliozė (Tylosė). Šie dariniai yra labai giminingi pačiam popieriui, nes kaip ir jis yra gaunami iš tų pačių žaliavų (linų, medvilnės, džiuo ir kitų). Iš šių medžiagų gauta celiuliozė brinkinama šarmo tirpale kol sumažėja molekulinė masė [6].

R. Jabrova atliko išsamius tyrimus su KMC [7]. Šis polimeras gaunamas, celiuliozės hidroksilo grupių vandenilio atomus pakeitus karboksimetilo grupe. Tyrimo metu įvairių rūšių popierius buvo įklijintas skirtingos koncentracijos klijais. Buvo mėginta popierių įklijinti dviem būdais: tepant ir panardinant. Tepant klijus teptuku, popierius įsiklijino geriau, tačiau buvo didelė matuojamų parametrų sklaida. Gauti rezultatai parodė, kad tipografiniam popieriui įklijinti labiausiai tinka 0,5 - 1,5% NaKMC ir glicerolio mišinys. Laikraštiniam popieriui didžiausią tvirtumą suteikė jo įklijinimas 0,5% NaKMC tirpalu. Silpnam, bet netrupančiam popieriui tvirtinti rekomenduota 1,5% NaKMC. Labai poringo, irstančio popieriaus tvirtinimui rekomenduota 2 - 2,5% NaKMC ir 1-1,2 ml glicerolio 100-tui ml tirpalo mišinys. Neigiama šių klijų savybė ta, kad dokumentai, įklijinti arba suklijuoti NaKMC klijais, sendinant gelsta.

T. Kolosovos [5] atliktais tyrimais buvo nustatyta, kad net ir didelės koncentracijos (10%) KMC tirpalai neturi labai gerų klijuojančių savybių. Didelė tirpalų klampa trukdo lengvai ir gerai jais padengti popieriaus paviršius.

Iš visos eilės vandenyje tirpių celiuliozės eterių, popieriaus restauravimui labai tinkama yra MC. Ji yra gaunama gryna, reaguojant šarminei celiuliozei su chlormetanu. MC pasižymi geromis rišančiomis ir adhezinėmis savybėmis, cheminiu inertiškumu, biologiniu atsparumu, tirpalų neutralumu. MC neturi įtakos popieriaus rūgštėjimui. Šios

plėvelės yra elastingesnės negu krakmolo, senstant negelsta. Apie 1960 m. atlikti tyrimai su metilceliulioze leido ją rekomenduoti restauravimo praktikoje [8].

N. Belenkaja savo tyrimuose [9] nustatė, kad MC sutvirtina suirusį popierių ir gražina jam elastingumą ir tvirtumą. MC tirpalais apdoroto popieriaus visi mechaninio atsparumo rodikliai (popieriaus juostelės pailgėjimas iki nutrūkstant, dvigubų lenkimų skaičius, praspaudimo ir trūkio jėga, paviršiaus atsparumas) padidėja. Po įklijinimo popieriui išdžiūvus, ant jo paviršiaus susiformuoja skaidri, elastinga plėvelė, turinti su popierium gerą adheziją.

Rusijos Valstybinė Lenino vardo biblioteka [10] savo instrukcijose nurodo įklijinimui naudoti 1-4% koncentracijos MC tirpalus.

V. ir R. Vinjasai nurodo [11], kad restauravime labiausiai rekomenduojami celiuliozės eteriai, kurių prekinis pavadinimas Culminal L52 ir Tylosė MH300.

1981 m. restauravimo literatūroje [5] pasirodė išsamūs kitų celiuliozės junginių - oksieticeliuliozės, oksipropilceliuliozės ir metiloksipropilceliuliozės - tyrimai. Buvo nagrinėtos tomis medžiagomis įklijinto popieriaus fizinės ir cheminės savybės. Popierius buvo sendinamas UV šviesoje ir termiškai. Taip pat buvo tiriamas ir tų medžiagų klijingumas. Rezultatai lyginti su MC įklijinto popieriaus savybėmis. Eksperimentui panaudoti įvairaus popieriaus pavyzdžiai. Šiuolaikinės gamybos popierius buvo merkiamas į klijų tirpalą, o senas, sunykęs - tepamas šepetėliu. Po džiovinimo, presavimo ir kondicionavimo buvo nustatomas popieriaus mechaninis atsparumas. Popieriaus ilgaamžiškumas tirtas jį dirbtinai sendinant.

Rezultatų analizė parodė, kad didinant to paties polimero tirpalo koncentraciją, juo įklijinto popieriaus stiprumas didėjo. Didesnės klampos klijų tirpalai labiau padidino popieriaus stiprumą, negu mažiau klampūs (naudotų tirpalų koncentracija buvo vienoda). Optimaliais paviršiaus įklijinimui parinkti tirpalai, kurių koncentracija buvo 1-2%, o klampa ne mažesnė už 60-80 mPa s. Tokios koncentracijos tirpalai patogūs darbe. Jie lengvai užtepami ant popieriaus, nuteka nuo teptuko ir suteikia popieriui pakankamą papildomą atsparumą. Iš rezultatų buvo matyti, kad naudojant MC junginius stipriai išaugo popieriaus stiprumas, palyginus su neįklijintu popieriumi. Po įklijinimo skudurinio popieriaus stiprumas buvo daug didesnis negu popieriaus iš medienos masės. Visų trijų klijų tirpalų efektyvumas sustiprinant popierių panašus į MC, todėl šios medžiagos buvo rekomenduotos dokumentų restauravimui.

Tuo pačiu metu ir kitos laboratorijos atliko panašius tyrimus su MC, oksietilceliulioze ir metiloksiopropilceliulioze [12]. Jie patvirtino tirpalų klamos įtaką popieriaus stiprumui. Išvadose rekomenduota naudoti 3,5% koncentracijos tirpalus. Yra siūloma restauratoriams susidomėti metiloksiopropilceliulioze, ypač gerai sustiprinančia popierių.

Ieškant didesnio panašių polimerų asortimento, buvo tirti ir kiti celiuliozės dariniai. Restauravimo popieriaus gamybai pasiūlytas chitozanas, popieriaus restauravimui - celiuliozės stearatas, kuris suteikia popieriui hidrofobiškumą nepakeisdamas jo tvirtumo ir ilgaamžiškumo [8].

Restauravimo literatūroje [13] siūloma naudoti ir hidroksipropilceliuliozė (Klucel). Propilo grupės suteikia šiai medžiagai didesnę hidrofobiškumą, negu MC, tačiau šio celiuliozės eterio klijuojančios savybės yra silpnesnės. Klucel dažniausiai naudojamas ištirpintas organiniuose tirpikliuose. Gaminami 0,5-1% koncentracijos tirpalai metilo, etilo arba izopropilo alkoholyje. Juos galima maišyti su NaKMC tirpalais.

Labai geras klijuojančias savybes turi metilhidroksietilceliuliozė (Tylosė) [1]. Tai MC, kuri turi nedidelį kiekį hidroksietilo grupių, todėl Tylosės želatinizacija vyksta aukštesnėje temperatūroje (nuo 55° iki 70° C). Dėl labiau polinės hidroksietilo grupės prigimties Tylosė gali suformuoti tvirtesnę gelį, negu Klucel, kurio želatinizacijos temperatūra tokia pat. Dirbtinai sendinant Tylosė įklijintą popierių, jis pagelsta labai nežymiai. Tirpalai gali būti skiedžiami spiritu.

Lyginant su gamtiniais polimerais (krakmolu, dekstrinu, augaliniais lipais), celiuliozės eteriai pasižymi didesniu biologiniu atsparumu, skirtinga klampa. Iš šių polimerų paruošti tirpalų mišiniai turi geras rišamąsias, adhezinės savybes, yra biologiškai atsparūs [4].

N. Belenkaja nurodė celiuliozės eterių tirpalų skirtumus nuo želatinos tirpalų ir krakmolo kleisterių [8,9]. MC yra biologiškai atsparesnė, todėl nereikia naudoti antiseptikų. Kadangi nereikia didinti plėvelės elastingumo ir stingimo greičio, nereikia dėti ir kitų priedų (spirito, glicerolio). Įklijinimui reikalingi tirpalai paruošiami lengvai ir greitai, jų nereikia prieš naudojimą pašildyti. Celiuliozės eterių tirpalai pasižymi geromis rišamosiomis, emulguojančiomis, adhezinėmis savybėmis, chemiškai inertiški. Juos galima derinti su daugelio gamtinių polimerų tirpalais [8].

T. Tkačenko ir kiti autoriai, savo darbuose remdamiesi N. Belenkajos publikacijomis, toliau tyrė restauravimo praktikoje naudojamus gamtinius ir dirbtinius polimerus: oksietilceliuliozė, MC, krakmolą želatiną kviečių krakmolo kleisterį. Jų

atliktais tyrimais buvo nustatyta, kad geriausiomis savybėmis, tvirtinant popierių, pasižymi MC tirpalai ir 8% kvietinių miltų kleisteris [14].

J. Niukša [12], atlikusi eilę tyrimų su įvairių klijų mišiniais įklijintu popieriumi, nustatė, kad želatinos tirpalai palyginti su KMC mažai padidina popieriaus atsparumą tempimui. Krakmolu ir KMC įklijintas popierius yra panašaus stiprumo.

Klijų ilgaamžiškumas tirtas termiškai sendinant įklijintą popierių. Celiuliozės eteriais įklijinto popieriaus stiprumas po sendinimo tik nežymiai sumažėjo, lyginant su neįklijintu popieriumi. Celiuliozės eteriai nekeitė popieriaus optinių savybių, rūgštingumo ir neskatinio pastarojo didėjimo sendinant terminiu būdu. Sendinant UV spinduliais, buvo pastebėtas nežymus (0,5-1%) popieriaus pageltimas [8].

N. Belenkaja [8] nustatė, kad popieriaus, įklijinto 1% MC tirpalu, esant santykiniam oro drėgnumui (RH) nuo 10 iki 82 %, higroskopiškumas toks pat, kaip ir neįklijinto popieriaus. Esant padidintam RH (82 %), popieriaus, įklijinto 4 % želatinos tirpalu, higroskopiškumas padidėja, lyginant su tais popieriaus pavyzdžiais, kurie įklijinti MC.

Apžvelgtoje literatūroje randama daug celiuliozės eterių teigiamas savybes patvirtinančių duomenų. Tačiau juose tik užsimenama apie krakmolo ar želatinos suteikiamą stiprumą popieriui. Taip pat nerasta duomenų, kurių pagalba galima būtų palyginti popieriaus, įklijinto MC, krakmolu ir želatina, tvirtumą. Buvo minima [12], kad krakmolo klijai suteikia popieriui tokį pat stiprumą kaip ir KMC, tačiau nebuvo nurodyta kokia tai KMC markė, jos molekulinė masė. Todėl tai nėra tikslūs duomenys ir jų negalima tiesiogiai pritaikyti šiuo metu restauravimo centre naudojamiems MC eteriams - Tylosei 30, Tylosei 300 ir Tylosei 1000. Tai skirtingą molekulinę masę turintys polimerai, todėl jų įtaka popieriaus sutvirtinimui gali būti skirtinga.

Kadangi ir šiuo metu restauratoriai gana dažnai tebevartoja želatinos vandeninius tirpalus ir krakmolo kleisterius, todėl yra tikslinga atlikti palyginamuosius šių klijų tyrimus.

Darbo metodika

I. Naudotos medžiagos

Popieriaus įklijinimui pasirinkti restauravimo praktikoje dažnai naudojami tirpūs celiuliozės eteriai:

- mažos molekulinė masės metilhidroksietilceliuliozė (Tilozė30);
- didesnės molekulinės masės metilhidroksietilceliuliozė (Tilozė300);
- didelės molekulinės masės metilhidroksietilceliuliozė (Tylosė 1000); (čia $n = 30, 300$ ir 1000 - Tylosės polimerizacijos laipsnis), o taip pat nuo seno popieriaus gamyboje naudoti gamtinės kilmės klijai:
- kukurūzų krakmolos - Gel 03402;
- maistinė želatina.

Klijų tirpalams gaminti naudotas

- dejonizuotas vanduo.

Norint nustatyti įklijinimo skirtingomis medžiagomis įtaką popieriaus mechaniniam atsparumui, buvo gamintas

- lietas popierius (iš medvilnės, eukalipto ir pušies celiuliozės plaušų, sumaišytų santykiu 1:1:1. Gramatūra - 60g/m^2).

Kadangi dėl specifinio gamybos būdo lietas popierius gaunamas labai nevienalytis, tai palyginimui tirti ir pramoninės gamybos popieriaus pavyzdžiai. Tam tikslui pasirinktas neįklijintas

- vokiškas filtrinis popierius "Filtrak", trennteechnik fur Labor und Industrie D - 09484, Niederschlag (storis $0,26 - 0,27$ mm).

II. Naudoti prietaisai

Tirpalų klampa matuota:

- Ostvaldo-Pinkievičiaus viskozimetru (VPŽ-4, GOST 10028-67), kurio kapiliaro diametras $1,31$ mm.

- Ubelodės viskozimetru (VPŽ-1, GOST 10028-67), kurio kapiliaro diametras 0.86 mm.
- Brookfield'o skaitmeniniu viskozimetru (modelis DV-II).

Popieriaus mechaninis atsparumas matuotas:

- atsparumas tempimui - prietaisu PMB - 10 - 2M (Разрывная машина для определения разрывного усилия и удлинения при разрыве полоски шириной 15мм);
- atsparumas praspaudimui - prietaisu КАИС (прибор для испытания бумаги и волокнистых полуфабрикатов на продавливание 8035).

Popieriaus pavyzdžių storis matuotas prietaisu ТНБ -1 - А.

Lietas popierius pagamintas danu restauratoriaus ir inžinieriaus M. Per Laursen popieriaus liejimo mašina. Įklįjinta teptuku ant traukos stalo.

II. Įklįjimo tirpalų ruošimas ir popieriaus įklįjimas

Popieriaus įklįjinimui pasirinkti atitinkamų koncentracijų vandeniniai tirpalai, turintys panašią klampą, išskyrus želatinos vandeninius tirpalus. Pastarųjų koncentracijos pasirinktos tokios, kurios įprastos restauravimo praktikoje. Pagaminti tokie klįjuojančių medžiagų tirpalai:

- o 3% tilozės30 tirpalas (T30);
- o 2% tilozės300 tirpalas (T300);
- o 1 % tylosės 1000 tirpalas (T 1000);
- o 3% kukurūzų krakmolo kleisteris (KKK);
- o 0,5% maistinės želatinos tirpalas (0,5% Ž);
- o 1 % maistinės želatinos tirpalas(1,0% Ž).

Kadangi darbo tikslas buvo ne tik nustatyti įvairių medžiagų įtaką popieriaus mechaniniam atsparumui, bet ir iširti, kiek popierius sutvirtėja jį įklįjinant šių medžiagų mišiniais, minėti tirpalai buvo maišomi įvairiais santykiais ir įklįjinimui pasigamintos tokios kompozicijos:

- o 3% tylosės30 tirpalas + 1% tylokės 1000 tirpalas (T30+T1000) (santykiais - 1:5; 2:4; 3:3; 4:2; 5:1);

- o 3% kukurūzų krakmolo kleisteris + 3% tilozės300 tirpalas (KKK+T300)
(santykiais-1:5; 2:4; 3:3; 4:2; 5:1); o 3% kukurūzų krakmolo kleisteris + 1%
tylosės 1000 tirpalas (KKK+T1000)
(santykiais-1:5; 2:4; 3:3; 4:2; 5:1);

Popieriaus liejimo mašina pagaminti lieto popieriaus lakštai dar šlapi buvo iš abiejų pusių įklįjinti ant traukos stalo. Įklįjinimui naudoti minėti klįjų tirpalai ir klįjų mišiniai.

Įklįjintas popierius išdžiovintas tarp polipropileno ir kartono lakštų mechaniniame prese. Išdžiūvę lapai dar palikti 10-čiai dienų išsigulėti tarp filtrinio popieriaus ir kartono lakštų mechaniniame prese. Po to specialiu prietaisu išmatuotas gautų lapų storis. Jis kito nuo 0,13 iki 0,21 mm.

IV. Įklįjinto popieriaus pavyzdžių paruošimas

Prieš matavimus lieto popieriaus pavyzdžiai buvo atrinkti pagal GOST'o 7004-78 reikalavimus. Norint gauti vieno parametro vidutinę vertę įvertinant atsparumą tempimui, buvo atlieta po penkis popieriaus lapus. Iš kiekvieno lieto lapo iškirptos po dvi $15,0 \pm 0,1$ mm pločio ir 150 mm ilgio juostelės. Praspaudimo būdu matuojant popieriaus stiprumą, kiekvieno parametro vidutinei vertei gauti buvo iš penkių skirtingų lieto popieriaus lapų paruošta po dvi 10 cm pločio ir 25 cm ilgio popieriaus juosteles. Jos prieš bandymus buvo dvi valandas kondicionuotos patalpoje su dirbtiniu klimatu ($t^\circ = 23 \pm 1^\circ \text{C}$; $\text{RH} = 50 \pm 2\%$) laikantis GOST'o 13523-78 reikalavimų.

Matavimams filtrinio popieriaus pavyzdžiai buvo atrinkti laikantis GOST'o 8047 - 78 reikalavimų. Iš skirtingais klįjų tirpalais įklįjinto popieriaus buvo iškirpta po dešimt pavyzdžių popieriaus skersine ir po dešimt pavyzdžių popieriaus išilgine kryptimi. Juostelių išmatavimai buvo tokie pat, kaip ir lieto popieriaus.

III. Santykinės vandeninių tirpalų klampos skaičiavimas

$$\eta_s = \frac{t}{t_0} ;$$

Kur t - klįjų tirpalo ištekėjimo laikas, s;

t_0 - vandens ištekėjimo laikas, s.

IV. Tiriamo parametro paklaidų įvertinimo nustatymas

Gavus keletą nustatomo parametro x verčių x_1, x_2, \dots, x_n , apskaičiuojamas empirinis vidurkis \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{N};$$

Čia N - tiriamo parametro matavimų skaičius ($N = 10$).

Apskaičiuojama empirinė dispersija S^2 :

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1};$$

Turint x ir S^2 , tikrinamai nustatyto parametro vertei X_k (įtariamai esant stambia klaida) atliekamas stambių klaidų testas, t. y. patikrinama hipotezė apie dispersinę lygybę. Apskaičiuojama koeficiento v vertė:

$$v = \frac{|x_k - \bar{x}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{N-1}{N} \right)}};$$

Čia x_k - rezultatas, labiausiai besiskiriantis nuo empirinio vidurkio ir todėl galbūt klaidingas.

Laikoma, kad rezultatas x_k nėra stambi klaida, jei apskaičiuota v vertė yra mažesnė už nurodytą lentelėje krizinę skirstinio v vertę pasirinktam reikšmingumo lygiui p bei laisvės laipsnių skaičiui f ($f = N-2$). Kai $f = 8$, $p = 0.05$, tai $v = 2,294$. Jei tikrinamoji parametro vertė X_k yra stambi klaida, ji atmetama, o iš likusių verčių X_i vėl skaičiuojami x bei S^2 . Atmetus stambias klaidas, apskaičiuojama tiriamo parametro nustatymo absoliučioji paklaida Δx :

$$\Delta x = \frac{\sqrt{S^2}}{\sqrt{N}} t\beta;$$

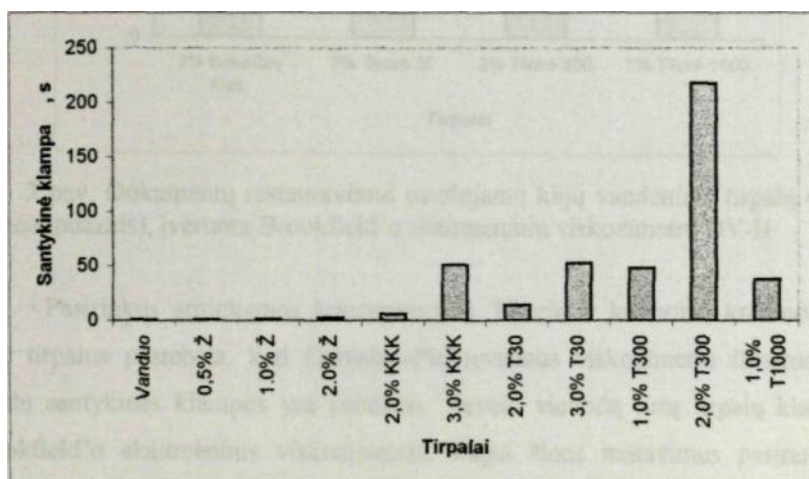
ir santykinė paklaida:

$$\frac{\Delta x}{\bar{x}} \cdot 100;$$

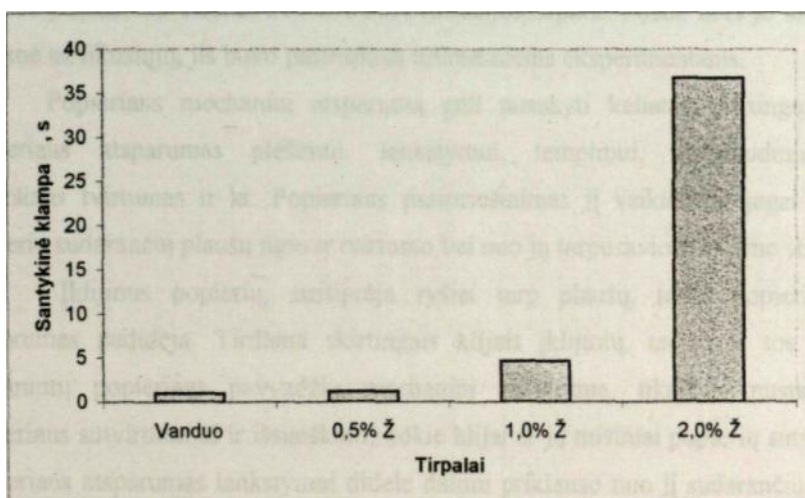
čia: t_β - krizinė Stjudento skirstinio vertė, priklausanti nuo bandymų skaičiaus N (laisvės laipsnių skaičiaus $f = N - 1$) ir pasikliautiniosios tikimybės . Kai $p = 0,95$, $f = 9$, tai $t_\beta = 2,26$.

Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Kadangi popieriaus mechaniniam atsparumui turi įtakos įkljinimui naudojamų klijų tirpalų klampa, buvo stengiamasi gaminti panašios klamos tirpalus. Pasinaudojus Ostvaldo-Pinkievičiaus viskozimetru, atlikti palyginamieji pasirinktų klijų tirpalų klamos matavimai. Skystesniems želatinos tirpalams labiau tiko Ubelodės viskozimetras. Matavimo metu visų tirpalų temperatūra buvo 20°C. Rezultatai pateikti 1 ir 2 lentelėje, bei 1 ir 2 pav.

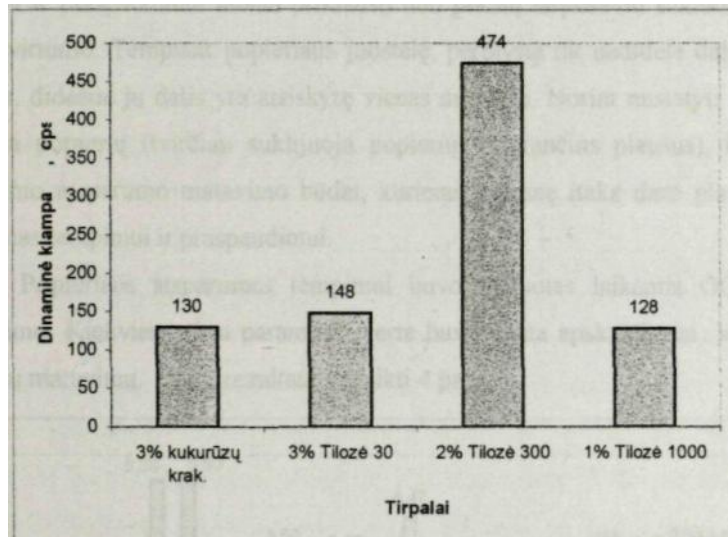


1 pav. Dokumentų restauravimui naudojamų klijų vandeninių tirpalų santykinė klampa η_s , įvertinta Ostvaldo Pinkievičiaus viskozimetru



2 pav. Dokumentų restauravimui naudojamų klijų vandeninių tirpalų santykinė klampa η_s , įvertinta Ubelobės viskozimetru

Tikslumo sumetimais tirštesnių tirpalų klampa apskaičiuota pasinaudojus Brookfield'o skaitmeniniu viskozimetru. Gauti rezultatai pateikti 3-čioje lentelėje ir 3 pav.



3 pav. Dokumentų restauravimui naudojamų klijų vandeninių tirpalų dinaminė klampa η (centipuaizais), įvertinta Brookfield'o skaitmeniniu viskozimetru DV-II

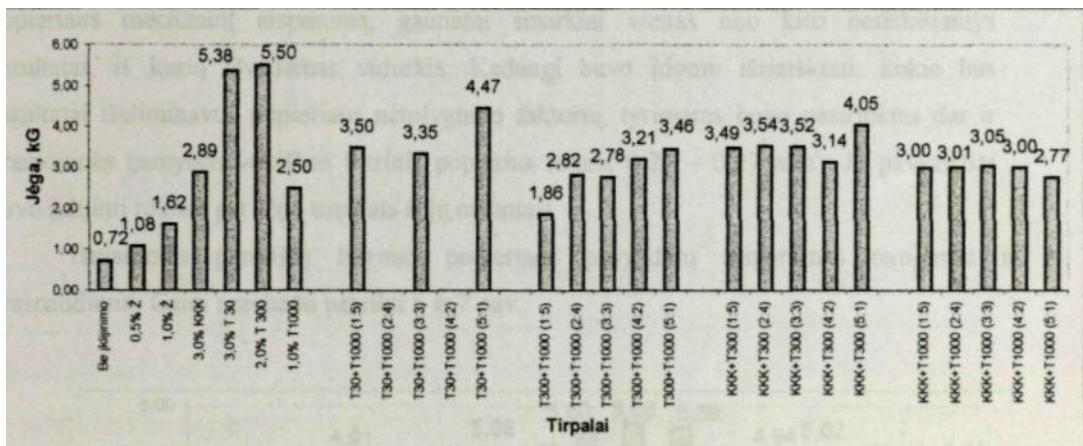
Pasirinkus atitinkamos koncentracijos Tylosių ir kukurūzų krakmolo vandeninius klijų tirpalus pastebėta, kad Ostvaldo-Pinkievičiaus viskozimetru išmatuotos pasirinktų tirpalų santykinės klampos yra panašios. Beveik vienodą tirtų tirpalų klampą parodė ir Brookfield'o skaitmeninis viskozimetras. Pagal šiuos matavimus pasirenkant panašios klampos klijų tirpalus, Tylosės 300 tirpalas turėjo būti 1% koncentracijos. Tačiau toks tirpalas buvo per skystas tepimui. Daug patogiau dirbti su vizualiai į kitus pasirinktus klijų tirpalus panašesniu Tylosės 300 2% koncentracijos tirpalu. Todėl, nors jo klampa ir žymiai didesnė už likusiųjų, jis buvo pasirinktas tolimesniems eksperimentams.

Popieriaus mechaninį atsparumą gali nusakyti keliatas skirtingų rodiklių. Tai popieriaus atsparumas plėšimui, lankstymui, tempimui, praspaudimui, popieriaus paviršiaus tvirtumas ir kt. Popieriaus pasipriešinimas jį veikiančiai jėgai priklauso nuo popierių sudarančių plaušų ilgio ir tvirtumo bei nuo jų tarpusavio sukibimo stiprumo.

Įklijinus popierių, sustiprėja ryšiai tarp plaušų, todėl popieriaus mechaninis atsparumas padidėja. Tirdama skirtingais klijais įklijintų, tačiau iš tos pačios žaliavos pagamintų popieriaus pavyzdžių mechaninį atsparumą tikėjaisi nustatyti klijų įtaką popieriaus sutvirtinimui ir išsiaiškinti, kokie klijai ar jų mišiniai popierių sutvirtina labiausiai. Popieriaus atsparumas lankstymui didele dalimi priklauso nuo jį sudarančių plaušų tvirtumo ir ilgio, o mažiau - nuo plaušų tarpusavio sukibimo (lankstant tiriamo popieriaus juostele, ji nutrūksta tada, kai "perlankstomi" popieriaus plaušai). Tuo tarpu popieriaus atsparumas

tempimui ir praspaudimui labiau priklauso nuo plaušų tarpusavio sukibimo negu nuo pačių plaušų tvirtumo. Tempiant popieriaus juosteles, perplyšta tik nedidelė dalis plaušų. Juostelei nutrūkus, didesnė jų dalis yra atsiskyre vienas nuo kito. Norint nustatyti kokie klijai labiau sutvirtina popierių (tvirčiau suklijuoja popierių sudarančius plaušus), buvo pasirinkti tie mechaninio atsparumo matavimo būdai, kuriems didesnę įtaką daro plaušų sukibimas, t.y. atsparumas tempimui ir praspaudimui.

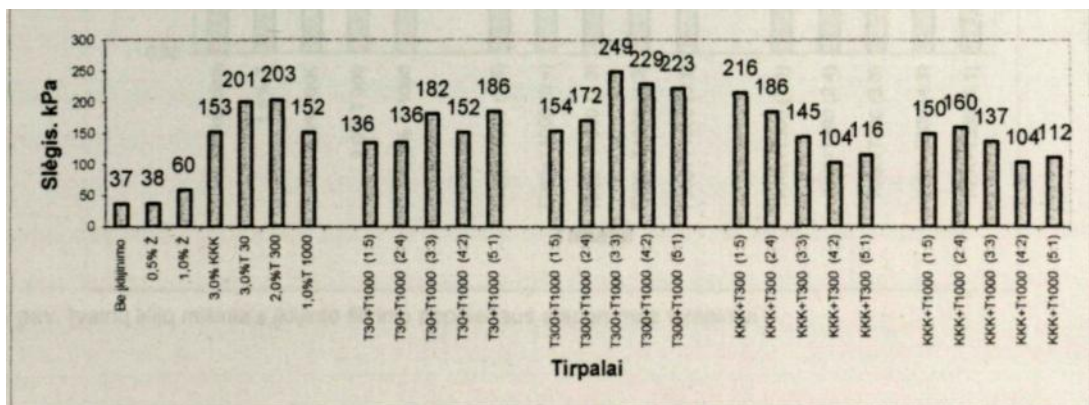
Popieriaus atsparumas tempimui buvo matuotas laikantis GOST'o 13525.1-79 reikalavimų. Kiekviena tirta parametro vertė buvo gauta apskaičiuavus vidurkį iš dešimties pakartotų matavimų. Gauti rezultatai pateikti 4 pav.



4 pav. Įvairių klijų mišiniais įklijinto lieto popieriaus atsparumas tempimui

Atsparumas praspaudimui matuotas pagal GOST'o 13525.8-78 reikalavimus.

Rezultatai pateikti 5 pav.



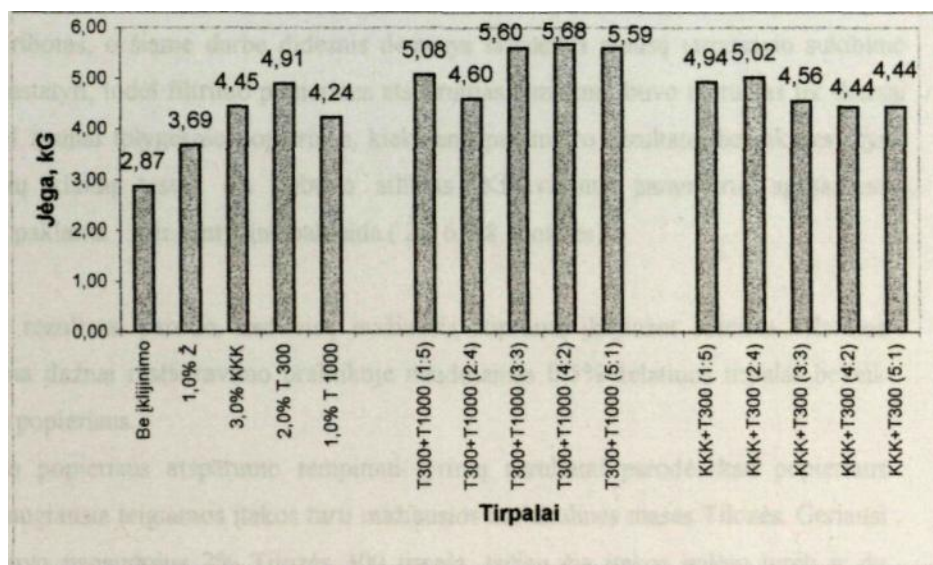
5 pav. Įvairių klijų mišiniais įklijinto lieto popieriaus atsparumas praspaudimui

Gauti lieto popieriaus mechaninio stiprumo tyrimo rezultatai dėl popieriaus netolygumo yra pakankamai išsiskleidę, todėl buvo atliktas stambių klaidų testas [15].

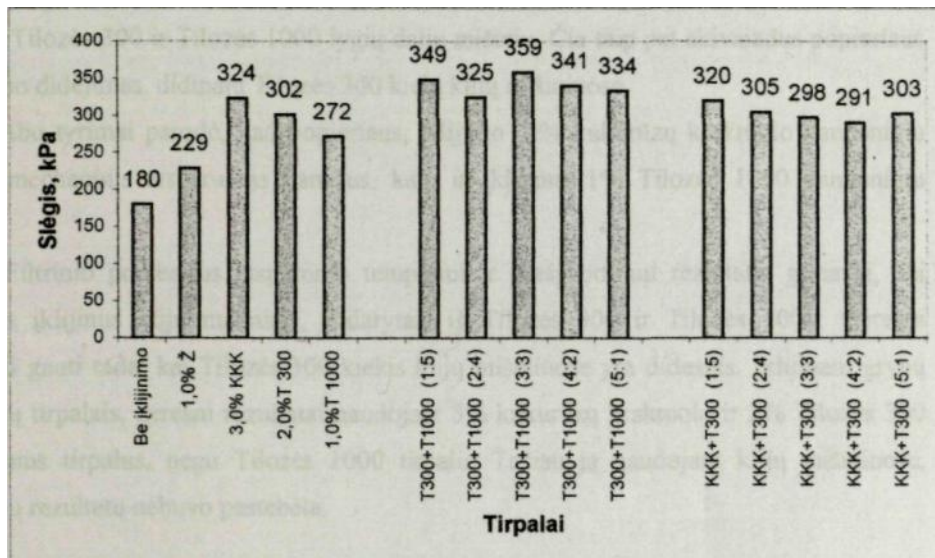
Jis parodė, kad tokių klaidų nėra, todėl visos gautos vertės buvo paliktos. Kiekvienam tiriamam parametrui nustatyta absoliučioji paklaida Δx , esant pasikliautinajai tikimybei $\beta = 0,95$. Taigi su 95% tikimybe galime teigti, kad tikroji tiriamo parametro vertė bus pasikliautinajame intervale $x \pm \Delta x$, kur x yra apskaičiuotos kiekvieno parametro vidutinės vertės. (Žr. 4,5 lenteles).

Gaminant popierių rankiniu būdu, labai sunku gauti lakštą, kurio storis visame plote būtų vienodas. Popierius pagaminamas daugiau ar mažiau netolygus. Tiriant tokio popieriaus mechaninį atsparumą, gaunami smarkiai vienas nuo kito besiskiriantys rezultatai, iš kurių išvedamas vidurkis. Kadangi buvo įdomu išsiaiškinti, kokie bus rezultatai išeliminavus popieriaus netolygumo faktorių, tyrimams buvo pasirinktas dar ir pramoninės gamybos vokiškas filtrinis popierius (storis 0,26 - 0,27 mm). Jo pavyzdžiai buvo įklijujami tokiais pat klijų tirpalais ir jų mišiniais.

Išmatuotas paruoštų filtrinio popieriaus pavyzdžių atsparumas tempimui ir praspaudimui. Gauti rezultatai pateikti 6 ir 7 pav..



6 pav. Įvairių klijų mišiniais įklijuoto filtrinio popieriaus atsparumas tempimui



7 pav. Įvairių klijų mišiniais įklijinamo filtrinio popieriaus atsparumas praspaudimui

Mašininės gamybos popieriaus plaušai yra orientuoti juostos, ant kurios liejama popieriaus masė, judėjimo kryptimi (t.y. popierius turi kryptį). Tokio popieriaus atsparumas tempimui skersai pluošto ir išilgai pluošto yra skirtingas. Kadangi diplominio darbo laikas buvo labai ribotas, o šiame darbe didesnis dėmesys skiriamas plaušų tarpusavio sukibimo stiprumui nustatyti, todėl filtrinio popieriaus atsparumas tempimui buvo matuotas tik skersai pluošto. Dėl žymiai tolygesnio popieriaus, kiekvieno parametro rezultatai beveik nesiskyrė, todėl grubių klaidų testas čia nebuvo atliktas. Kiekvienam parametru apskaičiuota absoliučioji paklaida x ir santykinė paklaida. (Žr. 6,7,8 lenteles).

Visi rezultatai parodė, kad visų mažiausią stiprumą įklijinant suteikia želatinos tirpalai. Gana dažnai restauravimo praktikoje naudojamas 0,5% želatinos tirpalas beveik nesutvirtina popieriaus.

Lieto popieriaus atsparumo tempimui tyrimų rezultatai parodė, kad popieriaus stiprumui daugiausia teigiamos įtakos turi mažiausios molekulinės masės Tylosės. Geriausi rezultatai buvo panaudojus 2% Tylosės 300 tirpalą tačiau čia įtakos galėjo turėti ir du kartus didesnė šio tirpalo klampa. Tokie pat geri rezultatai yra ir naudojant 3% Tylosės 300 tirpalą. Įvairūs klijų mišiniai, į kurių sudėtį įeina Tylosė 300 suteikia geresnį stiprumą negu tie, į kurių sudėtį įeina Tylosė 1000. Taip pat popieriaus stiprumas didėjo klijų mišiniuose didėjant Tylosės 300 kiekiams.

Lieto popieriaus praspaudimo rezultatai parodė, kad tvirčiausias popierius gautas įklįjinius Tylosės 300 ir Tylosės 1000 lygių dalių mišiniu. Čia taip pat akivaizdus popieriaus atsparumo didėjimas, didinant Tylosės 300 kiekį klįjų mišiniuose.

Abu tyrimai parodė, kad popieriaus, įklįjinto 3% kukurūzų krakmolo vandeniniu tirpalu, mechaninis atsparumas panašus, kaip ir įklįjinius 1% Tylosės 1000 vandeniniu tirpalu.

Filtrinio popieriaus atsparumo tempimui ir praspaudimui rezultatai geriausi, kai popierius įklįjinius klįjų mišiniais, sudarytais iš Tylosės 300 ir Tylosės 1000. Geresni rezultatai gauti tada, kai Tylosės 300 kiekis klįjų mišiniuose yra didesnis. įklįjinant grynų medžiagų tirpalais, geresni rezultatai naudojant 3% kukurūzų krakmolo ir 2% Tylosės 300 vandeninius tirpalus, negu Tylosės 1000 tirpalu. Tačiau ją naudojant klįjų mišiniuose, blogesnių rezultatų nebuvo pastebėta.

Lentelės

1 lentelė

Klijų vandeninių tirpalų klampos matavimo rezultatai naudojant Ostvaldo- Pinkievičiaus viskozimetra

Band. Nr [kl. medž.]	Ištekėjimo laikas τ , s					η_s
	1	2	3	4	τ_{vid}	
Vanduo	4,00	4,05	4,48	4,40	4,23	1
0,5 % Ž	4,55	4,69	4,65	4,59	4,62	1,09
1,0 % Ž	4,93	4,93	4,82	4,93	4,90	1,16
2,0 % Ž	10,40	10,73	11,00	11,13	10,82	2,56
2,0 % KKK	25,90	26,64	27,60	28,24	27,10	6,41
3,0 % KKK	217,06	213,45	215,04	219,67	216,31	51,14
2,0 % T30	56,16	58,66	61,96	64,83	60,40	14,28
3,0 % T30	225,50	220,88	222,45	222,69	222,88	52,69
1,0 % T300	201,75	203,10	206,02	207,00	204,47	48,34
2,0 % T300	923,76	921,30	917,38	926,84	922,32	218,04
1,0 % T1000	156,86	152,92	160,49	164,86	158,78	37,54

2 lentelė

Klijų vandeninių tirpalų santykinės klampos rezultatai, gauti naudojant Ubelodės viskozimetra VPŽ-1

Band. Nr [kl. medž.]	Ištekėjimo laikas τ , s					η_s
	1	2	3	4	τ_{vid}	
Vanduo	30,99	30,78	30,81	31,06	30,90	1
0,5 % Ž	37,78	37,98	37,96	37,70	37,90	1,23
1,0 % Ž	114,87	141,59	142,30	142,10	142,70	4,62
2,0 % Ž	1031,83	1030,12	1236,02	1245,10	1136,30	36,77

3 lentelė

Klijų vandeninių tirpalų klampos matavimo rezultatai, gauti naudojant Brookfield'o skaitmeninį viskozimetra DV-II. Verpsto Nr.2, greitis - 50 min^{-1} , $t = 20^\circ\text{C}$

Band. Nr [kl. medž.]	Dinaminė klampa η , cps		
	1	2	η_{vid}
3,0 % KKK	130	130	130
3,0 % T30	146	150	148
2,0 % T300	478	470	474
1,0 % T1000	126	130	128

Lieto popieriaus, įklįjinto įvairių klijų mišiniais atsparumas tempimui

Band. Nr [kl. medž.]	Jėga, kG										Vidur- kis \bar{x}	Abs. pakl. Δx	Sant. pakl., %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Be įklįjinimo	0,71	0,7	0,68	0,7	0,85	0,9	0,72	0,7	0,55	0,65	0,72	0,07	9,72
0,5% Ž	0,99	1,09	1,2	0,58	1,95	0,55	1,2	1,7	0,75	0,8	1,08	0,34	31,48
1,0% Ž	2,55	2,1	0,85	0,8	1,6	1,6	2,1	2,05	1,15	1,4	1,62	0,42	26,54
3,0% KKK	2,5	2,75	3,35	3,8	3,3	3,3	3,4	2,3	2,35	1,85	2,89	0,46	15,91
3,0% T 30	6,6	6,95	3,85	3,8	5,1	6,05	4,75	4,3	6	6,4	5,38	0,85	15,8
2,0% T 300	5,4	5,4	5,75	6,7	6,7	4,1	5,5	4,9	5,25	5,3	5,50	0,57	10,36
1,0% T1000	2,90	2	1,85	2,25	2,35	1,65	3,4	2,95	2,8	2,8	2,50	0,41	16,4
T30+T1000 (1:5)	4,3	4,5	1,95	3,1	2,9	3,7	4,05	3,95	3,1	3,4	3,50	0,56	16
T30+T1000 (2:4)													
T30+T1000 (3:3)	3,25	3,35	3,55	2,95	3,5	4,2	2,8	2,95	3,25	3,7	3,35	0,30	9
T30+T1000 (4:2)													
T30+T1000 (5:1)	5,2	5,25	4,1	3,65	4,4	3,8	4,5	5,2	4,6	3,95	4,47	0,44	9,84
T300+T1000 (1:5)	1,5	1,5	2	1,7	2,2	2,1	2,5	1,65	2,05	1,4	1,86	0,26	14
T300+T1000 (2:4)	3,05	3,8	2,65	2,5	2,5	2,9	2,9	2,6	2,7	2,6	2,82	0,29	10,28
T300+T1000 (3:3)	2,45	2,1	3,55	2,8	3,2	3,15	2,65	2,8	2,3	2,8	2,78	0,32	11,51
T300+T1000 (4:2)	2,5	2,55	3,2	3,6	3,5	2,3	3,3	3,75	3,6	3,75	3,21	0,40	12,46
T300+T1000 (5:1)	2,4	4,1	4,15	2,65	3,2	3,7	3,15	3,1	4	4,15	3,46	0,47	13,58
KKK+T300 (1:5)	4,9	5	1,5	3,55	3,6	1,5	4,05	3,5	3,85	3,45	3,49	0,87	24,93
KKK+T300 (2:4)	4,25	4,2	3,1	2,65	3,35	3,3	4,1	3,4	3,25	3,8	3,54	0,39	11,02
KKK+T300 (3:3)	3,7	3,3	3	3,2	4,55	3,5	3,8	4,1	2,8	3,2	3,52	0,39	11,08
KKK+T300 (4:2)	3,4	3,45	3,45	3,05	3,05	2,7	2,6	2,7	3,3	3,65	3,14	0,27	8,6
KKK+T300 (5:1)	5,15	2,9	3	4,1	4,35	3,9	4,35	3,5	4,3	4,9	4,05	0,54	13,33
KKK+T1000 (1:5)	2,65	2,9	2,95	2,8	3,5	3	2,5	3,1	3,75	2,8	3,00	0,28	9,33
KKK+T1000 (2:4)	2,35	2,5	3,4	3,7	3,2	3,15	2,9	3,35	2,35	3,2	3,01	0,34	11,3
KKK+T1000 (3:3)	2,4	2,55	2,3	2,5	3,7	3,8	3,2	3,3	3,2	3,55	3,05	0,41	13,44
KKK+T1000 (4:2)	2,65	3,2	3,2	2,65	3,1	3,2	2,8	2,7	3	3,5	3,00	0,21	7
KKK+T1000 (5:1)	2,9	3,7	2,6	2,9	2,6	2,95	2,05	2,6	3,3	2,05	2,77	0,37	13,36

5 lentelė

Ivairiais kliais įklijinto lieto popieriaus atsparumas praspaudimui

Band. Nr [kl. medž.]	Slėgis, kPa										Vidur- kis \bar{x}	Abs. pakl. Δx	Sant. pakl., %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Be įklijinimo	43	39	30	47	45	43	27	30	25	40	37	5,92	16,04
0,5% Ž	39	43	42	37	36	26	39	42	33	41	38	3,78	10
1,0% Ž	59	56	65	59	56	76	54	63	52	59	60	5,02	8,38
3,0% KKK	226	175	202	113	184	176	122	126	104	97	153	33,14	21,73
3,0%T 30	209	201	208	174	216	228	189	158	221	206	201	15,81	7,87
2,0%T 300	234	262	162	190	199	181	211	151	258	185	203	27,66	13,61
1,0%T 1000	195	243	194	186	153	143	105	104	94	98	152	37,66	24,86
T30+T1000 (1:5)	128	135	142	117	167	124	137	135	122	150	136	10,78	7,94
T30+T1000 (2:4)	114	140	129	119	170	141	122	151	141	135	136	12,09	8,88
T30+T1000 (3:3)	186	154	153	142	144	170	261	202	215	194	182	27,44	15,07
T30+T1000 (4:2)	129	135	177	165	157	134	166	179	142	134	152	14,01	9,23
T30+T1000 (5:1)	166	206	177	193	170	216	194	209	177	149	186	15,64	8,42
T300+T1000 (1:5)	165	213	178	148	146	127	110	142	139	176	154	21,50	13,92
T300+T1000 (2:4)	191	176	168	164	172	225	180	193	120	130	172	22,10	12,86
T300+T1000 (3:3)	268	270	194	201	296	309	303	211	209	233	249	32,81	13,16
T300+T1000 (4:2)	260	274	241	245	193	189	217	215	211	244	229	20,62	9,01
T300+T1000 (5:1)	200	211	184	190	221	259	237	249	256	221	223	19,70	8,84
KKK+T300 (1:5)	161	223	171	178	201	213	254	305	236	217	216	31,32	14,51
KKK+T300 (2:4)	179	175	190	196	230	197	182	155	166	185	186	14,85	8,01
KKK+T300 (3:3)	127	111	162	138	188	157	138	150	146	134	145	15,41	10,62
KKK+T300 (4:2)	94	90	118	107	113	109	96	89	114	106	104	7,69	7,42
KKK+T300 (5:1)	142	102	110	102	109	113	102	110	130	135	116	10,75	9,31
KKK+T1000 (1:5)	141	111	121	169	196	179	189	134	134	129	150	22,10	14,7
KKK+T1000 (2:4)	133	121	159	162	154	167	119	126	254	205	160	30,84	19,28
KKK+T1000 (3:3)	166	271	151	133	90	117	126	98	122	95	137	38,69	18,26
KKK+T1000 (4:2)	106	95	118	142	101	97	89	99	97	95	104	11,32	10,9
KKK+T1000 (5:1)	130	117	109	107	97	118	112	94	129	111	112	8,63	7,68

6 lentelė

Filtrinio popieriaus, įklįjinto įvairiais klįjais, atsparumas tempimui išilgai popieriaus pluošto

Band. Nr [kl. medž.]	Jėga, kG					Vidurkis
	1	2	3	4	5	
Be įklįjinimo	5,8	6,4	5,7	5,75	5,65	5,86
1,0% Želatina	7,15	6,4	5,95	6,4	6,5	6,48
3% KKK	6,15	7,65	7,25	7,35	7,5	7,18
2% Tiložė 300	6,85	7	6,95	7,5	8,25	7,31
1% Tiložė 1000	8,15	7,05	8,7	7,65	8	7,91

7 lentelė

Filtrinio popieriaus, įklįjinto įvairiais klįjais, atsparumas tempimui skersai popieriaus pluošto

Band. Nr [kl. medž.]	Jėga, kG										Vidurkis \bar{x}	Abs. pakl. Δx	Sant. pakl. %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Be įklįjinimo	2,8	2,6	2,8	2,95	2,8	2,85	3,1	2,8	2,95	3,05	2,87	0,11	3,83
1,0% Ž	3,4	4,05	3,5	3,65	3,75	3,75	3,6	3,7	3,55	3,95	3,69	0,14	3,79
3,0% KKK	4,8	4,15	4,9	4,2	4	4,2	4,7	4,2	4,8	4,55	4,45	0,24	5,39
2,0% T 300	4,9	4,65	4,45	4,8	4,6	5,05	4,8	4,55	5,55	5,75	4,91	0,31	6,31
1,0% T 1000	4,2	4,05	4	4,15	4,3	4,25	4,35	4,2	4,5	4,35	4,24	0,11	2,83
T300+T1000 (1:5)	5,3	5,4	3,6	5,4	5,25	5,4	4,6	5	5,7	5,1	5,08	0,44	8,66
T300+T1000 (2:4)	4,5	4,65	4,2	4,5	4,25	5,05	5,05	4,9	4,1	4,8	4,60	0,25	5,43
T300+T1000 (3:3)	5,75	6,2	5,15	5,1	5,55	5,8	5,7	6,25	5	5,5	5,60	0,32	5,71
T300+T1000 (4:2)	6,05	5,25	5,9	6	5,45	5,6	5,3	5,7	5,8	5,7	5,68	0,20	3,52
T300+T1000 (5:1)	5,35	5,4	5,5	5,45	5,6	5,55	6,3	5,65	5,5	5,6	5,59	0,19	3,4
KKK+T300 (1:5)	5,1	5,5	5,15	4,5	5,4	4,45	4,8	4,5	4,8	5,15	4,94	0,28	5,67
KKK+T300 (2:4)	4,85	5,7	4,9	5,5	4,4	5,3	4,85	5,3	4,4	5	5,02	0,32	6,37
KKK+T300 (3:3)	4,4	4,9	4,4	4,8	4,3	4,55	4,5	4,5	4,65	4,6	4,56	0,14	3,07
KKK+T300 (4:2)	4,5	4,4	4,85	4,35	4,3	4,35	4,35	4,45	4,4	4,4	4,44	0,11	2,48
KKK+T300 (5:1)	5,15	4,6	5,05	4,2	3,85	4,15	4,05	4,35	4,45	4,5	4,44	0,30	6,76

Filtrinio popieriaus, įklįjinto įvairiais klijų mišiniais atsparumas praspaudimui

Band. Nr Įkl. medž.	Slėgis, kPa										Vidur- kis \bar{x}	Abs. pakl. Δx	Sant. pakl., %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Be įklįjinimo	209	205	171	222	185	215	196	201	200	205	180	19,30	10,72
1,0% Ž	234	269	270	257	259	250	223	245	251	265	229	21,16	9,24
3,0% KKK	362	414	363	353	342	302	377	389	344	356	324	35,43	10,94
2,0% T 300	293	272	318	316	337	377	354	377	336	329	302	33,32	11,05
1,0% T 1000	288	305	318	265	322	286	277	332	338	278	272	28,98	10,65
T300+T1000 (1:5)	331	446	396	355	398	396	409	376	350	365	349	35,38	10,13
T300+T1000 (2:4)	362	381	326	412	353	315	367	377	369	351	325	34,41	10,58
T300+T1000 (3:3)	388	413	402	381	392	429	424	378	370	400	359	33,16	9,24
T300+T1000 (4:2)	409	365	364	384	333	416	428	377	375	364	341	37,83	11,11
T300+T1000 (5:1)	394	378	368	371	356	391	377	347	377	370	334	32,07	9,62
KKK+T300 (1:5)	334	408	333	354	304	325	368	379	352	380	320	34,22	10,68
KKK+T300 (2:4)	381	369	349	380	302	310	339	311	353	335	305	36,13	11,85
KKK+T300 (3:3)	304	343	352	358	348	321	320	321	312	300	298	27,89	9,37
KKK+T300 (4:2)	335	305	358	281	301	314	360	313	353	321	291	32,31	11,12
KKK+T300 (5:1)	355	296	371	353	319	317	340	335	341	355	303	31,82	10,51

Išvados

1. Atlikti palyginamieji Tylosės 30, Tylosės 300, Tylosės 1000, kukurūzų krakmolo ir jų mišinių tyrimai, nustatant jais įklijinto popieriaus stiprumą.
2. Kiekvienam tiriamos medžiagos tirpalui parinkta optimaliausia koncentracija: kukurūzų krakmolui -3%, Tylosei 30 -3%, Tylosei 300 - 2%, Tylosei 1000-1%.
3. Įklijinus 0,5 - 1,0% želatinos tirpalais, popieriaus atsparumas tempimui ir praspaudimui lyginant su neįklijintu popieriumi beveik nepadidėja. Reikėtų tirti želatinos įtaką popieriaus igerčiai ir jo paviršiaus atsparumui.
4. Tvirčiausias popierius gaunamas jį įklijinus mažesnės molekulinės masės Tylosėmis: Tylose 30 ir Tylose 300.
5. Popieriaus, įklijinto 3% kukurūzų krakmolo kleisteriu ir 1,0% Tylosės 1000 tirpalu, stiprumas beveik vienodas.
6. Lieto popieriaus įklijinimui rekomenduojama naudoti 2,0% Tylosės 300 ir 1,0% Tylosės 1000 tirpalų mišinį santykiu 1:1.

Literatūros sąrašas

1. Paper Conservation Catalog. The American Institute for Conservation of Historic and Artistic Work. Book and Paper Group. Ninth edition, May, 1994, pg. 1-110
2. Хосид, Е. Г. Клеи, применяемые в реставрации документов, как потенциальный источник для развития микроорганизмов. Материалы XXXIII научной конференции молодых специалистов. Санкт - Петербург, 1999, с. 31 - 35.
3. Masschelein - Kleiner. Ancient binding media, varnishes and adhesives. Rome: ICCROM, 1955, 110 p.
4. Chemijos terminų aiškinamasis žodynas / Red. Z. Mačionis. Vilnius, 1997.
5. Реставрация документов на бумажных носителях (методическое пособие) М., 1989, с. 28-44.
6. J. Lukšėnienė. Paskaitų konspektas "Polimerinių medžiagų taikymas kultūros vertybių restauravime. Kurso programa kultūros vertybių konservavimo specialybės studentams. 2000.
7. Яброва, Р. Р. Применение карбоксиметилцеллюлозы для укрепления бумаги, закрепления текста и в качестве клея при реставрации книг. Сборник материалов по сохранности книжных фондов. М., 1961, вып. 4, с. 4 – 42.
8. Беленькая, Н.Г. Применение простых водорастворимых эфиров целлюлозы для реставрации документов. В кн.: Долговечность документа. Л., 1981, с. 27 – 33.
9. Беленькая, Н. Г., Кузнецова, Е. И. Методика применения водорастворимой метилцеллюлозы при реставрации книг и документов. В кн.: Причины разрушения памятников письменности и печати. Л., 1977, с. 114 - 118.
10. Импрегнирование материальной основы документа. Инструкция Государственной библиотеки СССР имени В. И. Ленина. 1985 г.
11. Виньяс, В., Виньяс, Р. Традиционные методы реставрации: Исследование РАМП / Париж, сентябрь 1988 г. с. 41- 42.
12. Нюкша, Ю. П. Реставрация книг при помощи бумажной массы. В кн.: Дезинфекция и реставрация библиотечных материалов. Л., с. 54 - 55.
13. Sivakova, B., Stankaitytė, J. Popieriaus konservavimui ir restauravimui naudojami klijai. Diplominis darbas. Kauno aukštesnioji meno mokykla, 1996 m.
14. Опыт разработки реставрационных видов бумаги / Проблемы сохранности фондов научных бивблиотек. Л., 1988, с. 103 - 108.
15. Makuška, R., Budrienė, S. Cheminės technologijos procesų modeliavimas. Vilnius, VU, 2000, 90 -98 p.

Summary

In order to evaluate effect of sizing paper from cotton, pine and eucalyptus cellulose fibers was made using leaf-caster. Samples were sized with maize starch, gelatin solution on suction table. The german filter paper "Filtrak" was sized for comparison.

Tensile and bursting strength tests show most increase in paper mechanical strength sized by mixture of low molecular weight methyl-Hydroxyethyl cellulose (Tylose 300) with higher molecular weight cellulose ether (Tylose 1000).

Sizing with 1% gelatin solution commonly used in restoration practice has only an insignificant influence on paper mechanical strength.