

POPIERIAUS RESTAURAVIMUI NAUDOJAMŲ KLIJŲ ADHEZIJA

Kristina Lukoševičienė,
Birutė Sivakova

Ivadas

Suklijavimas – viena svarbiausių technologinių operacijų, atliekamų restauruojant popierinius dokumentus. Suklijuojant siekiama sutvirtinti laikmeną arba atkurti pažeistą dokumento vientisumą. Nuo klijų savybių ir suklijavimo būdo didele dalimi priklauso restauravimo kokybė, dokumento išvaizda ir “elgsena” po restauravimo.

Pasirenkant vienokius ar kitokius klijus negalima pamiršti, kad juos sudarantys junginiai turi atitikti restauruojant naudojamoms medžiagoms keliamus reikalavimus. Klijai turi būti chemiškai stabilūs, grįžtamieji, pasižymėti geromis adhezinėmis (klijuojančiomis) savybėmis, suformuoti skaidrias, gana tvirtas ir elastingas plėveles, nedarančias neigiamo poveikio popieriaus komponentams bei dokumento tekstui ar piešiniui.

Restauruojant popierines laikmenas jau seniai naudojami tokie reikalavimus atitinkantys klijai, pagaminti iš gamtinių ar sintetinių produktų (krakmolo, celiuliozės eterių). Mokslininkai yra ištyrę ir gana plačiai aprašę jų chemines bei fizines savybes, senėjimo charakteristikas. Savo ruožtu restauratoriai praktikai yra pastebėję, kad vienos rūšies popieriui geriau tinka vienokie klijai, o kitos rūšies popierių tvirčiau suklijuoja arba suklijuota sritis gražiau atrodo, kai pasirenkami kitokie klijai. Yra žinomi ir kai kurie dėsningumai. Pavyzdžiui, storesnis ir tankesnis popierius geriau suklijuojamas tirštesniais klijais, o dubliuojant dokumentą arba suklijuojant plonesnį popierių, geriau tinka skystesni klijų tirpalai ir t. t. Tačiau kokiais nors klijais tvirtai ir patikimai suklijavus vienokį popierių, negalima manyti, kad tie klijai pasižymės geromis klijuojančiomis savybėmis klijuojant ir kitos rūšies popierių. Popieriaus ir klijų sankiba priklauso nuo daugybės faktorių, iš kurių pagrindiniai – pačių klijų ir popieriaus cheminė sudėtis bei klijuojamo popieriaus struktūra.

Specialiojoje literatūroje galima rasti nemažai publikacijų apie vienokių ar kitokių klijų panaudojimą restauruojant, tačiau suklijavimo tvirtumas konkrečiai nėra apibūdinamas. Klijų tinkamumas dažniausiai vertinamas kokybiškai ir tik gana abstrakčiais apibūdinimais: “suklijuoja gerai”, “suklijavimas silpnas”, “metilceliuliozė suklijuoja ne taip stipriai kaip krakmolo kleisteris” ir panašiai. Norint išmatuoti ir įvertinti restauravimui skirtų klijų adheziją prie popieriaus, reikėjo eksperimentuoti su skirtingos sudėties popieriumi. Pasirinktas poligrafijoje naudojamas popierius iš grynos cheminės celiuliozės ir kitas - taip pat spaudai skirtas popierius, savo sudėtyje turintis lignino.

Tiriant suklijuotus tokio popieriaus mėginius, tikėtasi įvertinti klijuojamos medžiagos ir klijų cheminės sudėties įtaką suklijavimo tvirtumui. Popieriaus struktūros įtakai įvertinti buvo pasirinktas ir savo struktūra besiskiriantis popierius. Kadangi vienas iš popieriaus struktūrą nusakančių rodiklių yra purumas (popieriaus storio ir jo gramatūros santykis), todėl eksperimentuota su skirtingo purumo popieriumi.

Eksperimentams pasirinkti klėjai - restauravimo praktikoje seniai įsitvirtinęs krakmolo kleisteris bei tik pastaraisiais dešimtmečiais Lietuvos restauravimo įstaigose pradėti naudoti tirpūs celiuliozės eteriai. Matuotas šiais grynais produktais bei jų mišiniais suklijuoto popieriaus bandinių suklijavimo stiprumas prieš ir po sendinimo [20].

Literatūrinė dalis

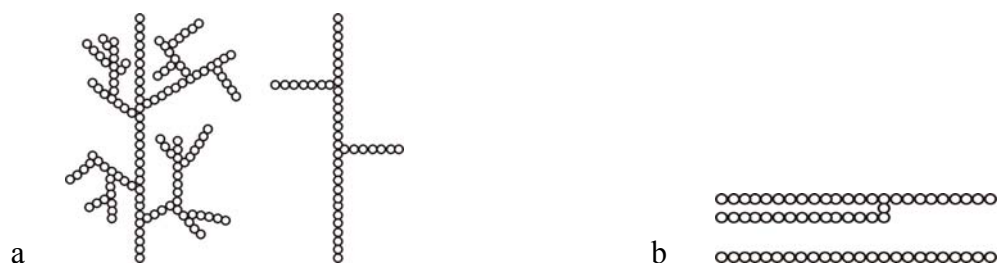
Atliekant skirtingus restauravimo procesus, gali būti naudojami skirtingi klėjai. Pasirinkimas didele dalimi priklauso nuo to, koks popierius klijuojamas. Popieriaus sudėtis yra vienas svarbiausių faktorių, lemiančių vienokią ar kitokią restauravimo metodiką. Bet kokio augalinio pluošto didesnę dalį sudaro celiuliozė, kurios makromolekulių cheminė sudėtis apsprendžia pagrindines pluoštinių augalinių pusfabrikačių bei iš jų gaminamo popieriaus savybes [1].

Restauruojant klėjai naudojami dubliavimo, įklijinimo, fiksavimo procedūroms, be jų neišsiverčiama atkuriant prarastas dokumentų dalis, suklijuojant įplyšimus. Visais atvejais reikia žinoti, kad dėl klijų ir popieriaus specifinės tarpusavio sąveikos restauravimo procesai nėra pilnai grįžtami. Popierius - porėta medžiaga, ant jo patekusios medžiagos skverbiasi gilyn, atitinkamai pakeisdamos substrato struktūrą. Restauruojant popierinį dokumentą, jeigu tik įmanoma, geriau klijų išvengti. Pavyzdžiui, jei eksponuojant reikia tik laikinai pritvirtinti, tai dokumentą pakaktų pritvirtinti foto kampučiais arba paspartuoti. Klijų vengti reikėtų ir tada, kai jie netinka konkrečiam objektui (pvz., kviečių krakmolo kleisteris blogai prilimpa prie fotografinio popieriaus).

Restauravimo praktikoje popieriui tvirtinti naudojami skirtingo grįžtamumo klėjai. Su šia savybe siejamos ir kitos klijų charakteristikos. Klėjai turi gerai prilipti prie popieriaus paviršiaus, tačiau neturi būti per kieti. Klėjams išdžiūvus, popierius neturi susitraukti, susibanguoti ar kaip kitaip deformuotis. Pageidautina, kad naudojami klėjai nepakeistų restauruojamo objekto išvaizdos. Naudotini tokie klijų tirpalai, kurių tirpiklis netirpina substrato, po suklijavimo nepakinta išdžiūvusių klijų ar popieriaus spalva, neliaka dėmių.

Šiame darbe neminėsime visų literatūroje aprašytų medžiagų privalumų ar trūkumų. Apžvelgsime tik tas medžiagas, su kuriomis teko atlikti bandymus. Tai - kukurūzų krakmolo kleisteris ir celiuliozės dariniai: metilhidroksietilceliuliozė (Tylose MH), hidroksipropilceliuliozė (Klucel G). Šių medžiagų savybes palyginsime su ypač plačiai restauravimo praktikoje taikomų kviečių ir ryžių krakmolo kleisterių adhezinėmis savybėmis.

Vieni tradiciškiausių ir nuo seno restauravimo praktikoje naudojamų klijų yra krakmolo kleisteris. Įklijinimui krakmolą naudojamas beveik nuo pat popieriaus gamybos pradžios. Šiuolaikinėje popieriaus pramonėje krakmolą po augalinių plaušų ir mineralinių užpildų yra dažniausiai naudojama popieriaus gamybos žaliava. 2003 m. pasaulinėje popieriaus pramonėje suvartota 5,4 mln. tonų krakmolo [2]. Gaminant popierių, krakmolą gali būti naudojamas popieriaus paviršiui apdoroti (įklijinti), įpurškimui tarp daugiasluoksnio kartono sluoksnių, kaip rišiklis gaminant popierių su dangomis. Šiame darbe tirtos gryno krakmolo ir jo mišinių su celiuliozės eteriais adhezinės savybės. Gryno augalų krakmolo klijuojančios savybės žinomos jau nuo senų laikų. Pirmą kartą krakmolo klijų panaudojimas paminėtas pirmame mūsų eros amžiuje. Apie tai, kaip gaminant papirusą buvo naudojamas kviečių krakmolo kleisteris, yra rašęs meno istorikas ir tyrinėtojas Plinijus Vyresnysis [4]. Dabar krakmolo klijai visame pasaulyje naudojami popieriaus, tekstilės pramonėje. Jie gaunami iš įvairių augalų (kviečių, ryžių, kukurūzų, bulvių, grikių, avižų ir t.t.) šaknų, sėklų, gumbų. Augalinė žaliava apdorojama įvairiais būdais bei priemonėmis: rūgštimis, šarmais, fermentais, oksidatoriais. Priklausomai nuo krakmolo rūšies ir apdorojimo metodo, gali būti gaunami skirtingo klampumo ir stiprumo klijai. Krakmolą yra gliukozės polimeras. Jo empirinė formulė – $(C_6H_{10}O_5)_n$, kur n – polimerizacijos laipsnis, skirtingas įvairių rūšių krakmolui. Krakmolo struktūra sudėtingesnė negu celiuliozės. Jis sudarytas iš dviejų pagrindinių frakcijų: vidutiniškai iki 75% krakmolo gali sudaryti šakotos amilopektino molekulės, o iki 25% - linijinės amilozės molekulės (1 pav.).

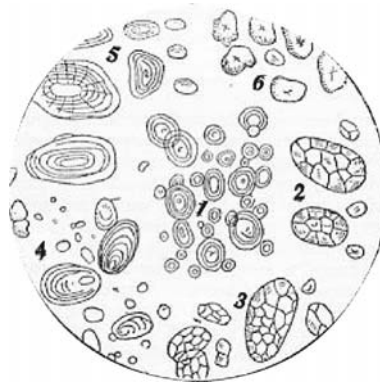


1 pav. Krakmolo makromolekulių struktūra (a – amilopektino, b - amilozės) [22]

Skirtingų rūšių krakmolo sudėtyje šių frakcijų santykis yra skirtingas. Pavyzdžiui, kviečių krakmole gali būti 18 – 27 %, o ryžių krakmole 17 - 19% amilozės. Amilozės ir amilopektino savybės skiriasi tiek tirpaluose, tiek sausose plėvelėse. Griežtai taisyklingos linijinės struktūros amilozė formuoja stiprias plėveles, gerai džiūsta. Amorfiškesnės struktūros amilopektinas sudaro silpnesnes plėveles [3]. Dėl skirtingo komponentų kiekio skiriasi ir įvairių augalų krakmolo savybės. Amilozės ir amilopektino kiekis krakmole priklauso ne tik nuo augalo rūšies, bet ir nuo jo augimo vietos. Europoje užaugintų augalų krakmolo sudėtis skirsis nuo krakmolo, gauto iš tos pačios Japonijoje augusios kultūros. Be to, pagamintame kleisteryje laikui bėgant krakmolo frakcijų procentinis santykis kinta. Amerikietis Vincent Daniels matavo amilozės kiekį sendindamas Japonijos kviečių krakmolo kleisterį.

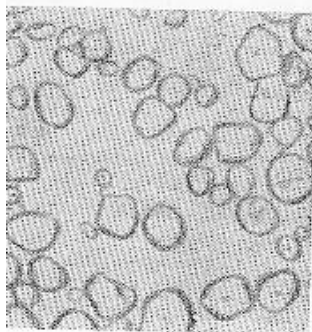
Dvejus metus išlaikytame kleisteryje aptikta 19 % amilozės, po ketverių metų – 22 %, o po 15 metų – 24 % amilozės [3].

Iš augalų išskirtas krakmolą yra balti milteliai, kuriuos sudaro smulkios granulės. Priklausomai nuo krakmolo rūšies, granulės skiriasi savo forma ir dydžiu. Granulių skersmuo gali būti nuo mažesnio už 0,001 mm iki 0,15 mm. Įvairių augalų krakmolo granulių forma pavaizduota 2 pav. [4]:

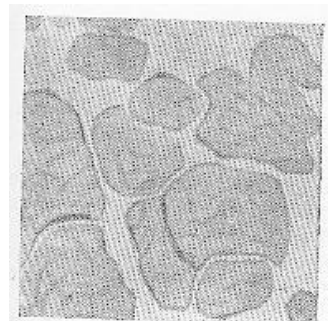


2 pav. Krakmolo granulės: 1 – rugių, 2 – avižų, 3 – ryžių, 4 – bulvių, 5 – kviečių, 6 – kukurūzų [4]

Krakmolą netirpsta šaltame vandenyje (nesudaro tikrųjų tirpalų), tačiau jo granulės brinksta ir sudaro kleisterį. Krakmolo kleisterizacija – sudėtingas kelių stadijų procesas. Iš pradžių krakmolo granulės prisijungia nedidelį kiekį vandens ir išbrinksta, tačiau tai yra grįžtamas procesas. Kylant temperatūrai, prijungiama daugiau vandens, granulių tūris daug kartų padidėja, padidindamas ir tirpalo klampą. Ši stadija jau yra negrįžtama. Toliau keliant temperatūrą, granulės praranda formą, suyra ir sudaro kleisterį. Kiekvienos rūšies augalų krakmolui būdinga specifinė kleisterizacijos temperatūra. Bulvių krakmolą kleisterizuojasi 55 – 65°C temperatūroje, kviečių krakmolą – 60 – 80°C, kukurūzų 64 – 71°C, o ryžių - esant 70 - 80°C.



a



b

3 pav. Kukurūzų krakmolo granulės (padidinta 400 kartų) [4]

a) sausos, b) išbrinkusios

Vakarų šalyse popieriaus restauravimui dažniausiai pasirenkamas kviečių krakmolas. Šio krakmolo kleisteris suklijuoja labai stipriai, tačiau mažesnės koncentracijos klėjai tinka ir atliekant labai subtilias klėjavimo procedūras. Gerai paruošto kviečių krakmolo kleisterio klampa gana ilgai išlieka nepakitusi, o jo senėjimo charakteristikos yra geresnės negu ryžių krakmolo, mat kviečių krakmole yra didesnis kiekis linijinių molekulių [3]. Ryžių krakmolo klėjai yra silpnesni už kviečių krakmolo kleisterį, prastesnis ir jų grįžtamumas, tačiau dėl specifinės granulių formos popieriaus paviršių jais galima padengti lygiau ir švelniau. Ryžių krakmolo kleisteris naudojamas tada, kai nėra būtina suklijuoti labai stipriai.

Sendami geros kokybės krakmolo klėjai beveik nekeičia spalvos. Kartais senėjimo proceso metu pastebimi silpni spalvų pokyčiai nuo baltos iki pilkai-geltonų ar geltonai-rudų pustonų. Laikui bėgant, krakmolo kleisterio plėvelės gali darytis trapios. Krakmolo kleisterį puola ir įvairūs biologiniai kenkėjai: vabzdžiai, graužikai, jį veikia mikroorganizmų fermentai.

Nuo XX a. pradžios popieriniams dokumentams klėjuti buvo pradėti naudoti ir pusiau sintetiniai polimerai – tirpūs celiuliozės eteriai (modifikuota gamtinė celiuliozė) [16]. Priklausomai nuo to, kiek ir kokių pakaitų prijungiama, modifikuojant celiuliozę galima gauti plastiškumą, tirpumą organiniuose tirpikliuose ir kitomis savybėmis besiskiriančius junginius. Gauta produkto savybės priklauso ir nuo gamybos būdo bei panaudotos žaliavos (medvilnė, medienos celiuliozė ir kt.). Restauruojant dažniausiai naudojama metilceliuliozė (MC), natrio karboksimetilceliuliozė (NaKMC), hidroksipropilceliuliozė (HPC, Klucel), etilhidroksietilceliuliozė (EHEC), hidroksietilceliuliozė (HEC), metilhidroksietilceliuliozė (MHC, Tylose MH). Klėjiant popierių, celiuliozės eteriai naudojami grynai arba maišomi su krakmolo kleisteriais. Šios polimerinės medžiagos gerai padengia paviršių, palaiko drėgmę. Mažos koncentracijos tirpalai gali būti naudojami popieriui įklįjinti, tinka kaip rišikliai tvirtinant byrantį, trupantį tekstą ar piešinį.

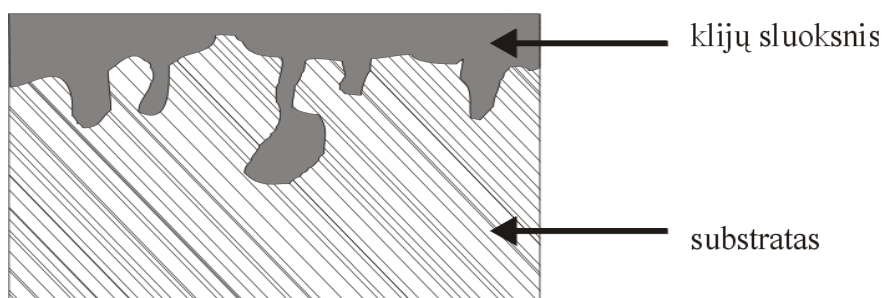
Dirbtinio sendinimo testais nustatyta, jog celiuliozės dariniai ilgai išlieka nepakitę, gana atsparūs mikroorganizmams, todėl tinkami restauravimo darbams. Nustatyta, kad įvairių rūšių celiuliozės eteriai skirtingai kinta senėjimo proceso metu. Kai kurių celiuliozės eterių yra atsisakyta dėl blogo grįžtamumo ar spartesnio senėjimo. NaKMC ir MC lyginant su EHEC yra stabilesni junginiai, o HPC yra vidutinio stabilumo (dirbtinai sendinant 95⁰C temperatūroje mažiau nei 100 valandų, žymiai sumažėja jo molekulinė masė, pakinta plėvelės spalva) [3,16]. Paprastai organiniuose tirpikliuose netirpstantys celiuliozės eteriai yra stabilesni už tirpiuosius.

Norint tvirtai ir ilgam suklijuoti restauruojamą dokumentą arba gauti gerai prilipusią dangą, be minėtų reikalavimų, būtina sąlyga yra stipri klijų ir klįjuojamosios medžiagos adhezija.

Adhezija (priekiba) yra dviejų savo prigimtimi ir sudėtimi besiskiriančių paviršių sukibimas [6] arba sugebėjimas išlaikyti klijų sluoksnį, prilipusį prie substrato [7] (čia *substratas* – medžiaga, ant kurios tepami klėjai). Šis reiškinys labai plačiai paplitęs gamtoje ir dažnai naudojamas technikoje. Gera

adhezija vienodai svarbi sujungiant tiek tos pačios medžiagos, tiek ir skirtingų medžiagų paviršius (suklijuojant, suvirinant, sulydant). Restauruojant popierinę laikmeną, dažniausiai naudojami klijai - didelės molekulinės masės polimerų tirpalai. Jėgų, dėl kurių tvirtai susijungia dviejų medžiagų paviršiai, prigimtis nėra iki galo išaiškinta. Dažniausiai kalbama apie du adhezijos tipus: *mechaninę* ir *specifinę* adheziją: [8]

Mechaninė adhezija atsiranda dėl to, kad klijai prasiskverbia į klijuojamo objekto medžiagos poras ir ten sukietėja arba į klijų sluoksnį įsiskverbia substrato paviršiaus plaušeliai ir, pastarajam sukietėjus, įsitvirtina klijų sluoksnyje. Todėl polimero sluoksnį prie klijuojamojo paviršiaus laiko mechaninės jėgos (4 pav.).



4 pav. Klijų sluoksnio įsiskverbimas į substrato poras [8]

Tačiau vien tik mechaninės jėgos neužtikrintų tvirto klijų sluoksnio sukibimo su substratu, todėl, tiriant adheziją, reikia žinoti ir antrąjį adhezijos tipą – *specifinę adheziją*, kuri nusakoma klijuojamojo paviršiaus ir klijų molekulių tarpusavio sąveika. Pirmojo tipo adhezija labiau pasireiškia suklijuojant porėtus ar įskilimų turinčius paviršius. Tuo tarpu “gryna” specifinė adhezija vyrauja suklijuojant labai lygius ir tankius paviršius, kai klijų sluoksnis neįsiterpia, o sukimba su substratu dėl molekulių specifinių tarpusavio sąveikos jėgų.

Adhezinio ryšio molekulių tarpusavio sąveika aiškinama remiantis keletu teorijų: adsorbcine (molekuline), elektrine ir difuzine.

Adsorbcinė arba molekulinė adhezijos teorija aiškina adhezinį ryšį tarpmolekulinių jėgų tarp klijų ir substrato paviršiaus molekulių veikimu. Procesą sudaro dvi stadijos.

Pirmoji adhezijos stadija: polimero molekulės iš tirpalo migruoja prie substrato paviršiaus. Klijų molekulių polinės grupės arba tokios grupės, kurios gali sudaryti vandenilinius ryšius, priartėja prie tokių pat grupių substrato molekulėse.

Antroji adhezijos stadija: nusistovi adsorbcijos pusiausvyra. Kai tarp klijų ir substrato molekulių atsiranda mažesnis negu $5\text{\AA}$ atstumas, tarp jų ima veikti Van der Valso jėgos.

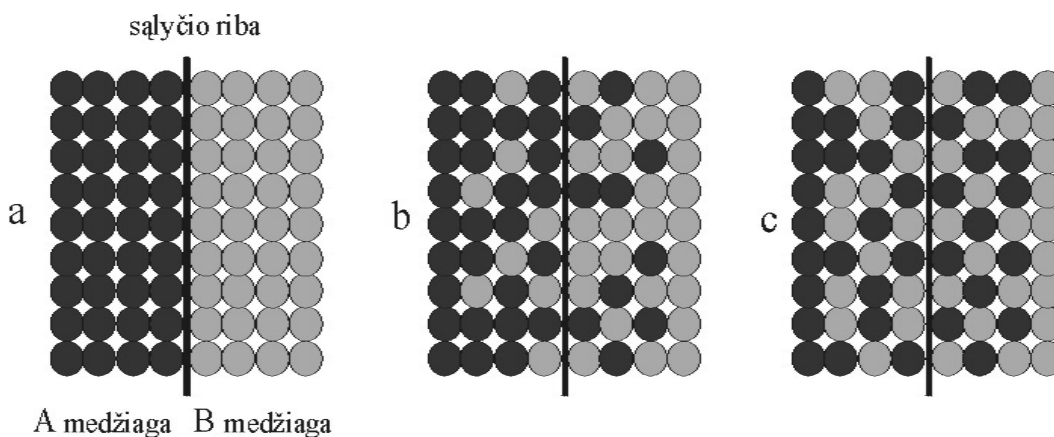
Tam, kad, klijų tirpalams džiūstant, klijų molekulių aktyvūs centrai (aktyvios grupės) kontaktų su substrato molekulėmis aktyviomis grupėmis, (kadangi klijų sluoksnis susitraukia), klijai

neturi būti klampūs. Kita vertus, klijų sluoksnis, mėginant jį atskirti nuo substrato, turi atlaikyti tam tikrą tempimą. Todėl klijų klampumas neturi būti per mažas.

Be reikiamo klampumo, klijai turi turėti ir kitų savybių. Svarbus yra molekulių poliškumas. Yra nuomonių, kad tvirtas adhezinis ryšys niekada nesusidaro tarp polinės ir nepolinės medžiagos.

Elektrinės teorijos šalininkai sistemą klijai-substratas tapatina su kondensatoriumi, o dvigubąjį elektrinį sluoksnį (du priešingų krūvių sluoksnius), atsirandantį dviejų skirtingų medžiagų fazių sąlyčio riboje, – su kondensatoriaus plokštėmis. Atskiriant suklijuotus sluoksnius (kaip ir atitraukiant vieną nuo kitos kondensatoriaus plokštės), atsiranda potencialų skirtumas. Dvigubasis elektrinis sluoksnis susidaro dėl klijų molekulių adsorbcijos ir jų polinių grupių orientacijos substrato paviršiuje. Dėl molekulių orientacijos fazių sąlyčio riboje tarp klijų sluoksnio ir substrato paviršiaus atsiradęs potencialo šuolis priklauso nuo molekulių prigimties bei sandaros ir yra ypač didelis, jei molekulės polinės. Jei molekulės nepolinės, tačiau turi polinių grupių (-OH, -COOH ir kt.), tai joms adsorbuojantis fazių sąlyčio paviršiuje taip pat susidaro dvigubasis elektrinis sluoksnis.

Pagal *difuzinę teoriją*, didelės molekulinės masės polimerų adhezija priklauso nuo ilgagrandžių molekulių arba jų dalių difuzijos, kurią apsprendžia molekulių judrumas ir lankstumas. Užtepus klijų, jų molekulės paprastai difunduoja į substratą, tačiau, jei klijai yra tirpalas, kurio tirpiklyje brinksta (arba tirpsta) ir substratas, tai gali vykti tiek substrato molekulių difuzija į klijų sluoksnį, tiek ir klijų molekulių difuzija į substratą. Dėl šių procesų išnyksta fazių sąlyčio riba, o susidarę ryšiai yra žymiai stipresni už tuos, kurie gali susidaryti fazių sąlyčio riboje (5 pav.) [10]:



5 pav. Dalelių judėjimas susiliečiančiose medžiagose

Dalelių išsidėstymas: a) sąlyčio momentu; b) po kurio laiko; c) pasibaigus difuzijos procesui.

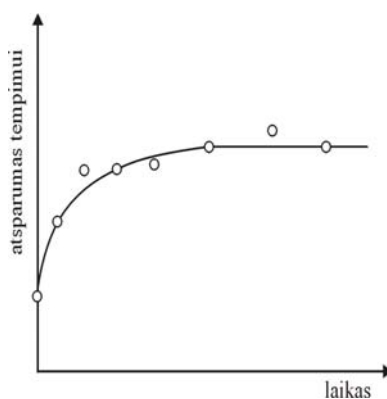
Adhezijos dydžiui turi įtakos tos molekulių savybės, kurios padeda klijų molekulėms difunduoti į substratą. Tokios savybės yra: molekulinė masė, molekulių forma ir struktūra, polinių grupių buvimas, galimybė sudaryti kristalus ir kt.

Didėjant klijų sudarančio polimero molekulinei masei, mažėja jo molekulių judrumas, mažėja molekulių laisvų galų, galinčių difunduoti į substratą, skaičius. Kai polimero molekulinė masė gana didelė, į substratą difunduoja jo makromolekulių vidurinės dalys.

Galima daryti išvadą, kad polimero adhezija tuo didesnė, kuo mažesnė jo molekulinė masė. Mažesnių molekulių difuzija spartesnė, todėl adhezija turėtų didėti. Tačiau kuo mažesnės medžiagos molekulės, tuo mažesnė kohezija (tos pačios medžiagos dalelių sukibimas dėl molekulių tarpusavio sąveikos jėgų), vadinasi, optimalias klijuojančias savybes turi turėti polimeras, kurio molekulinė masė vidutinė. Iš tikrųjų geriausiomis klijuojančiomis savybėmis pasižymi vidutinio polimerizacijos laipsnio polimerai arba klijai, kuriuos sudaro didelio ir mažesnio polimerizacijos laipsnio polimerų mišinys [10].

Jei klijų makromolekulės turi difuziją apsunkinančių trumpų šoninių grandinių, tokių klijų adhezija bus mažesnė negu klijų, kurių molekulės linijinės. Tačiau, jei šoninės grandys yra gana ilgos, tai jos elgiasi kaip atskiros grandinės, kurios pačios difunduoja į substratą greičiau, negu vidurinės molekulių dalys, vadinasi, tokio polimero adhezija bus didesnė.

Klijų sluoksnio ir substrato sankibai gali turėti įtakos ir klijavimo proceso sąlygos. Eksperimentais įrodyta [9], kad klįjus sudarančių didelės molekulinės masės junginių adhezija prie substrato (kuris taip pat yra stambiamolekulinis junginys) didėja ilgėjant po suklijavimo praėjusiam laikui. Sankiba iš pradžių stiprėja greitai, o vėliau šis procesas vis labiau lėtėja, kol pasiekia tam tikrą ribą (6 pav.)



6 pav. Tipiška kreivė, vaizduojanti suklijavimo stiprumo priklausomybę nuo po suklijavimo praėjusio laiko [9]

Suklijavimo stiprumo didėjimas ilgėjant po suklijavimo praėjusiam laikui patvirtina difuzinės teorijos teisingumą. Nei adsorbcine, nei elektrine adhezijos teorija šio fakto negalima paaiškinti. Difuzijos teorija tai paaiškina labai paprastai: didelės ilgagrandės klijų molekulės (ar jų dalys) lėtai difunduoja į substratą.

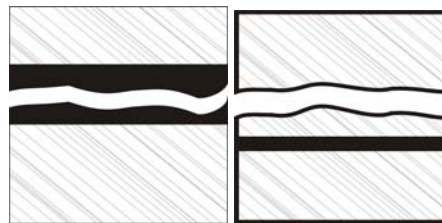
Prie substrato klijuojant kietą klijų plėvelę, tvirtesnė jungtis susidaro klijuojamą sritį slegiant. Tokiu atveju slėgis reikalingas tikrai tam, kad suklijuojami paviršiai susiliestų kuo didesniu plotu. Kai

klijuojant naudojamas polimero tirpalas, tarp skystų klijų bei kieto substrato ir neslegiant susidaro geras kontaktas. Suklijuojant du kieto substrato lakštus klijų tirpalu (šiam darbe sistema popierius-klijai-popierius), slėgimas taip pat turi reikšmės. Klijuojant skystais klijais, suklijavimo tvirtumas gali žymiai padidėti didėjant substrato paviršiaus nelygumui, nes kontakto plotas bus tuo didesnis, kuo šiurkštesnis substrato paviršius. Be to, didėjant paviršiaus nelygumui, padidėja mechaninės adhezijos „indėlis“.

Norint įvertinti adhezijos dydį, reikia atlikti dvi operacijas: prilipinti klijų sluoksnį prie substrato (arba suklijuoti du substrato paviršius klijų sluoksniu) ir suardyti suklijavimą (atskirti tuos paviršius), išmatuojant atskyrimui panaudotos jėgos dydį arba atliktą darbą. Priklausomai nuo to, kaip suklijavimas suardomas, galima išskirti tris paviršių atsiskyrimo tipus: adhezinį atsiskyrimą, kai klijų sluoksnis atsiskiria nuo substrato (7 pav.), kohezinį atsiskyrimą, kai suklijuoti paviršiai atsiskiria per klijų sluoksnį arba suyrant substratui (8 pav. a, b) ir mišrų atsiskyrimą, kai suklijuotos medžiagos atsiskiria suirus ir substratui, ir klijų sluoksniui (9 pav.):



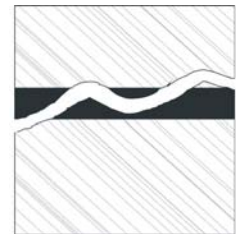
7 pav. Adhezinis atsiskyrimas



8 pav. Kohezinis atsiskyrimas

a – per klijų sluoksnį;

b – per substratą



9 pav. Mišrus atsiskyrimas

Aišku, kad kiekybiškai adheziją galima įvertinti tik tada, kai, atskiriant suklijuotus paviršius, įvyksta adhezinis atsiskyrimas. Kitais atvejais įvertintume koheziją to komponento, kuriam suirus paviršiai atsiskyrė.

Adhezijos dydžiui nustatyti dauguma autorių [7] naudoja prietaisus ir metodus, skirtus kohezijai matuoti. Vienas tokių metodų būtų atsparumo tempimui (jėgos, kurią reikia panaudoti, kad nutrūktų tempiama tiriamos medžiagos juostelė arba dvi suklijuotos juostelės atsiskirtų per suklijuotą vietą), matavimas.

Eksperimentinė dalis

Naudotos medžiagos:

Norint įvertinti klijų adhezijos priklausomybę nuo popieriaus sudėties, tyrimams pasirinktas 150 g/m² celiuliozės popierius ir popierius su ligninu. Dvejopo purumo kiekvienos sudėties popierius

pasirinktas tam, kad būtų galima įvertinti popieriaus struktūros (porėtumo) įtaką suklijavimo stiprumui. Deja, nepavyko išgyti skirtingos sudėties (grynos celiuliozės popieriaus ir popieriaus su ligninu), bet vienodos gramatūros ir tokio pat purumo popieriaus, todėl pasirinkto popieriaus su ligninu purumas yra 15 ir 18, o celiuliozės popieriaus purumas – 12 ir 13. Šį faktą reikėtų žinoti vertinant ir lyginant gautus duomenis.

- Popierius su ligninu MUNKEN PRINT. Švedija. 150 g/m². Purumas 15 ir 18 (*Sutartinis žymėjimas – L15 ir L18*).
- Celiuliozės popierius LESSEBO DESIGN. Švedija. 150 g/m². Purumas 12 ir 13 (*Sutartinis žymėjimas – C12 ir C13*)
- Kukurūzų krakmolos – Gel 03402.
- Mažo polimerizacijos laipsnio metilhidroksietilceliuliozė (Tylose MH 300) Vokietija, Kremer Pigmente.
- Didelio polimerizacijos laipsnio metilhidroksietilceliuliozė (Tylose MH 1000) Vokietija, Kremer Pigmente.
- Hidroksipropilceliuliozė (Klucel G) Vokietija, Kremer Pigmente.
- Dejonizuotas vanduo.

Tyrimui buvo pagaminti savo klampa panašūs ketveriopos sudėties klijai:

- 1% Tylose MH 1000 tirpalas (*sutartinis žymėjimas: T1000*)
- 2% Tylose MH 300 tirpalas (*sutartinis žymėjimas: T300*)
- 3% kukurūzų krakmolo kleisteris (*sutartinis žymėjimas: KK*)
- 2% Klucel G tirpalas (*sutartinis žymėjimas: Klucel*)

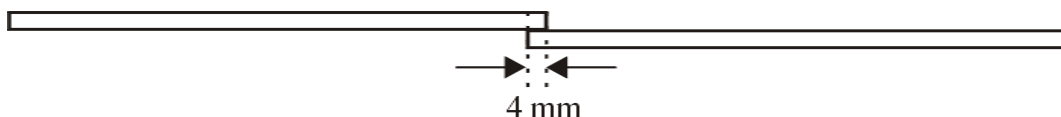
Maišant šiuos klijus, pagamintos dar šešios kompozicijos:

Klijų sudėtis	Sutartinis žymėjimas
2% Tylose MH 300 + 1% Tylose MH 1000 (1:1)	<i>T300+T1000 (1:1)</i>
2% Tylose MH 300 + 1% Tylose MH 1000 (1:5)	<i>T300+T1000 (1:5)</i>
2% Tylose MH 300 + 1% Tylose MH 1000 (5:1)	<i>T300+T1000 (5:1)</i>
(2% Tylose MH 300 + 1% Tylose MH 1000) + 3% KK (2:1)	<i>M+KK (2:1)</i>
(2% Tylose MH 300 + 1% Tylose MH 1000) + 3% KK (5:1)	<i>M+KK (5:1)</i>
(2% Tylose MH 300 + 1% Tylose MH 1000) + 3% KK (1:5)	<i>M+KK (1:5)</i>

Naudoti prietaisai

- Prietaisas tempimo jėgai matuoti: ПМБ-30-2М Nr. 394/1976 m. Ukraina.
- Prietaisas tempimo jėgai matuoti: ПМБ-10-2М Nr. 61/1985 m.
- Termostatas BINDER BD, Vokietija. Palaikoma temperatūra iki +100°C ± 5°C

Adhezijos matavimui buvo paruošti suklijuoto popieriaus bandiniai: iš eksperimentui pasirinkto popieriaus lakštų iškirptos 15x1,5 cm juostelės taip, kad plaušų kryptis sutaptų su ilgąja kraštine. Ištepęs galus klijais ir užkėlus juosteles viena ant kitos 4 mm, juostelės suklijuotos po dvi (10 pav.) ir paslėgtos mechaniniame prese tarp polipropileno lakštų. Po dviejų parų, išėmus suklijuotas juosteles iš preso, atlikti atsparumo tempimui tyrimai.



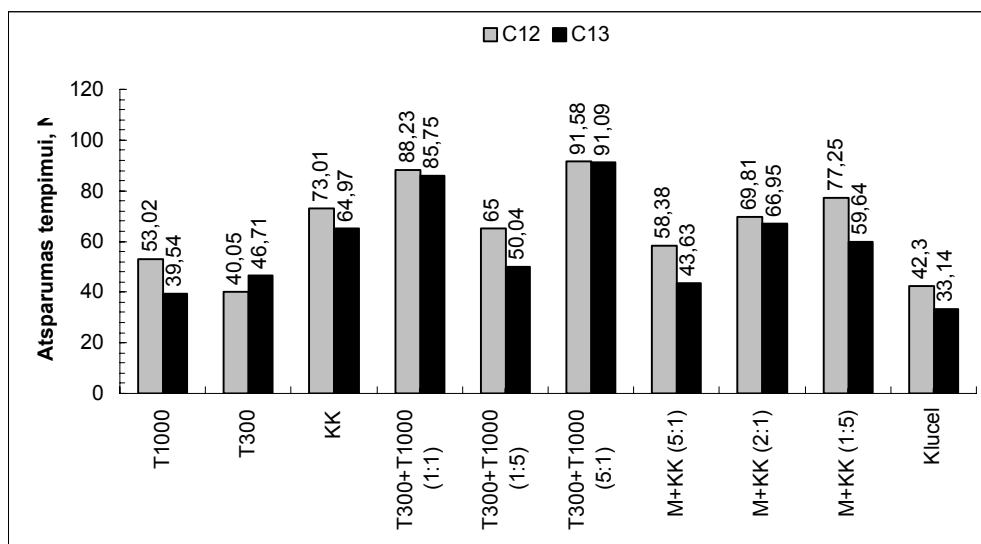
10 pav. Suklijuota tiriamojo popieriaus juostelė (vaizdas iš šono)

Atsparumo tempimui tyrimas buvo atliekamas laikantis standarto [11] reikalavimų. Matavimams skirtoje patalpoje temperatūra svyravo nuo 19,8 iki 20,3°C, o santykinis drėgnis – nuo 50 iki 52%. Apskaičiuota gautų duomenų absoliučioji ir santykinė paklaida [13]. Apskaičiavus 10-13 matavimų vidurkį, sudaryti grafikai. Tais atvejais, kai buvo gauti labai išsibarstę duomenys, vidurkiui apskaičiuoti atlikta daugiau matavimų (iki 24).

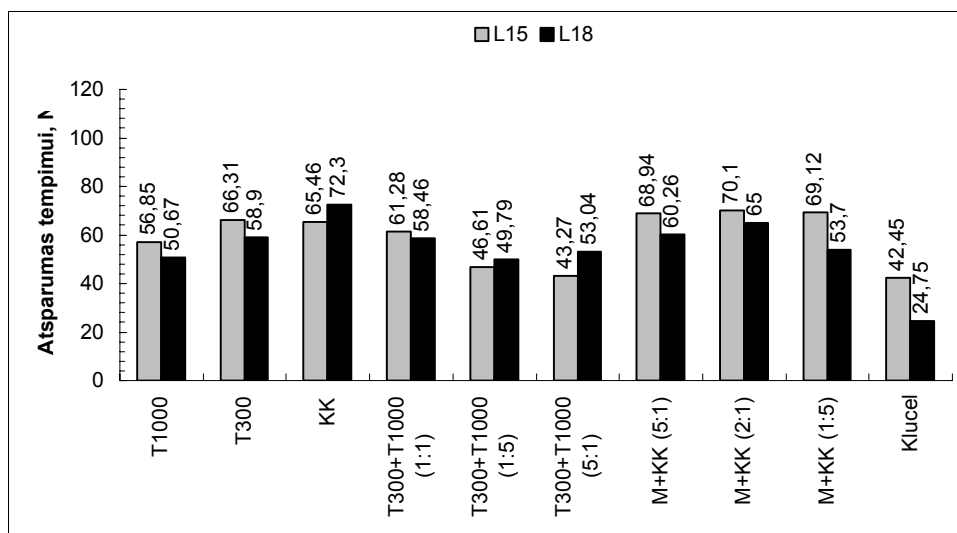
Norint įvertinti dėl medžiagų senėjimo atsirandančius adhezijos pokyčius, bandiniai 100 valandų dirbtinai sendinti 80°C temperatūroje termostate BINDER BD. Išėmus iš termostato, suklijuoto popieriaus bandiniai 2 savaites buvo laikomi kambario temperatūroje. Po to atlikti tokie pat atsparumo tempimui tyrimai, kaip ir su nesendintais bandiniais.

Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Suklijuoto popieriaus sankibos stiprumo priklausomybė nuo pasirinktų klijų išryškėja analizuojant 11 ir 12 paveikslus.



11 pav. Celiuliozės popieriaus suklijavimo stiprumo priklausomybė nuo klijų sudėties ir popieriaus struktūros [20]



12 pav. Popieriaus su ligninu suklijavimo stiprumo priklausomybė nuo klijų sudėties ir popieriaus struktūros [20]

11 pav. matome, kad nei grynos Tylose MH1000, nei Tylose MH300 tirpalas celiuliozės popieriaus nesuklijuoja taip stipriai, kaip šių medžiagų mišiniai. Suklijavimas labai stiprus, kai T300 ir T1000 sumaišyta santykiu 5:1. Šiek tiek silpnesnis yra tada, kai komponentų santykis 1:1. Sumaišius šiuos komponentus santykiu 1:5, gaunamas silpniausias suklijavimas, tačiau ir šiuo atveju mišinys suklijuoja tvirčiau, negu grynai komponentai. Tokius rezultatus galime paaiškinti naudotų celiuliozės eterių molekulinį masių skirtumu. Yra žinoma, kad geresnė adhezija tų polimerų, kurių molekulinė masė mažesnė, tačiau didesnės molekulinės masės polimerų geresnė kohezija. Tam, kad suklijavimas būtų tvirtas, turi būti geri abu šie rodikliai. Sumaišius didelio ir mažo polimerizacijos laipsnio medžiagas, tikėtina gauti optimalų adhezijos ir kohezijos rodiklių derinį, dėl kurio ir padidėja

suklijavimo stiprumas. Šis dėsniumas pasikartojo tiriant suklijuotą tiek didesnio, tiek ir mažesnio purumo popierių.

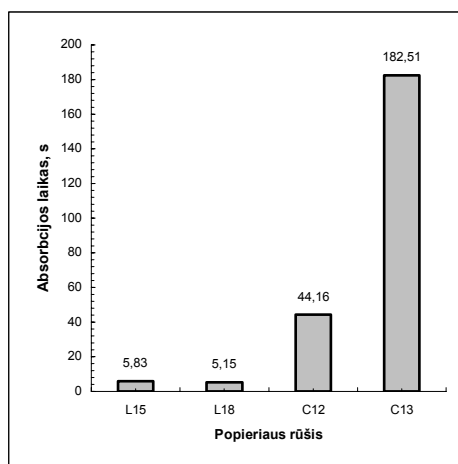
11 paveikslėlyje pateikti rezultatai rodo, kad celiuliozės popierių kukurūzų krakmolo kleisteris suklijuoja tvirčiau negu celiuliozės eteriai. Celiuliozės eterių mišiniai su kukurūzų krakmolo priedu taip pat suklijuoja tvirčiau negu grynai celiuliozės eteriai. Tikėtina, kad toks efektas gautas dėl minėto skirtingos molekulinės masės medžiagų sumaišymo. Šį teiginį dar labiau patvirtina popieriaus, suklijuoto kompozicija M + KK (1:5) (mažai celiuliozės eterių, daug krakmolo) suklijuoto popieriaus atsparumo tempimui tyrimo rezultatai, kurie yra panašūs į popieriaus, suklijuoto grynu krakmolo kleisteriu, suklijavimo stiprumo rodiklius.

Blogiausiai suklijuoja Klucel G tirpalas. Tyrimu patvirtinta tai, kas seniai pastebėta praktikoje: šio polimero tirpalai silpnai suklijuoja tvirtą tankų popierių. Klucel G klizai tikti silpnesniam ir gležnesniam popieriui suklijuoti.

12 paveikslėlyje matome, kad, klijuojant lignino turintį popierių, stipriau suklijuojama mažesnės molekulinės masės celiuliozės eteriu Tylose 300. Sumaišius didesnės ir mažesnės molekulinės masės polimerus lygiomis dalimis, suklijavimo stiprumas nepadidėja, o tais atvejais, kai komponentų kiekiai skiriasi 5 kartus, net žymiai sumažėja. Lignino turintį popierių tvirtai suklijuoja kukurūzų krakmolo kleisteris (ypač puresnį popierių, į kurio poras, matyt, lengviau gali difunduoti šakotos amilopektino molekulės ar jų dalys). Pridėjus krakmolo kleisterio į celiuliozės eterių mišinį, taip pat gaunamas stipresnis suklijavimas (lyginant su T300 ir T1000 mišiniais suklijuotų bandinių suklijavimo stiprumu). Celiuliozės eterių ir krakmolo kleisterio mišiniai šiek tiek tvirčiau suklijuoja mažesnio purumo popierių.

Lignino turintį popierių, kaip ir popierių iš grynos celiuliozės, blogiausiai suklijuoja Klucel tirpalas. Silpnas adhezines šio polimero savybes galime paaiškinti jo molekulių sandara: lyginant su Tylose MH, didesni Klucel (hidroksipropilceliuliozės) molekulėse esantys pakaitai trukdo polimero grandinei difunduoti į substratą. Dėl tirpumo alkoholiuose Klucel G restauravimo praktikoje naudojamas vandeniui jautriems dokumentams ar meno kūriniams suklijuoti.

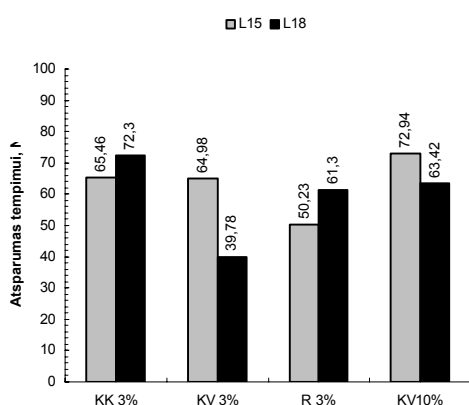
Norint objektyviau įvertinti popieriaus struktūros skirtumus, o klizų adhezines savybes susieti su jų molekulių difuzijos į popierių reiškiniu, kilo mintis palyginti visų keturių rūšių tiriamo popieriaus absorbcijos greitį. Buvo išmatuota, per kokį laiką popierius absorbuoja ant jo užlašinto skysčio (praskiesto etanolio) lašą. Kiekvienos rūšies popieriaus absorbcijos greičiui nustatyti atlikta po 10 matavimų, apskaičiuotas vidurkis. Rezultatai pateikti 13 pav.



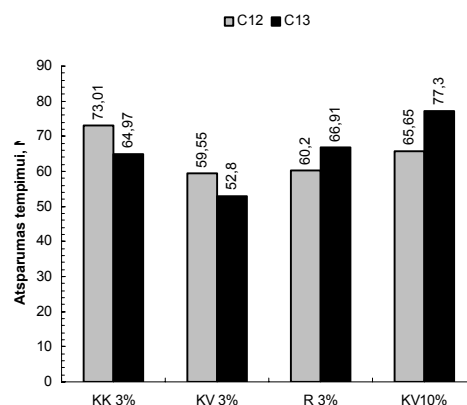
13 pav. Absorbcijos laiko priklausomybė nuo popieriaus rūšies [20]

13 paveikslėlyje matyti, kad skirtingo purumo popieriaus su ligninu absorbcijos laikas (vadinasi, ir absorbcijos greitis) yra panašus. Abiem atvejais absorbcija vyksta greitai. Celiuliozės popierius skystį absorbuoja žymiai lėčiau (ypač popierius C13). Tai galima būtų paaiškinti šio popieriaus gamybos procesų ypatumais arba popieriuje esančių priedų įtaka.

Kadangi kitų šalių restauravimo praktikoje seniai naudojamas kviečių ir ryžių krakmolo kleisteris, buvo atlikti šiais klijais suklijuotų bandinių adhezijos matavimai. Gauti rezultatai lyginami su kukurūzų krakmolo kleisterio adhezijos rodikliais (14, 15 pav.)



14 pav. Įvairių augalų krakmolo kleisterių
prie popieriaus su ligninu

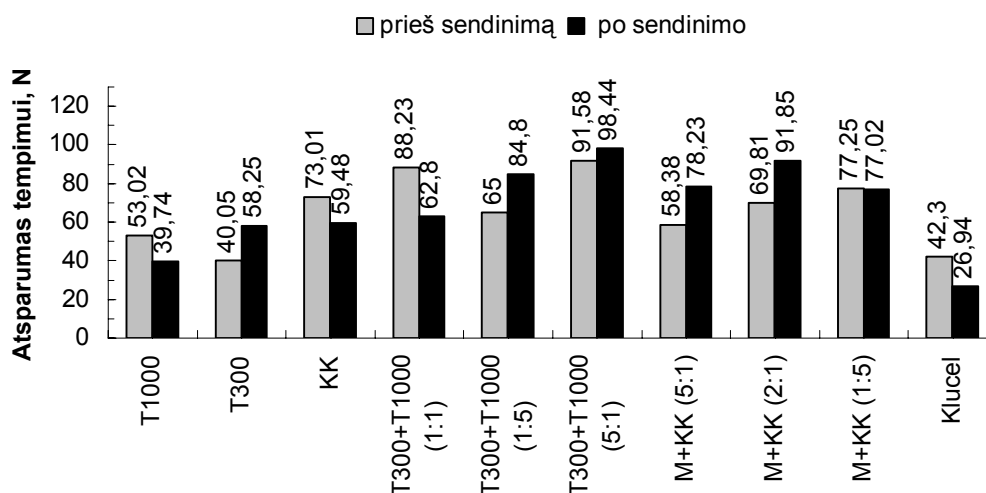


15 pav. Įvairių augalų krakmolo klei
adhezija prie celiuliozės popieria

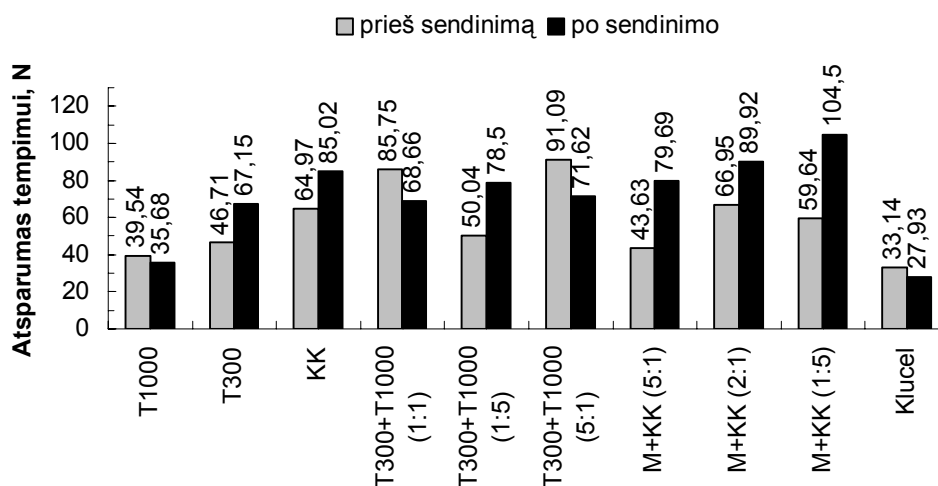
(KK – kukurūzų krakmolo kleisteris, KV – kviečių, R – ryžių) [20]

14 ir 15 paveiksluose matome, kad visų rūšių popierių tvirčiausiai suklijuoja 10% kviečių krakmo kleisteris. Tačiau, lyginant vienodos koncentracijos (3%) kukurūzų, kviečių ir ryžių krakmo klijus, matome, kad kukurūzų krakmo kleisterio adhezinės savybės geresnės. Žinoma, pasirenkant konkrečiam objektui suklijuoti tinkamiausią kleisterį, reikėtų įvertinti ne tik adhezinės, bet ir kitas klijų charakteristikas: plėvelių elastingumą, senėjimo greitį, spalvos pokyčius ir kt.

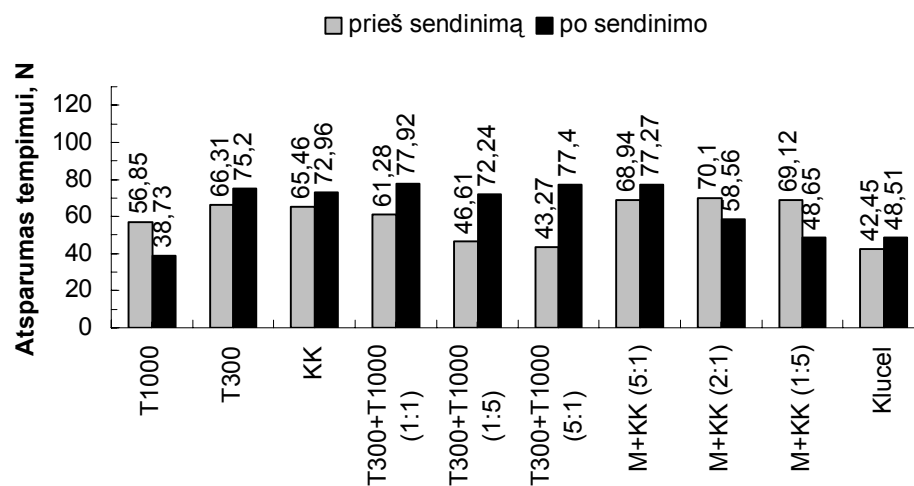
Dirbtinai pasendintų suklijuoto celiuliozės popieriaus ir popieriaus su ligninu bandinių suklijavimo stiprumo tyrimo rezultatai pavaizduoti 16-19 pav.



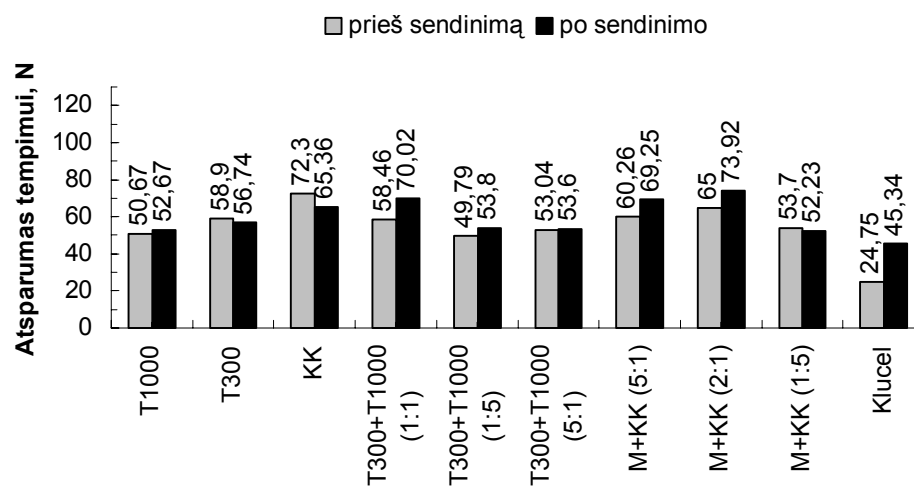
16 pav. Celiuliozės popieriaus (C12) suklijavimo stiprumo priklausomybės nuo klijų sudėties palyginimas prieš ir po dirbtinio sendinimo [20]



17 pav. Celiuliozės popieriaus (C13) suklijavimo stiprumo priklausomybės nuo klijų sudėties palyginimas prieš ir po dirbtinio sendinimo [20]



18 pav. Popieriaus su ligninu (L15) suklijavimo stiprumo priklausomybės nuo klijų sudėties palyginimas prieš ir po dirbtinio sendinimo [20]



19 pav. Popieriaus su ligninu (L18) suklijavimo stiprumo priklausomybės nuo klijų sudėties palyginimas prieš ir po dirbtinio sendinimo [20]

Atlikus pasendintų bandinių atsparumo tempimui matavimus, gauti ne tokie duomenys, kokių teoriškai tikėtasi. Dėl dirbtinio sendinimo gali prasidėti medžiagų irimas, todėl jų savybės pablogėja. 16 – 19 paveikslėliuose matyti, kad po dirbtinio sendinimo klijų adhezinės savybės (suklijavimo stiprumas) pablogėjo nežymiai, o kai kuriais atvejais net pagerėjo. Šį reiškinį galima paaiškinti teorinėje dalyje minėta stambiamolekulinių junginių difuzijos į substratą kinetika [9]. Be to, tyrimais įrodyta, kad, kai klijuojanti medžiaga su substratu ribojasi iš abiejų pusių, egzistuoja vadinamasis latentinis (paslėptas, išoriškai nepasireiškiantis) periodas, kurio metu suklijavimo stiprumas didėja [7].

Šį reiškinį autoriai aiškina taip: tam tikrą laiką vyksta klijuojančios medžiagos molekulių orientacija prie substrato paviršiaus, todėl klijuojančio sluoksnio tvirtumas didėja. Adhezijos padidėjimas, pasendinus ypač lėta absorbcija pasižyminčio popieriaus C13 bandinius, taip pat liudija, kad klijų molekulėms difunduoti į sunkiau skysčius sugeriantį substratą reikia daugiau laiko.

Išvados

- Atlikti mažo polimerizacijos laipsnio metilhidroksietilceliuliozės (Tylose MH300) tirpalo, didelio polimerizacijos laipsnio metilhidroksietilceliuliozės (Tylose MH1000) tirpalo, kukurūzų krakmolo kleisterio, celiuliozės eterių tirpalų mišinių (T300 + T1000) ir jų mišinių su kukurūzų krakmolo kleisteriu adhezijos prie celiuliozės popieriaus ir popieriaus su ligninu palyginamieji tyrimai.
- Tirtais klijais arba jų mišiniais suklijuoto popieriaus sankiba priklauso ne tik nuo klijų sudarančių medžiagų savybių, bet ir nuo popieriaus sudėties bei jo struktūros.
- Celiuliozės popierių tvirčiausiai suklijuoja grynas kukurūzų krakmolo kleisteris arba Tylose MH300 ir Tylose MH1000 tirpalų mišiniai. Kukurūzų krakmolo kleisterio priedas suklijavimo stiprumo nepadidina.
- Lignino turintį popierių tvirtai suklijuoja grynas kukurūzų krakmolo kleisteris ir celiuliozės eterių tirpalų bei krakmolo kleisterio mišiniai. Norint pasigaminti klijus, ne tik tvirtai suklijuojančius lignino turintį popierių, bet ir pasižyminčius didesniu bioatsparumu bei sudarančius elastingesnes plėveles, patartina į krakmolo kleisterį pridėti T300 + T1000 tirpalų mišinio santykiu 1: 2.
- Lyginant kukurūzų, kviečių ir ryžių krakmolo kleisterių adheziją, nustatyta, kad, esant vienodai klijų koncentracijai, kukurūzų krakmolo kleisteris suklijuoja geriau už ryžių krakmolo kleisterį. Suklijavimo stiprumas panašus į kviečių krakmolo kleisteriu suklijuotų bandinių suklijavimo stiprumą arba net jį pranoksta.
- Tiriant suklijuotus ir dirbtinai pasendintus bandinius nustatyta, kad tirtų klijų senėjimo charakteristikos atitinka restauravimui naudojamų medžiagų ilgaamžiškumo reikalavimus. Po 100 valandų sendinimo 80°C temperatūroje bandinių suklijavimo stiprumas nesumažėjo arba sumažėjo labai nežymiai.

Literatūros sąrašas:

1. Д.П. Татиев, Бумага и переплетные материалы, Учебное пособие, Москва, 1972.
2. Karl-Ludwig Woll, Emlichheim, Starch Developments for the Surface Treatment of Paper, 55th Starch Convention. Detmold, April 22, 2004.
3. Paper Conservation Catalog, American Institute of Conservation. Book and Paper Group, 1994.
4. Н.А. Спасский, Клей для переплетных работ, Москва, 1953.
5. http://www.brooklyn.cuny.edu/bc/ahp/LAD/C4c/C4c_polysaccharides.html BIO dot EDU 2004, Professor John Blamire.
6. K.Daukšas, J.Barkauskas, V.Daukšas ir kt., Cemijos terminų aiškinamasis žodynas, Vilnius, 1997.
7. С.С. Воюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Москва, 1960.
8. М.С. Тризно, Е.В. Москалев, Клеи и склеивание. Библиотека рабочего по переработке полимерных материалов, Ленинград, 1980.
9. С.С. Воюцкий, А.И. Шаповалова, А.П. Писаренко, “О роли дифузии в явлениях адгезии высокополимеров друг к другу”, Доклады АН СССР, 1995.
10. I. Delmonte, The Technology of Adhesives, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1947.
11. Гост 13525. I-68 “Бумага и картон. Метод определения прочности на разрыв и удлинение при растяжении”.

12. Science for conservators, Volume 3, Conservation Science Teaching Series. Museums and galleries commission in conjunction with Routledge, London and New York, 1992.
13. R. Makuška, S. Budrienė, *Cheminės technologijos procesų modeliavimas*, Vilnius, VU, 2000.
14. Д.А. Кардашов, *Синтетические клеи*. Москва, 1968.
15. L. Masschelein-Kleiner, *Ancient binding media, varnishes and adhesives*. ICCROM, Rome, 1995.
16. R.L. Feller, M.Wilt, 'Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation', *Research in Conservation*, The Getty Conservation Institute, 1990.
17. Н.А. Кротова, *О склеивании и прилипанию*, Институт физической химии. Научно-популярная серия, Москва, 1960.
18. Адгезия. Клеи, цементы, припои, Под редакцией Н. Деброина и Р. Гувинка. Перевод с английского А.Л. Козловского. Москва, 1954.
19. *Краткая химическая энциклопедия*, 2, Москва, 1963.
20. Kristina Lukoševičienė. *Restauravime naudojamų klijų adhezijos palyginamieji tyrimai*. Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto kultūros vertybių konservavimo specialiųjų profesinių studijų baigiamasis darbas. Darbo vadovai: aukščiausios kategorijos dokumentų restauratorė Birutė Sivakova, doc. Saulutė Budrienė. Vilnius, 2005

Santrumpa

Šio darbo tikslas – kiekybiškai įvertinti svarbiausią popierinės laikmenos restauravimui naudojamų klijų savybę – adheziją prie popieriaus. Literatūrinėje dalyje pateikiama trumpa tirpių celiuliozės eterių bei krakmolo kleisterių savybių apžvalga ir išdėstomi pagrindiniai adhezijos teorijos teiginiai.

Eksperimentui pasirinktas savo sudėtimi ir struktūra besiskiriantis popierius, kurio juostelės suklijuotos tiriamaisiais klijais. Norint įvertinti suklijavimo stiprumą, atlikti suklijuotų juostelių atsparumo tempimui bandymai.

Atlikti mažo polimerizacijos laipsnio metilhidroksietilceliuliozės (Tylose MH 300), didelio polimerizacijos laipsnio metilhidroksietilceliuliozės (Tylose MH 1000), kukurūzų krakmolo kleisterio, celiuliozės eterių mišinių (T300 + T1000) ir jų mišinių su kukurūzų krakmolo kleisteriu adhezijos prie celiuliozės popieriaus bei prie popieriaus su ligninu palyginamieji tyrimai. Gauti rezultatai rodo, kad tirtais klijais arba jų mišiniais suklijuoto popieriaus suklijavimo tvirtumas priklauso ne tik nuo klijų sudarančių medžiagų savybių, bet ir nuo popieriaus sudėties bei jo struktūros.

SUMMARY

Comparative Analyses of Glue Adhesion Employed in Paper Restoration

The aim of the paper – quantitative evaluation of the main property of the glues used for paper restoration – adhesion to paper. The introduction presents a brief review of the properties peculiar to soluble cellulose ether and starch pastes, as well as the major principles of the adhesion theory.

The paper samples selected for an experiment differ in their composition and structure. Narrow strips of paper were glued together by tested glues and tests on the tensile strength were performed for the evaluation of their adhesion properties.

Comparative tests on the adhesion of polymers with low degree of polymerization (Tylose MH 300), polymers with high degree of polymerization (Tylose MH 1000), corn starch paste and mixtures of these substances have been performed. The obtained results show that the adhesion force of the tested glues or their mixtures depends not only on the properties of the substances composing the glues but also on the composition of the paper and its structure.