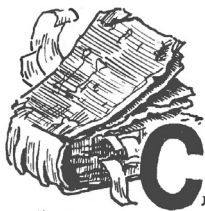


Глава 9
ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
В РЕСТАВРАЦИИ БУМАГИ
И ДОКУМЕНТОВ
НА БУМАЖНОЙ ОСНОВЕ





9.1. МНОГООБРАЗИЕ ОБЪЕКТОВ И СПОСОБОВ РЕСТАВРАЦИИ БУМАГИ

Сложность сохранения и реставрации произведений на бумаге заключается в том, что приходится реставрировать разнообразные бумажные материалы. Они существенно различаются в зависимости от исходного сырья и метода изготовления бумаги.

Первые образцы имели основой льняное полотно и хлопчатобумажные ткани. Они были изготовлены 2000 лет тому назад. Ткани резали на лоскуты, расщепляли на волокна и в виде тонких пластов проклеивали при опускании в раствор растительного клея. Разглаженные листы представляли собой тряпичную бумагу. Рукописи, рисунки, гравюры, акварели, книги на этой бумаге 800–900-летней давности хорошо сохранились до настоящего времени, но в ряде случаев требуют реставрации.

В середине прошлого века была разработана технология производства бумаги из древесной массы, которая с небольшими изменениями применяется до сих пор. Во всем мире на такой бумаге печатают книги, она служит основой плакатов, документов.

В процессах эксплуатации происходит постепенное разрушение бумаги. При изготовлении бумаги используют канифольно-квасцовую проклейку. Сульфат алюминия остается в бумаге, постепенно разлагается, при этом образуется серная кислота. Несмотря на хорошую растворимость в воде (при комнатной температуре около 40%) сульфат алюминия остается в бумаге и разрушает ее. Атмосфера промышленного города, содержащая оксиды серы, также вызывает разрушение бумаги. При взаимодействии серной кислоты с целлюлозными волокнами происходит деструкция макромолекул. Со временем бумага ослабляется, делается хрупкой. Условия хранения часто способствуют поражению бумаги микроорганизмами. Таким образом, бумага нуждается в реставрации с целью повышения долговечности произведений на бумаге и по возможности возвращения им первоначального вида.

Реставрационный процесс складывается из консервации и собственно реставрации бумаги. Эти два понятия необходимо разграничить. Консервация включает механическую очистку от загрязнений, водную промывку (если необходимо) и укрепление произведения без изменения его внешнего вида. Под реставрацией подразумевается более глубокое вмешательство в произведение: удаление загрязнений, пятен действием химических реагентов или органических растворителей, дополнение утрат, ламинирование.

В течение многих лет консервацию и реставрацию бумаги проводили с помощью природных материалов. Так, применяли клеи на основе крах-

мала или желатины, для снятия загрязнений из моющих средств использовали мыла. В последние десятилетия в реставрационной практике получили широкое распространение синтетические материалы.

В настоящее время реставрационные процессы ведут с применением природных, модифицированных природных и синтетических полимеров. Используют также органические растворители, окислители, дезинфицирующие вещества. Обработка полимерами служит для повышения долговечности произведений на бумаге, закрепления рисунков, текстов. Полимеры используют в виде растворов в воде или органических растворителях, а также клеев-расплавов для склеивания, проклеивания, дублирования или ламинирования листов.

Обычно удаление пятен смол и жиров проводят с помощью органических растворителей, иногда гидроксидов щелочных металлов. Действием окислителей удаляют пятна плесени и устраняют пожелтение графических произведений. Стабилизации бумаги достигают обработкой ее веществами основного характера. Для целенаправленного выбора реставрационных веществ и проверки их действия на бумагу проводят искусственное старение композита бумага — полимер и определяют механические свойства образцов, их светостойкость. На основании результатов исследований выбирают укрепляющие реагенты, клеи, проклейки, которые не оказывают отрицательного действия на реставрируемую бумагу — не влияют на ее внешний вид и не придают ей жесткость.

Традиционно процесс реставрации бумаги состоит из следующих операций: 1) снятие пыли механическим способом; 2) укрепление ослабленного красочного слоя рисунка, текста; 3) проверка кислотности бумаги, нейтрализация и промывка до значения pH водной вытяжки, близкого к 7; 4) отбеливание бумаги с последующей тщательной промывкой; 5) локальное удаление пятен и загрязнений; 6) окончательная обработка — нейтрализация, стабилизация, водные промывки; 7) восполнение утраченных частей листа путем соединения его с соответствующей бумажной массой вручную или машинным способом; 8) упрочнение листа пропиткой растворами проклеивающих веществ, наложением пленки или реставрационной бумаги (наложение в основном применяют для упрочнения бумаги газет, документов, архивных материалов, ценных и редких изданий книг).

Сложность реставрации произведений на бумаге усугубляется разной сохранностью и разными материалами, примененными для нанесения изображений. В зависимости от стойкости изображения, прочности бумаги и ее состава разработан ряд способов реставрации.

Произведения печатной графики, рисунки карандашом, сангиной, углем на тряпичной бумаге или на тряпичной бумаге, в которой содержится небольшая примесь целлюлозных волокон, как правило, достаточно прочны. После удаления пятен и общей желтизны следует тщательная водная промывка.

Перед удалением пятен с акварелей их укрепляют, а после снятия загрязнений очищенные участки осторожно промывают водой. Укрепление проводят водным 0,5%-м раствором желатины или растворами

других природных полимеров в органических растворителях (например, 3%-м спиртовым раствором даммары).

Значительно сложнее реставрировать произведения на непрочной целлюлозной бумаге с неводостойкими текстами и изображениями (документы, рукописи). Если эти произведения ослаблены, то после предварительного укрепления текста или изображения их дублируют. Иногда проводят промывку и стабилизацию. Книги и плакаты на целлюлозной бумаге промывают водой, затем следует стабилизация и подклеивание разрывов, антисептическая обработка.

В массовом масштабе стабилизация книжных листов еще не проводится. Предложено помещать книги в герметичную камеру, из которой откачан воздух, и сушить их в течение 36 ч. Затем книги погружают примерно на 1 ч в раствор гидрокарбоната магния в органическом растворителе, к которому добавляют спиртовый раствор алкоголята магния. Обработку ведут под давлением 1,35 МПа. После этого книги выдерживают при комнатной температуре в обычных условиях, чтобы бумага приобрела нормальную влажность. Такой сложный процесс применяется только для уникальных экземпляров.

Плакаты, как правило, печатают на непрочной, недостаточно водостойкой бумаге водостойкими красками. Реставрируют плакаты, заклеивая разрывы с тыльной стороны и укрепляя лицевую сторону желатиновой проклейкой. Для закрепления можно применять и другие водорастворимые полимеры.



9.2. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА, ОТБЕЛИВАТЕЛИ И РЕАКТИВЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ПЯТЕН С БУМАГИ

Художественные произведения на бумаге, особенно это относится к гравюрам и рисункам на тряпичной бумаге, часто загрязнены, имеют желтизну, затеки, различные пятна, поражены плесенью. Поэтому при реставрации бумагу промывают, отбеливают, удаляют с нее пятна.

Моющие средства и ферменты. Перед применением моющих средств проверяют стойкость бумаги и изображения по отношению к водным обработкам. При необходимости изображения закрепляют растворами природных, искусственных или синтетических полимеров, иногда парафином. Реставрируемые объекты погружают в ванну с теплой водой и осторожно промывают с использованием мыла. Если бумага хрупкая, то в ванну добавляют 3–5% глицерина. При такой обработке удаляются загрязнения и частично водорастворимая проклейка. Бумагу промывают в проточной воде, а затем сушат между листами фильтровальной бумаги. Синтетические ПАВ пока не получили широкого применения для снятия загрязнений.

При повторной реставрации для удаления с бумаги следов пшеничного крахмала применяют обработку растворами ферментов. Происходит гидролиз клейковины и желатины, и клеевая пленка легко удаляется с писчей бумаги. Трудно удаляются клеи с мелованной бумаги, а также когда они находятся под конденсаторной бумагой, взятой в качестве дублировочной. Из ферментов наиболее эффективными являются амило-субтилиин ГЗХ и Г10Х-1 и α -амилаза.

Отбеливатели и регуляторы pH. Одну из стадий реставрации бумаги представляет собой полное или локальное отбеливание. Перед отбеливанием необходимо определить стойкость произведения по отношению к воде. Если бумагу невозможно смачивать, изображение или текст предварительно укрепляют — придают ему водостойкость.

Используемые для отбеливания окислители необходимо выбирать таким образом, чтобы не снизить долговечность бумаги, а условия применения окислителей не должны значительно уменьшать степень полимеризации целлюлозы. Для тряпичной бумаги, ее смесей с целлюлозной бумагой и для целлюлозной бумаги рекомендуют разные окислители. Так, например, поскольку хлорсодержащие окислители образуют с лигнином целлюлозной бумаги окрашенные соединения, для нее лучше использовать пероксид водорода.

Отбеливают чернильные пятна, штемпельную краску, иногда удаляют общее пожелтение произведения.

Наиболее традиционным является обесцвечивание пятен при действии 0,5%-го раствора перманганата калия. Обработку проводят смесью 0,5%-го раствора перманганата калия и 0,4%-й фосфорной кислоты в течение 5–20 мин. После просушивания с помощью фильтровальной бумаги следует обработка 5%-м раствором гидросульфита натрия. В результате происходит полное обесцвечивание. Если бумага содержит много древесной массы, то в процессе обработки могут появиться желтые пятна. Их удаляют нанесением на пятно 1%-го раствора перманганата калия на 1–2 мин. Затем экспонат промывают водой до нейтральной реакции, обрабатывают 5%-м раствором гидросульфита натрия, еще раз промывают водой, разбавленным водным раствором аммиака и окончательно водой.

Кроме фосфорной кислоты в сочетании с перманганатом калия применяют щавелевую, лимонную или уксусную кислоту.

Ниже приводятся отбеливающие составы — окислители, которые при тщательном соблюдении условий их применения не оказывают существенного влияния на прочностные свойства бумаги (произведения графики).

1. Водный раствор гипохлорита натрия NaClO . Лучшие результаты дает отбеливание в растворе, который содержит 2% активного хлора, pH среды 4, погружение на 30 мин. Удаляет устойчивые пятна плесени, мало снижает долговечность бумаги.

2. Раствор диоксида хлора ClO_2 в дистиллированной воде или пары диоксида хлора. Содержание активного хлора в отбеливающем растворе 4–6 г/л, в парах 12 г/л. Процесс проводят при погружении произведения

в раствор или помещении его в пары диоксида хлора на 2 ч. Отбеливание весьма эффективное, но применение диоксида хлора требует максимальной осторожности, поскольку при этом могут обесцветиться некоторые краски. Отбеливатель рекомендуют для удаления пятен плесени только с гравюр, отпечатанных черной угольной краской, или рисунков, выполненных карандашом, углем, сангиной на нетонированной бумаге.

3. Раствор хлорамина Б $C_6H_5SO_2NCINa \cdot 3H_2O$ в дистиллированной воде при разных концентрациях и температуре. Выдержка бумаги или тампонирование загрязненных мест в 10%-м растворе хлорамина Б (25–23 г/л активного хлора) при $pH \approx 9$ не приводит к деградации бумаги. С помощью этого реагента отбеливают различные произведения графики, бумагу с акварельными и литографскими красками.

В некоторых случаях в зависимости от прочности бумаги концентрация активного хлора в перечисленных выше растворах и продолжительность процесса отбеливания могут быть снижены.

В отличие от хлорсодержащих окислителей пероксид водорода не дает с составной частью целлюлозной бумаги — лигнином окрашенных соединений. Поэтому для произведений графики, содержащих древесную массу, предложено использовать 3%-й раствор пероксида водорода в 48%-м этиловом спирте с добавкой аммиака при $pH \approx 10$.

После окончания отбеливания в любом из названных растворов экспонаты промывают в проточной воде не менее 30 мин, а затем в дистиллированной воде. При использовании хлорсодержащих окислителей удаление хлора контролируют по иод-крахмальной бумаге — отсутствие синего окрашивания.

После этого экспонаты помещают под пресс на силикатное или органическое стекло между листами фильтровальной бумаги, которую периодически меняют. Значения pH водной вытяжки из бумаги для поддержания ее долговечности должно быть около 6.

Специфические реактивы для удаления с бумаги различных пятен. Бумажные материалы, на которых находятся пятна животных жиров, растительных и минеральных масел, воска, парафина, смол, ржавчины, плесени не могут быть очищены с помощью водных промывок, ПАВ, а иногда и отбеливания. Для удаления пятен рекомендуют: 1) разбавленный (1–2%-й) раствор едкого кали; 2) разбавленный раствор щавелевой (~2%-й) или лимонной (~5%-й) кислоты; 3) органические растворители.

Удаление масел основано на их способности омыляться при действии щелочей. Для очистки произведений графики на тряпичной бумаге предложен следующий метод. На стекло, покрытое фильтровальной бумагой, укладывают очищаемый лист „лицом вниз“. На пятно с тыльной стороны накладывают тампон, смоченный раствором едкого кали. Продолжительность выдержки 20–30 с, после чего бумагу тщательно промывают. Обработку повторяют до прекращения появления масла на фильтровальной бумаге. После тщательной промывки экспонат сушат между листами фильтровальной бумаги. Прочность листа несколько снижается по сравнению с первоначальной. Застарелые пятна высыхающего масла удаляются с большим трудом, следы от них часто остаются.

Пятна ржавчины удаляют нанесением на них тампонами раствора щавелевой или лимонной кислоты. Под реставрируемый лист подкладывают фильтровальную бумагу, которую несколько раз меняют. После обесцвечивания пятна экспонат тщательно промывают и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Пятна от плесени удаляют с помощью раствора пероксида водорода по методике, используемой при отбеливании, а также 0,5 %-м раствором перманганата калия, а затем 5 %-м раствором щавелевой кислоты с последующей водной промывкой.

Наиболее широко для удаления пятен масел, воска, жиров, смол применяют органические растворители. Основное требование к растворителям — удаление их с бумаги без появления затеков. Используют предельные углеводороды (в том числе бензин), хлорированные углеводороды (тетрахлорэтилен, тетрахлорметан, хлороформ), а также следующие смеси (1 : 1) растворителей: этилацетат — бутилацетат, хлороформ — тетрахлорметан, тетрахлорметан — диэтиловый эфир, бензол — диэтиловый эфир, тетрахлорэтилен — изопропиловый спирт. При работе с растворителями необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

Пятно смачивают растворителем, на смоченную поверхность накладывают тампон из фильтровальной бумаги. После испарения растворителя тампон снимают. Если пятно не удаляется, его покрывают пастой, которую получают смешением растворителей с белой глиной, женой магnezией или крахмалом. После испарения растворителя порошок с пятна сметают мягкой кистью. Большинство пятен при такой обработке удаляется, а бумага сохраняет первоначальную прочность.

Иногда для удаления жировых пятен применяют аминоспирты. Для ослабления застарелых масляных пятен их обрабатывают 10 %-м раствором мочевины. Это облегчает удаление пятен традиционными методами.



9.3. СРЕДСТВА И МЕТОДЫ БОРЬБЫ С МИКРООРГАНИЗМАМИ

Бумага подвергается действию микроорганизмов, уничтожение которых и подавление их роста является сложной задачей. Для борьбы с микроорганизмами предложено множество различных антисептиков, но все они служат лишь для временной защиты бумаги. Обработку проводят несколькими способами; 1) помещением экспонатов в герметичную камеру с бактерицидными газами (этиленоксидом, формальдегидом, парами тимола); 2) нанесением на поверхность бумаги кистью или пульверизатором водных или спиртовых растворов пента-

хлорфенолята натрия, нипагина, катамина АБ; 3) введением биоцидов в укрепляющую проклейку.

Поскольку до сих пор еще не найдены эффективные антисептики, безвредные для произведений на бумаге, следует обратить особое внимание на профилактику. В местах хранения экспонатов необходимо поддерживать температурный и влажностный режим, который исключает развитие микроорганизмов.

На произведениях, которые были подвергнуты отбеливанию, рост микроорганизмов замедляется на продолжительное время.



9.4. СТАБИЛИЗАЦИЯ БУМАГИ

Одной из задач повышения долговечности произведений на бумаге является ее стабилизация — введение веществ, нейтрализующих кислотность. Необходимо, чтобы водная вытяжка из бумаги была нейтральной — значение рН близко к 7. В бумаге на основе древесной целлюлозы необходимо нейтрализовать серную кислоту, которая в ней образуется из газов, содержащихся в атмосфере промышленных городов, и предотвратить на длительное время ее появление. Оксиды серы при оседании на влажные листы бумаги переходят в кислоты. В хранилищах книг, рукописей и других произведений на бумаге, к сожалению, не всегда поддерживается оптимальный влажностный режим, и произведения на бумаге часто пребывают в условиях повышенной влажности. Кроме того, в любой бумаге с течением времени протекают процессы окисления, появляются карбоксильные группы, способствующие разрушению бумаги.

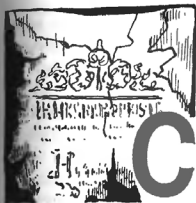
На короткое время стабилизации бумаги можно достигнуть, помещая ее на 30–35 ч в атмосферу паров аммиака после проверки их действия на красители. Этот метод требует применения герметичной камеры и специальных условий работы.

Большее распространение получил более эффективный метод стабилизации бумаги — обработка ее водными растворами или суспензиями гидроксидов, карбонатов, гидрокарбонатов щелочноземельных металлов (в основном кальция, иногда магния). При такой обработке нейтрализуются как серная кислота, так и карбоксильные группы. Гидрокарбонат и гидроксид кальция обладают очень малой растворимостью в воде: 0,15 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 0,2 % CaHCO_3 . В смесь растворов этих соединений опускают бумажные листы и выдерживают несколько минут. Оба соединения неустойчивы и в растворе постепенно переходят в карбонат кальция CaCO_3 . Действие этих растворов на бумагу получило название „забуферирование“. Под забуферированием принято понимать введение в бума-

гу основных веществ в количестве, превышающем необходимое для ее нейтрализации. Эти вещества препятствуют появлению свободных кислот в произведениях на бумажной основе. pH водной вытяжки из бумаги поддерживают в пределах 6,5–7. Внешний вид и механические свойства бумаги при забуферивании не изменяются.

Такой результат достигается более простым путем — действием на бумагу высокодисперсной суспензии карбоната кальция в его насыщенном растворе.

В 1 л воды размешивают 8–10 г мела, отфильтровывают и к фильтрату добавляют высокодисперсный карбонат кальция из расчета 0,2 г на 1 л. Суспензию наливают в кювету и погружают в нее листы бумаги на 4–5 мин. Иногда погружение повторяют 2–3 раза. Листы промывают дистиллированной водой, после чего определяют pH водной вытяжки. Этот показатель должен быть равен 6,5–7.



9.5. ДОЛИВОЧНАЯ МАССА ДЛЯ ВОСПОЛНЕНИЯ УТРАТ БУМАЖНОЙ ОСНОВЫ, ДУБЛИРОВАНИЕ И ЛАМИНИРОВАНИЕ БУМАГИ

Склеивание разрывов и заклеивание утрат на бумаге сопряжено с определенными трудностями. При соединении встык необходимо покрывать лист для его упрочнения тонкой бумагой. При заклеивании утрат трудно подобрать аналогичную бумагу. Для этой цели используют доливочную бумажную массу, которую готовят по обычной рецептуре для получения бумаги с использованием волокон целлюлозы. Для реставрации произведений на тряпичной бумаге применяют хлопковые волокна. Связующими служат растворимые или набухающие в воде природные или синтетические полимеры: желатина, крахмал, ПВС, Na-КМЦ, латексы полимеров. Реставрация осуществляется с помощью доливочных машин. Технология отработана. Преимущества использования доливочной бумажной массы: использование состава, аналогичного составу реставрируемой бумаги, легкость придания нужной при реставрации формы.

Для доливки можно использовать несколько модифицированный аппарат, на котором делают пробные отливки бумаги. Подлежащую реставрации бумагу кладут на металлическую сетку, под которой создают вакуум. Пространство над бумагой заполняют взвесью волокон в воде, содержащей связующие. При создании вакуума волокна заполняют утраты листа. Затем лист помещают в пресс с обогреваемыми плитами и сушат. Количество бумажной массы для дополнения рассчитывают по толщине реставрируемого листа. В случае необходимости массу тонируют. Ослабленные листы подлинника укрепляют путем нанесения на них приклеивающих растворов.

Метод широко используют при реставрации документов, гравюр, карт, рисунков и других листовых материалов.

Для укрепления произведений на бумаге уже давно применяется наклеивание на их тыльную сторону (иногда и на лицевую) реставрационной бумаги — *дублирование*. При этом для укрепления листа с лицевой и обратной стороны используют прозрачную бумагу, для дополнения недостающих частей листа — непрозрачную. Необходимым требованием является идентичность гигроскопичности реставрируемых листов и укрепляющей бумаги, а также близость значения pH водной вытяжки из реставрационной бумаги к 7.

В международной реставрационной практике часто в качестве реставрационной бумаги применяют японскую шелковку. Она обладает прочностью и гибкостью. В нашей стране наибольшее распространение получила равнопрочная бумага — хлопковая длиноволокнистая бумага, сформованная сухим способом. Связующим в ней является ПВС.

По „классическому методу” на бумагу наносят мучной клей — массу, полученную при набухании в воде пшеничной муки, с содержанием твердого вещества 6–8%. В клей добавляют около 1% глицерина и 0,05–0,03% β-нафтола или 0,5–0,3% пентахлорфенолята натрия в качестве антисептика. Иногда клей готовят на 1%-м водном растворе желатины (по старому рецепту). Клей наносят мягкой кистью. Ослабленные произведения на бумаге, листы с „текучим” текстом с помощью этих клеев, а также других клеев на водной основе отреставрировать очень трудно, а иногда и невозможно. Поэтому в настоящее время для укрепления ослабленных листов все большее значение приобретает метод ламинирования и „сухой” реставрации.

Ламинированием называют процесс упрочнения произведений на бумаге путем наслоения на листы бумаги (с одной или двух сторон) термопластичной полимерной пленки. Ламинирование существенно увеличивает длительность существования бумаги. Применяемые полимеры должны быть бесцветными, давать прозрачные пленки, обладать гибкостью, прочностью, адгезией к бумаге и главное — долговечностью, определяемой с помощью методов искусственного старения, а также из данных, полученных при эксплуатации полимеров.

Уже в течение нескольких лет проводят ламинирование газет и других произведений на ветхой бумаге наслаиванием на нее полиэтиленовой пленки. Процесс осуществляют в импрегнаторе под давлением в течение 1 мин при 115–130 °С и толщине пленки 10–100 мкм. В результате бумага на много лет приобретает „новую жизнь”. При необходимости полиэтиленовую пленку можно снять с объекта с помощью ароматических углеводородов — толуола, ксилола.

Кроме полиэтиленовой пленки применяют также поливинилацетатную, полиэтилентерефталатную с подслоем полиэтилена, нетканую полиамидную на основе спирторастворимого полиамида П-548. Композиты бумага — полиэтиленовая пленка обладают повышенной стойкостью к УФ-облучению, прочностью, водостойкостью. Поливинилацетатную пленку нельзя считать инертной — в присутствии содержащихся в возду-

же воды и диоксида серы из нее может выделяться уксусная кислота. И хотя этот процесс происходит очень медленно, его необходимо учитывать при ламинировании поливинилацетатной пленкой. Полиамидная пленка нецветостойка.

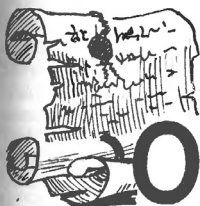
Необходимость применения импрегнатора для ламинирования ограничивает использование этого метода. Так, невозможно проводить ламинирование в библиотеках, когда требуется укреплять отдельные листы, части листов книг и рукописей. В этом случае предложено проводить укрепление с помощью термопластичных клеев, нанесенных на прозрачную дублировочную бумагу. Наилучшие результаты получают при использовании основы для копировальной бумаги марки КО-14, реставрационной бумаги типа конденсаторной.

В качестве клея-расплава применяют сополимер этилена с винилацетатом (сэвилен), его долговечность проверена в условиях искусственного старения.

На дублировочную бумагу валиком равномерно наносят 8–10%-й раствор сэвилена в толуоле. После испарения растворителя бумагу припрессовывают к объекту любым из известных методов; используют ламинаторы, горячие прессы при температуре 100–115 °С.

Возможна реставрация выборочных мест книг, документов и других произведений на бумаге. Для этого реставрационную бумагу с подслоем сэвилена накладывают на объект и приглаживают к его поверхности горячим (100–115 °С) утюгом, а затем разравнивают холодным утюгом. Способ широко используют для „сухой” реставрации документов.

Для „сухой” реставрации испытывали реставрационную бумагу, покрытую слоем ПБМА-НВ. Сдублированные листы приобретают липкость, поэтому широкого применения для „сухой” реставрации этот полимер не получил.



9.6. УКРЕПЛЯЮЩИЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ВЕТХИХ БУМАГ

Одним из видов упрочнения разрушающейся бумаги является ее поверхностная обработка укрепляющими составами. Обработку можно проводить после проверки стойкости изображения к воде и органическим растворителям. Осуществляют поверхностную обработку путем кратковременного погружения произведения в раствор укрепляющего вещества. Можно также наносить раствор на поверхность бумаги мягкой кистью. В качестве растворителя используют воду. Иногда применяют органические растворители. Укрепляющими веществами служат: природные полимеры — пшеничный крахмал, желатина; моди-

фицированные природные водорастворимые полимеры — эфиры целлюлозы, такие, как метил-, оксиэтил-, оксипропил-, метилоксипропилцеллюлоза и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ); синтетические полимеры — ПВХ, пластифицированный глицерином, дисперсии (латексы) виниловых полимеров; сравнительно редко полимеры, растворимые в органических растворителях.

Традиционно для укрепления бумажных листов применяют водные суспензии или растворы природных соединений — клеи из пшеничной муки, крахмала и желатины. Они придают бумаге жесткость, поэтому их пластифицируют глицерином, который, однако, постепенно испаряется. В клеи также вводят антисептики, например тимол. Если в клеи не добавлять антисептики, то при несоблюдении определенных условий хранения на экспонатах могут развиваться микроорганизмы.

Довольно широко применяются для укрепления бумаги эфиры целлюлозы. Клеи на основе МЦ 4–5 %-й концентрации используют для реставрации книг, архивных материалов, документов. Проклейку проводят 1–2 %-ми растворами путем погружения в них бумажных листов на 1 мин. Излишек клея отжимают валиком и экспонат сушат, подкладывая под него антиадгезионную бумагу или лист винипроза. Ветхие листы укрепляют, нанося клей мягкой кистью. Такой же укрепляющий эффект, как МЦ, дают ОЭЦ, МОПЦ. Для реставрации библиотечных фондов используют раствор Na-КМЦ с добавкой глицерина и антисептиков.

Хорошо зарекомендовали себя в качестве укрепляющих материалов для бумаги виниловые полимеры. Так, однородный по составу ПВХ высокой чистоты не оказывает отрицательного влияния на бумагу. Для реставрации следует выбирать марки ПВХ с молекулярной массой, позволяющей получать не слишком вязкие растворы при концентрации 3–10%. Содержание ацетатных групп в полимерах (14–27%) должно обеспечивать полное и быстрое растворение их в воде, а иногда и в водно-спиртовых смесях. Клеи на основе ПВХ пластифицируют глицерином.

Очень удобно применять для реставрации бумаги дисперсии сополимеров винилацетата. Некоторые из них пластифицированы или обладают „внутренней пластификацией” и хорошими клеящими свойствами. Дисперсии для реставрации выбирают по гибкости пленки, отсутствию усадки и по размеру взвешенных частиц полимера, которые должны быть в пределах от 2 до 0,2 мкм. Частицы меньших размеров обладают значительной проникающей способностью в бумагу. Наиболее часто используют дисперсии ВА-29ГА и СВЭД. Соплимерных дисперсий виниловых и акриловых мономеров в настоящее время известно больше 20 и некоторые из них, по-видимому, найдут применение для укрепления ветхой бумаги и склейки листов. Однако при выборе дисперсий для укрепления бумаги следует соблюдать осторожность. Присутствующие в сополимерах остаточные инициаторы, эмульгаторы, стабилизаторы со временем могут вызывать потемнение пленки. Кроме того, под действием находящихся в бумаге кислотных групп звенья винилацетата могут гидролизироваться с выделением уксусной кислоты. В результате повышается кислотность бумаги, что способствует ее разрушению.

Реже используют для проклейки полимеры, растворимые в органических растворителях. Были проведены работы по укреплению бумажных материалов 1–2%-ми растворами ПВБ, пластифицированного дибутилфталатом, в этиловом спирте. Несмотря на ряд положительных качеств ПВБ — бесцветность, прозрачность, светостойкость, стабильность свойств во времени, растворимость в малотоксичных растворителях, — его вряд ли можно рекомендовать для реставрации бумаги. Пластификатор из полимера постепенно выделяется, он вновь приобретает жесткость. Это может отрицательно сказываться на свойствах реставрируемых объектов. Акриловые полимеры, такие, как ПБМА-НВ, изменяют внешний вид бумаги, придают ей липкость, и поэтому также не рекомендуются.

Для фиксации осыпающихся рисунков их осторожно из пульверизатора опрыскивают разбавленными растворами полимеров. Обычно используют акриловые полимеры в смесях органических растворителей. Лучшие результаты получают при обработке рисунков смесью полимера БМК-5 и кремнийорганического полимера К-9 в этил- или бутилацетате.

При снятии загрязнений с бумаги, тексты и рисунки на которой размываются водой, водно-спиртовым раствором и другими растворителями, их необходимо укрепить. С этой целью проводят обработку текстов и рисунков разбавленными растворами этилцеллюлозы в смеси бензол — этиловый спирт (1 : 1). В последнее время бензол заменяют несколько менее токсичными толуолом и ксилолом. Наибольшее распространение получило укрепление изображений 3%-ми растворами фторопластов Ф-26, Ф-42 в смесях сложных эфиров: этилацетат — бутилацетат (1 : 1), амилацетат — этилацетат — бутилацетат (1 : 1 : 1). Иногда применяют смеси ацетатов с кетонами (ацетоном, метилэтилкетон). Закрепление растворами фторопластов надежно и удобно. Эти полимеры инертны, светостойки, не меняют внешнего вида изображения. В случае необходимости фторопластовая пленка легко удаляется растворителями. Растворы наносят мягкой кистью или пульверизатором.

Для укрепления „текучих” текстов иногда применяют расплавленный парафин. После промывки бумаги слой парафина осторожно удаляют скальпелем.

Особой осторожности требует реставрация ветхой бумаги древних восточных рукописей. Их создавали на тряпичной бумаге водоразмываемыми чернилами, поэтому реставрацию рукописей — проклейку или ламинирование — следует проводить без применения водных растворов адгезивов. Только в некоторых случаях и после тщательной проверки допустимо кратковременное воздействие растворов полимеров в органических растворителях, содержащих небольшое количество воды.

В настоящее время для укрепления текста и бумаги древних восточных рукописей применяют виниловые, реже акриловые полимеры. Их выбор определяется физико-химическими показателями полимеров, которые подвергают тщательному контролю. Полимерные пленки и образцы бумаги, по составу аналогичной бумаге рукописей, а также образцы бумаги, на которую нанесена полимерная пленка, проверяют на стойкость к старению в условиях искусственного теплового и светового

воздействия. Исследование целого ряда высокомолекулярных соединений показало, что наибольшей стойкостью к старению обладают сополимер СЭВС и фторсодержащий виниловый сополимер, которые длительное время сохраняют свои первоначальные свойства в условиях искусственного старения.

СЭВС — тройной сополимер, получаемый при неполном омылении сополимера этилена с винилацетатом, макромолекулы которого характеризуются различным содержанием звеньев сомономеров. Для реставрации рукописей применяют сополимер СЭВС, макромолекулы которого имеют следующее молярное соотношение звеньев: этилен : винилацетат : виниловый спирт = 10 : 45 : 45. Такое соотношение определяет растворимость СЭВС в смесях органических растворителей и воды. Обычно СЭВС применяют в виде растворов в этиловом спирте, который содержит 10–25 % воды. Для проклейки используют растворы с концентрацией около 3%, для нанесения на дублировочную бумагу — 15–20%-е растворы. В процессе проклейки растворы клея осторожно наносят на поверхность листа так, чтобы изменение его внешнего вида было минимальным. Для ламинирования используют микалентную или конденсаторную бумагу, которую после нанесения на нее слоя полимера припрессовывают к фрагменту рукописи при 100 °С. Такая реставрация не сказывается на четкости изображения.

В случаях, когда при проклейке не допускается применения укрепляющих составов, содержащих даже незначительное количество воды, используют растворы фторсодержащего винилового сополимера в смесях органических растворителей.

• Ниже приведены рецептуры адгезионных составов для реставрации древних восточных рукописей.

Состав для проклейки бумаги с текстом, устойчивым к малым количествам воды в адгезиве, ч. (масс.):

СЭВС	3
Этиловый спирт, 96 %-й	88,3
Вода	8,7

Состав для проклейки неводостойких текстов, ч. (масс.):

Фторсодержащий виниловый сополимер	4–6
Этиловый спирт, 96 %-й	47–48
Ацетон	48–47

Состав для ламинирования бумаги, ч. (масс.):

СЭВС	20
Этиловый спирт, 96 %-й	64
Вода	16