

УДК 75.025.4."19-20"

Цитування:

Борисенко М. О. Кислотність та способи її нейтралізації у процесі превентивної консервації та реставрації архітектурної графіки. *Мистецтвознавчі записки: зб. наук. праць*. 2021. Вип. 39. С. 43-46.

*Борисенко Марія Олександрівна,
аспірантка Національної академії
керівних кадрів культури і мистецтв
<https://orcid.org/0000-0002-8302-0896>
mariaborysenko8@gmail.com*

Borysenko M. (2021). Indicators of acidity and methods of its neutralization during preventive conservation and restoration of architectural graphics. *Mystetstvoznavchi zapysky: zb. nauk. prats'*, 39, 43-46 [in Ukrainian].

КИСЛОТНІСТЬ ТА СПОСОБИ ЇЇ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ У ПРОЦЕСІ ПРЕВЕНТИВНОЇ КОНСЕРВАЦІЇ ТА РЕСТАВРАЦІЇ АРХІТЕКТУРНОЇ ГРАФІКИ

Мета статті: здійснити аналіз впливу показників рН паперу на стан збереження, описати основні методи нейтралізації кислотності під час здійснення реставраційно-консерваційних заходів для збереження пам'яток архітектурної графіки. Обґрунтувати необхідність моніторингу стану рН задля збереження колекцій творів, виконаних на паперовій основі. **Методологія дослідження:** застосування мистецтвознавчого аналізу, методів систематизації, порівняння та узагальнення для визначення та опису оптимальних методик та досвіду зі збереження колекцій архітектурної графіки на паперовій основі. **Наукова новизна:** полягає у комплексному дослідженні взаємозв'язку показників рН і стану збереження пам'яток архітектурної графіки та методів нейтралізації кислотності в процесі проведення консерваційно-реставраційних заходів. **Висновки.** Встановлено, що кислотність зумовлена параметрами виготовлення паперу, процесами природного старіння, забрудненням повітря, адсорбцією домішок кислотного характеру у папері, умовами зберігання, технікою виконання робіт з використанням певних пігментів тощо. Необхідний моніторинг показників кислотності під час здійснення заходів превентивної консервації, оскільки це є важливим показником фізико-хімічних змін у папері. Кислотність пришвидшує процес гідролітичного розщеплення молекул целюлози та є однією з причин втрати колекцій творів на паперовій основі, тож значна кількість пам'яток такого типу потребує проведення консерваційно-реставраційних заходів з нейтралізації рН. Наявні методики стабілізації та буферизації кислотності є дієвими, однак тривають пошуки нових, простіших для реалізації та дешевших рішень, котрі матимуть довгий і стабільний ефект та можуть бути використані для збереження багатьох колекцій.

Ключові слова: кислотність, превентивна консервація, реставрація, твори графіки, збереження пам'яток на паперовій основі.

Borysenko Maria, PhD student of the National Academy of Culture and Arts Management

Indicators of acidity and methods of its neutralization during preventive conservation and restoration of architectural graphics

The purpose of the article is to analyze the impact of pH of the paper on the state of preservation, to describe the main methods of neutralization of acidity in the implementation of restoration and conservation measures for the preservation of architectural graphics. To indicate the need to monitor the pH state when preserving paper-based collections. **Methodology.** To analyze the art, methods of systematization, comparison, and generalization to determine and describe the optimal techniques and experience for the preservation of collections of architectural graphics on a paper basis. **The scientific novelty** consists in a comprehensive study of the relationship between pH and the state of preservation of architectural graphics and methods of neutralization of the acidity in the process of conservation and restoration. **Conclusions.** It is established that the acidity is due to the parameters of paper production, due to natural aging processes, air pollution, adsorption of acid impurities in the paper, storage conditions, a technique using certain pigments, and so on. It is necessary to monitor the acidity when implementing preventive conservation measures as it is an important indicator of physico-chemical changes in the paper. Acidity accelerates the process of hydrolytic cleavage of cellulose molecules and is one of the reasons for the loss of paper-based collections. A large number of monuments requires conservation and restoration measures to neutralize the pH. Existing methods of stabilization and buffering of acidity are effective, but the search for new, easier to implement, cheaper solutions is ongoing. The new methods can have a longer effect and can be widely used in collections.

Key words: acidity, preventive conservation, restoration, graphic works, preservation of monuments on a paper basis.

Актуальність теми зумовлена необхідністю збереження пам'яток на паперовій основі, зокрема творів архітектурної графіки, від фізико-хімічних змін. Підвищення кислотності паперу призводить до втрати пам'яток, тому значна кількість предметів потребує термінового проведення консерваційно-реставраційних заходів з нейтралізації кислотності. Питання змін рН у пам'ятках почали досліджувати ще в 30-их рр. ХХ ст., проте воно й досі залишається актуальним. За даними Бібліотеки Конгресу США, швидкість, з якою руйнуються об'єкти з підвищеною кислотністю на паперовій основі, при бібліотечних умовах зберігання їх колекції складає 4,7% на рік, але варто звернути увагу, що швидкість деструкції паперу не є лінійною, а з часом пришвидшується, що не було враховано в наведеному вище дослідженні, та значною мірою впливає на обсяг втрачених предметів зберігання. Також, важливо враховувати відмінності стану збереження експонатів та умов зберігання в різних установах [6]. Пошук оптимальних методів для нейтралізації кислотності триває, а кількість виконаних на паперових носіях видань та різноманітних творів робить цю тему надзвичайно актуальною на сьогодні.

Аналіз досліджень і публікацій. Вперше вплив кислотності на стан збереження робіт був описаний у 1930-их рр. ХХ ст. в дослідженнях У. Барроу [5, 7]. З цього моменту тривають дослідження та пошуки оптимальних рішень нейтралізації кислотності для збереження пам'яток на паперовій основі. В існуючих працях не розглядалось питання нейтралізації кислотності на прикладах творів архітектурної графіки, однак в зарубіжних дослідженнях описані рішення нейтралізації кислотності для друкованих видань, архівних документів тощо [5–8]. В Україні публікацій та досліджень цієї теми існує небагато. Ці питання розглядають у своїх роботах Л. І. Розумна, Л. М. Льода, М. С. Кадшіяк, Т. І. Онищенко, однак у згаданих дописах тема розкрита неповною мірою та потребує проведення подальших досліджень [1, 99-101; 3, 109]. Зокрема, існує потреба не тільки у теоретичній інформації з вивчення цієї проблеми, а й в описі практичного досвіду застосування методів нейтралізації рН для творів мистецтва і видань на паперовій основі.

Метою дослідження є аналіз та опис впливу підвищення кислотності на стан збереженості творів на паперовій основі, зокрема, на прикладі творів архітектурної графіки, та методи нейтралізації рН для збереження пам'яток під час здійснення консерваційно-реставраційних заходів.

Виклад основного матеріалу. Одним з важливих факторів, який впливає на руйнацію пам'яток на паперовій основі, є фізико-хімічні

ушкодження. Підвищення вмісту кислоти у папері прискорює процес гідролітичного розщеплення молекул целюлози, що призводить до зменшення ступеня полімеризації, збільшення вмісту карбонільних груп і як наслідок – до погіршення показників міцності, а згодом і руйнування паперу. Характерними ознаками, помітними при візуальному обстеженні, є зміна кольору, ламкість, крихкість, пожовтіння країв паперу, вицвітання, ослаблення, розпад та осипання основи.

Кислотність розчинів характеризують значенням рН негативного логарифма концентрації іонів водню. Для водних систем рН менше семи означає кисле середовище, рН більше семи – лужне. За прийнятим у целюлозно-паперовій промисловості ДСТУ ISO 6588-1:2008 активну кислотність паперу оцінюють за рН водної витяжки, отриманої методом холодної екстракції 2 г паперу в 100 мл води. Загальну або титровану кислотність визначають за вмістом кислоти в гарячому екстракті і виражають у процентному співвідношенні в розрахунку на сірчану кислоту.

У сучасних видах паперу кислотність зумовлена наявністю кислих продуктів, що залишилися після варіння і відбілювання целюлози. Але головним її джерелом є сірчаноокислий алюміній (глинозем), який використовують у каніфольному способі проклейки паперу. Підвищення кислотності відбувається також за рахунок появи карбоксильних груп від окислювання деструкції целюлози в процесі природного старіння паперу. У повітрі промислових міст, як відомо, міститься значна кількість сірчистого газу, оксидів азоту, вуглекислого газу та інших домішок кислотного характеру [8, 73]. Адсорбція цих речовин у папері може призводити до зростання його кислотності. Особливо активно цей процес відбувається по краях аркуша. Сірчистий газ, котрий поглинає папір, окислюється киснем повітря до сірчаного ангідриду і, за умов атмосферної вологи, переходить у сірчану кислоту. Домішки важких металів (залізо, мідь) різко прискорюють утворення сірчаної кислоти – потужного окислювача целюлози. Наслідком цього є значна різниця значень рН графічного твору на паперовій основі в центрі аркуша і по його краях [9, 24-26].

Кислотність ганчірного паперу значною мірою визначають способом підготовки сировини і умовами його проклейки. До ХVIII ст. сировиною, призначеною для виготовлення паперу, здебільшого був ношений одяг з льону та бавовни, який тривалий час витримували в гашеному вапні [4, 113]. У результаті відбувалися такі зміни: деструкція коротколанцюгових молекул

целюлози, нейтралізація кислотності і накопичення луку. У разі подальшої промивки адсорбувати гідроксид кальцію вдавалося лише частково. Папір ручної вичинки XVIII ст. відрізняється низькими значеннями рН за рахунок введення галунів до поверхневої проклейки. Тож немає прямої кореляції між значеннями рН паперу і впливу часу виготовлення твору графіки.

Кислотність паперу може також підвищуватися за рахунок техніки виконання графічної роботи. Деякі види друкарських фарб у гравюрах, а також написи, особливо нанесені залізогальовими чорнилами, виготовленими з надлишком залізного купоросу, значно впливають на значення рН паперу. В реставраційній практиці добре відомі випадки пошкодження творів, в яких наявні написи чорнилами. Зустрічаються випадки випадання окремих букв і повного руйнування матеріальної основи в текстовій частині твору.

Підвищення вмісту кислоти у папері пришвидшує процес гідролітичного розщеплення молекул целюлози, що призводить до зменшення ступеня полімеризації, збільшення вмісту карбонільних груп і, як наслідок, – до погіршення показників міцності і руйнування паперу. До аналогічного результату призводить і підвищення рН більше 8,5, що викликає лужний гідроліз целюлози. Показник рН водної витяжки має важливе, але не абсолютне значення для довговічності паперу. У практиці трапляються папери у задовільному стані збереження з рН=5 [9, 24]. Також буває ветхий, ламкий папір, у якого показники рН=7. Тож підвищене значення рН частіше є наслідком руйнування паперу. Як показують дослідження, папір, виготовлений з бавовняних або лляних волокон, зберігається краще, ніж з сульфітної сировини, за умови одного і того ж початкового значення активної кислотності. Це можна пояснити тим, що одне й те саме значення рН водної витяжки досягається різним значенням загальної кислотності. Чим гірша якість волокна, тим міцніше воно утримує іони водню і тим вищий вміст кислоти.

У процесі прискороеного старіння рН водної витяжки у бавовняного паперу змінюється незначно, тоді як у папері, що містить деревну масу, цей показник швидко змінюється. Дослідники відзначили збільшення довговічності паперу у разі обробки його розчинами, які нейтралізують кислотність. Зокрема, про це писав У. Барроу у 1930-их рр. XX ст. [5, 12].

Нейтралізація кислотності міцно увійшла в арсенал методів, що застосовують реставратори для стабілізації паперу. Було запропоновано для цих цілей багато реактивів і методів. Але тільки деякі з них витримали

перевірку часом і отримали визнання. Зменшення кислотності паперу відбувається вже в такому реставраційному процесі, як промивка, особливо з додаванням певних реактивів [2, 39]. Однак ефект цієї обробки недовговічний, і в папері знову накопичуватиметься кислота. Склад нейтралізуючого розчину, перспективний для практичного застосування, повинен відповідати таким вимогам:

1. Забезпечити стійку і повну нейтралізацію кислотності.

2. Залишати в папері хімічні сполуки лужного характеру. Так званий лужний резерв, який виражають у процентному співвідношенні в розрахунку на їдкий натр або вуглекислий кальцій.

3. Не мати шкідливого впливу на техніку виконання, особливо за наявності в ній чорнила.

4. Не знижувати довговічність паперу.

5. Не впливати токсичними речовинами на папір.

Застосовують методи нейтралізації або так звані методи забуферення. Їх поділяють на водні і неводні. Найбільш поширеними є водні методи через їхню простоту, доступність і дешевизну. У вітчизняних і зарубіжних реставраційних центрах переважно використовують один з трьох способів:

1. Буфер Барроу.

2. Боратний буфер.

3. Водна крейдяна суспензія.

Застосування наведених методів виправдано в тих випадках, коли необхідно стабілізувати графічні твори з технікою виконання, нестійкою до водної обробки. Використання наведених методів вимагає високої кваліфікації реставратора і спеціально обладнаних робочих місць, оскільки розчини дуже шкідливі для здоров'я. Вперше в історії 1893 р. було застосовано 1% розчин гідроксиду барію в метанолі для обробки картин Рафаеля в Музеї Альфреда і Вікторії (Лондон, Британія). Найбільш розробленим у препаративному й апаратурному плані є метод Сміта, заснований на застосуванні метилату магнію у вигляді розчинів в метанолі і фторованому вуглеці. Способи застосування різноманітні: розпорошення з балона аерозольної упаковки, поаркушева обробка у ванні або масова обробка картин у закритій камері. Недолік цього методу полягає в малій стійкості метоксиду до впливу вологи, що призводило до його осадження на поверхні аркуша. Хіміки модифікували цю методику, запропонувавши використовувати замість метоксиду магнію його з'єднання з вуглецевим газом – метоксикарбонат магнію, який витримує 5% додавання води до розчину [7, 106].

У США запропонували інший метод нейтралізації, заснований на використанні діетилцинку (DEZn). Діетилцинк – газ, який горить на повітрі та вибухає від контакту з вологою. Для обробки цим методом твори графіки помістили в камеру з глибоким вакуумом для повного видалення повітря і вологи. Після цього до неї ввели DEZn у вигляді газу, який проникав у всі пори целюлозного волокна. Залишки газу видаляли, від контакту з атмосферним повітрям адсорбований діетилцинк розкладався на гідроксид або оксид цинку та етан. Обладнання для такої обробки надала NASA, а сам центр, в якому застосовується ця технологія, розташований у безлюдному районі пустелі Невада [7, 105].

В останнє десятиліття розроблено і впроваджено два масових методи, в основу яких покладено метод Сміта: систему Book-Reeper (США) і метод Batelle (Німеччина). Розробку методів нейтралізації кислотності паперу активно здійснювали також в Європі з початку 80-их рр. ХХ ст.

Важливим превентивним заходом збереження творів на паперовій основі, у тому числі колекцій архітектурної графіки, є постійний моніторинг показників рН. Необхідно пам'ятати, що деструкція паперу внаслідок підвищення кислотності не лінійна та з часом пришвидшується. Її необхідно визначати та контролювати за допомогою відбору проб, адже зміна кольору, ламкість, сухість паперу та інші ознаки фізико-хімічних змін основи помітні не завжди і не одразу.

Різноманітність матеріалів, застосовуваних для масової нейтралізації кислотності, і відсутність даних щодо збереження обробленого паперу в процесі природного старіння викликає певну стурбованість реставраторів та зберігачів. Нині розробляють критерії оцінки якості обробки, а також критерії відбору матеріалу для нейтралізації кислотності. Пошуки нових методів стабілізації паперу тривають.

Література

1. Консервація друкованих видань на паперовій основі методом стабілізації: веб-сайт. URL: http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP_meta&C21COM=S&S21P03=FILA=&S21STR=Kk_2008_2_18 (дата звернення: 01.12.2020).

2. Метлицкая Л.Л., Костикова Е.А. Реставрация произведений графики: Методические рекомендации. Москва : ВХНРЦ им. И. Э. Грабаря, 1995. –183 с.

3. Проблеми кислотності друкованих видань та шляхи підвищення їх довговічності: веб-сайт. URL: <http://pvs.uad.lviv.ua/en/articles/problemey-kyslotnosti-drukovanykh-vydan-ta-shliakhy->

[pidvyshchennia-yikh-dovhovichnosti/](http://pvs.uad.lviv.ua/en/articles/problemey-kyslotnosti-drukovanykh-vydan-ta-shliakhy-) (дата звернення: 10.12.2020).

4. Фармаковский М. В. Акварель: ее техника, реставрация и консервация. Москва : Издательство В. Шевчук, 2000. – 296 с.

5. Barrow V. J. Manuscripts and documents: about their destruction and restoration. Second edition. Fraser G. Poole. 1976. – 84 p.

6. Deterioration and retention of paper: some important facts: website. URL: <https://www.loc.gov/preservation/care/deterioratebrochure.htm> (accessed: 12/12/2020).

7. Hori S. V. Materials for conservation. Second edition: Organic Consolidators, Adhesives and Coatings. Butterworth-Heinemann. New York, 2010. 504 p.

8. John Mills. Organic chemistry for museum objects. Second edition. Butterworth-Heinemann. New York, 2000. 206 p.

9. Margaret Ellis. Care for prints and drawings. Second edition. Rowman & Littlefield. New York, 2016. 314 p.

References

1. Conservation of paper-based printed publications by the stabilization method: website. Retrieved from http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP_meta&C21COM=S&S21P03=FILA=&S21STR=Kk_2008_2_18 [in Ukrainian].

2. Metlitskaya L.L., & Kostikova E.A. (1995). Restoration of graphic works: Methodical recommendations, 183 p. Moscow: VHNRC them. I.E. Grabar. [in Russian].

3. Problems of acidity of printed publications and ways to increase their durability: website. Retrieved from: <http://pvs.uad.lviv.ua/en/articles/problemey-kyslotnosti-drukovanykh-vydan-ta-shliakhy-pidvyshchennia-yikh-dovhovichnosti/> [in Ukrainian].

4. Farmakovskiy M. V. (2000). Watercolor: technique, restoration and conservation, 296 p. Moscow: V. Shevchuk. [in Russian].

5. Barrow V. J. (1976). Manuscripts and documents: about their destruction and restoration. Second edition. Fraser G. Poole. [in English].

6. Deterioration and retention of paper: some important facts: website. URL: <https://www.loc.gov/preservation/care/deterioratebrochure.htm> (accessed: 12/12/2020). [in English].

7. Hori S.V. (2010). Materials for conservation. Second edition: Organic Consolidators, Adhesives and Coatings. (P.504). New York: Butterworth-Heinemann. [in English].

8. John Mills. (2000). Organic chemistry for museum objects. New York: Butterworth-Heinemann. Second edition. [in English].

9. Margaret Ellis. (2016). Care for prints and drawings. New York, Rowman & Littlefield. Second edition. [in English].

*Стаття надійшла до редакції 24.03.2021
Отримано після доопрацювання 13.04.2021
Прийнято до друку 19.04.2021*