

EVALUAREA CARBOXIMETIL CELULOZEI (CMC) ÎN RESTAURAREA MATERIALELOR PAPETARE

Maria GEBA, Doina Veronica MANEA,
Ana Maria VLAD, Sorin CIOVICĂ

Carboximetilceluloza reprezintă un derivat celulozic cu utilizări multiple: sunt cunoscute și valorificate proprietățile soluțiilor apoase de CMC de a modifica sensibil caracteristicile reologice ale unor sisteme complexe (soluții sau dispersii), la care participă în special vâscozitatea și dependența de timp a acesteia.

Soluțiile de CMC au o comportare tixotropică (scăderea vâscozității în timp cu viteza de forfecare). Fluidele tixotrope pot avea, în afara componentei vâscoase, o componentă elastică și una plastică. Solicitate la forfecare în condiții izoterme ele manifestă o scădere reversibilă, dependentă de timp, a modulului de elasticitate, a pragului de curgere și a vâscozității.

Principalele variabile ce se iau în considerare pentru caracterizarea comportării tixotrope sunt: tensiunea de forfecare, viteza cu care se aplică tensiunea, deformația, viteza de forfecare, accelerația forfecării, timpul și temperatura.

CMC reprezintă un derivat foarte utilizat pentru înclieirea hârtiilor supuse tratamentului de

conservare-restaurare. În operațiile de restaurare se utilizează CMC ca material de înclieiere sub formă de soluții de concentrații 1-2%.

Cercetările de specialitate au stabilit o bună compatibilitate a hârtiei suport CMC; se solicită derivatului celulozic o bună transparentă (să nu afecteze culoarea hârtiei), formarea unei pelicule elastice, o bună stabilitate în timp.

Lucrarea de față își propune să inițieze un studiu privind comportarea CMC în procesul de îmbătrânire artificială, precum și influența acestei comportări asupra caracteristicilor hârtiei. În consecință, s-au luat în considerare câteva sortimente de CMC utilizate în tratamentele de conservare-restaurare a hârtiei.

Principalele caracteristici ale acestora sunt prezentate în tabelul 1.

Conținutul de substanță activă s-a determinat gravimetric, gradul de substituție, de asemenea - gravimetric, ca medie rezultată din determinările prin metoda sulfat și metoda azotat de uraniu, iar vâscozitatea - cu vâscozimetrul Höppler, la soluții de concentrație 2%, respectiv 1% - pentru CMC - Germania.

Caracterizarea reologică (comportarea la curgere) a soluțiilor de CMC

În scopul stabilirii proprietăților la curgere s-a utilizat vâscozimetrul cu cilindri coaxiali Rheotest 2. Determinările s-au efectuat la temperatura de 19°C pentru concentrații de 1%, la intervale de timp de 24, 48, 100 ore de la solubilizare.

Se constată caracterul accentuat pseudoplastic - lichide cu elemente de curgere asimetrice, deci cu catene liniare și ramificate. Valorile indicelui de curgere cresc ușor cu durata de staționare a soluțiilor - fig.2 - care reprezintă corelația viteză de forfecare-tensiune de forfecare pentru soluțiile de CMC după 48 de ore de la solubilizare.

Al doilea domeniu de comportare reologică este observat la viteza de forfecare aproximativ constantă. Valorile indicelui de curgere n_2 sunt mai reduse decât cele pentru primul domeniu de comportare reologică, indicând accentuarea efectului de orientare a elementelor de curgere sub acțiunea tensiunii de forfecare.

Comportarea CMC la îmbătrânire termică

Din soluția de CMC s-au realizat pelicule, uscarea efectuându-se la circa 25°C, care au fost supuse îmbătrânirii termice la 105°C, la durate diferite. Rezultatele sunt menționate în tabelul 2.

Se constată o reducere a gradului de substituție după 36 ore de tratament termic - fig.1.

Rezultatele evidențiază existența unei perioade de inducție a scăderii gradului de substituție, urmată de scăderea acestuia. Se constată scăderea vâscozității în comparație cu proba martor, precum și posibilitatea desfășurării unor procese de reticulare, probabil efecte ale unui mecanism radicalic de oxidare a macromoleculelor de celuloză.

Comportarea CMC în sistemul hârtie-adeziv

Pentru a studia comportarea la îmbătrânire a sistemului hârtie suport - adeziv am folosit următoarele sortimente de hârtie:

I. Hârtie ziar cu pastă mecanică, 55g/cm², colorată

II. Hârtie velină supra-satinată

III. Hârtie pentru documente, 55g/cm²

IV. Hârtie pentru conservare - restaurare din bumbac

V. Hârtie pentru conservare - restaurare din celuloză și vâscoză

Toate sortimentele provin din fabricația industrială curentă (I, II, III) sau experimentală (IV, V). Au fost efectuate patru serii de experimentări:

1. Îmbătrânirea termică a hârtiilor nemodificate (proba martor)

2. Îmbătrânirea termică a hârtiilor tratate la suprafața cu CMC

3. Îmbătrânirea termică a hârtiilor supuse în prealabil unui tratament de conservare, care constă în eliminarea acidității prin

spălare și neutralizare cu soluție de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 0,15%

4. Îmbătrânirea termică a hârtiilor supuse tratamentului de conservare și înclieiere cu CMC.

S-au determinat gradul de alb, rezistența la rupere și alungirea la rupere pentru o singură direcție (pe lățimea sitei). Rezultatele obținute sunt indicate în tabelul 3 (care prezintă variația gradului de alb și a caracteristicilor de rezistență exprimate prin modificări procentuale față de proba neîmbătrânită).

Se remarcă modificarea gradului de alb în urma procesului de îmbătrânire termică. Tratamentul de conservare modifică, de asemenea, această caracteristică. Pentru majoritatea probelor s-a constatat o reducere a gradului de alb. Hârtiile obținute din fibre naturale (IV) sau chimice (V) prezintă o stabilitate mai mare a gradului de alb în urma îmbătrânirii termice. Nu se poate constata o influență specifică a CMC asupra gradului de alb.

Rezistența la rupere manifestă o reducere pentru majoritatea probelor, fiind dependentă de durata procesului de îmbătrânire și de natura materialului fibros. Celulozele albite (foioase sau rășinoase) manifestă o rezistență mai redusă la îmbătrânire decât celulozele albite din fibre naturale (IV). Se remarcă o îmbunătățire a rezistenței la rupere în urma

tratamentului de conservare. CMC, ca adeziv, îmbunătățește rezistența la rupere, remarcându-se însă un efect specific asupra vitezei de degradare.

Referitor la variația alungirii la rupere prin îmbătrânire termică, cercetările preliminare pot confirma doar scăderea alungirii cu durata tratamentului de îmbătrânire. Hârtiile din fibre naturale (IV) sunt mai stabile din acest punct de vedere. Nu se poate constata o comportare diferită în prezența CMC.

Concluzii

În urma abordării problematicii comportării CMC ca adeziv în tratamentul de conservare-restaurare a materialelor papetare se observă:

- soluțiile de CMC au un caracter pseudoplastic evident. Se manifestă două domenii de comportare reologică;

- este evidențiată o ușoară dependență de timp (tixotropie) a soluțiilor;

- îmbătrânirea termică a peliculelor de CMC evidențiază transformări ale gradului de substituție și reducerea gradului de polimerizare.

Mecanismul degradării termice este probabil radicalic, cu manifestarea unor reacții de reticulare.

CMC ca adeziv influențează ne semnificativ viteza degradării termice a îmbătrânirii artificiale a hârtiei.

Tabelul 1
Caracteristici ale CMC utilizate în tehnologia
de conservare-restaurare a hârtiilor

Proba	PROVENIENȚA	CARACTERISTICI		
		Substanță activă	Grad de substituție	$\eta_{2\%}$ (CP) (vâscozitate)
1.	AUSTRIA	99,5	0,67	14.000
2.	FRANȚA	99,5	0,72	9.200
3.	BRĂILA	99,27	0,81	5.600
4.	GERMANIA	99,7	0,80	*) 2.200 ($\eta_{1\%}$)

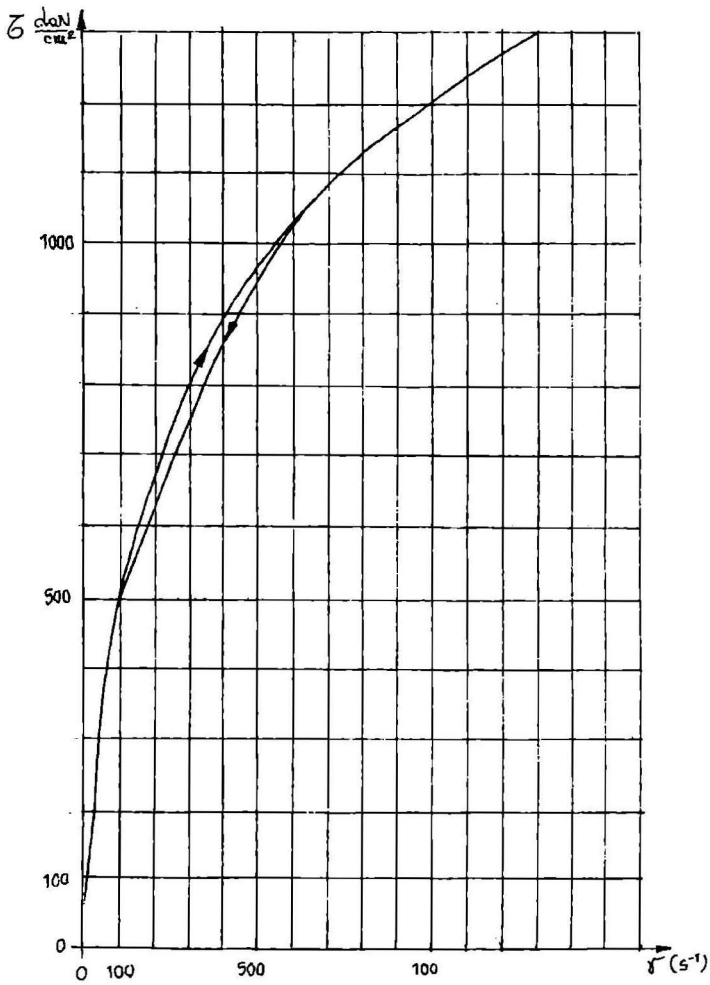
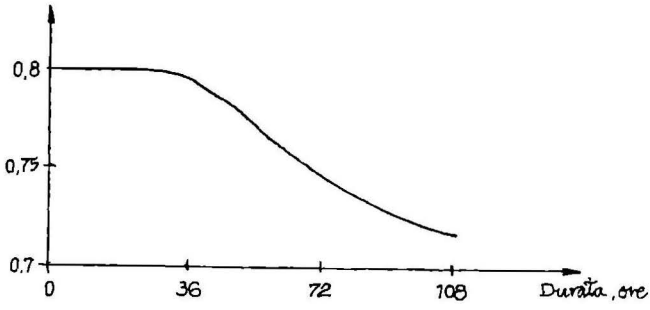
*) La concentrații de 2% se formează gel.

Tabelul 2

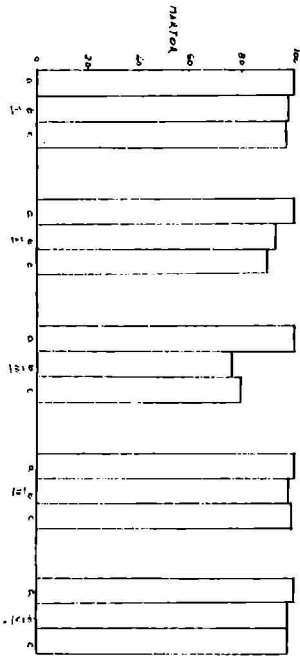
Durata tratamentului termic	Grad de substituție	Vâscozitate sol 1% (CP)	Observații
Martor	0,80	2.200	-
36 ore	0,797	1000	-
72 ore	0,750	1020	Solubilizarea peliculei după 24 ore de umflare. prezintă geluri.
108 ore	0,720	-	Dizolvare rapidă a peliculelor fără gelificare

Tabelul 3

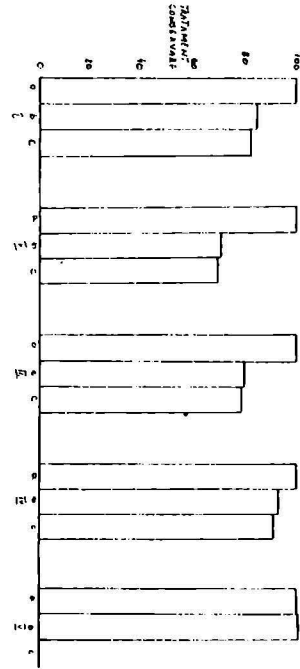
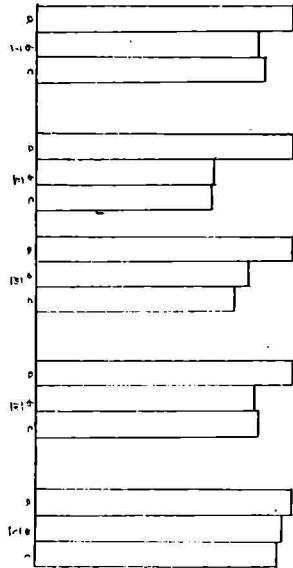
Proba	Durata tratamentului termic	Martor			Martor + CMC			Tratament conservare			Tratament conservare + CMC		
		GA	Rr	Al	GA	Rr	Al	GA	Rr	Al	GA	Rr	Al
I	0.ore	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	36.ore	2,7	5,8	7,1	12,6	15,9	34,4	14,8	9,9	24,4	12,9	22,4	1,7
	72.ore	3,2	6,5	19,5	11,2	9,4	21,7	16,4	7,3	26,4	17,6	24,6	34,5
II	0.ore	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	36.ore	7,6	2,3	16,6	30,1	6,6	16,8	23,5	9,8	39,04	27,6	+1,2	22,9
	72.ore	11,6	20,9	38,8	31,9	23,6	40,7	29,2	4,4	29,5	28,6	+1,3	36,6
III	0.ore	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	36.ore	23,9	8	4,7	20,8	+2,07	+1,07	20,5	2,9	13,19	23,4	6,6	18,03
	72.ore	21,03	12,9	20,3	21,4	+1,96	22,5	20,5	3,8	19,1	23,8	7,9	24,6
IV	0.ore	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	36.ore	1,7	3,1	+1,1	13,5	0	+1,05	7,2	+1,2	34,3	11,8	+1,17	2,1
	72.ore	0,9	1,01	+1,09	12,8	2,8	5,7	8,8	+1,22	36,9	11,9	+1,15	1,9
V	0.ore	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	36.ore	2,4	6,3	17,06	3,6	29,8	+1,64	+1,01	+1,3	12,3	6,6	29,2	14,1
	72.ore	2,4	30	24,03	5,1	-	-	-	-	-	-	14,3	+1,08



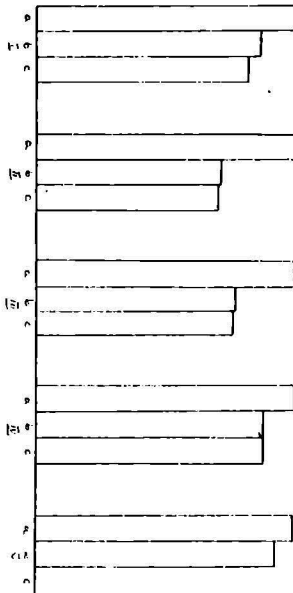
VARIANȚA GRADULUI DE ALB



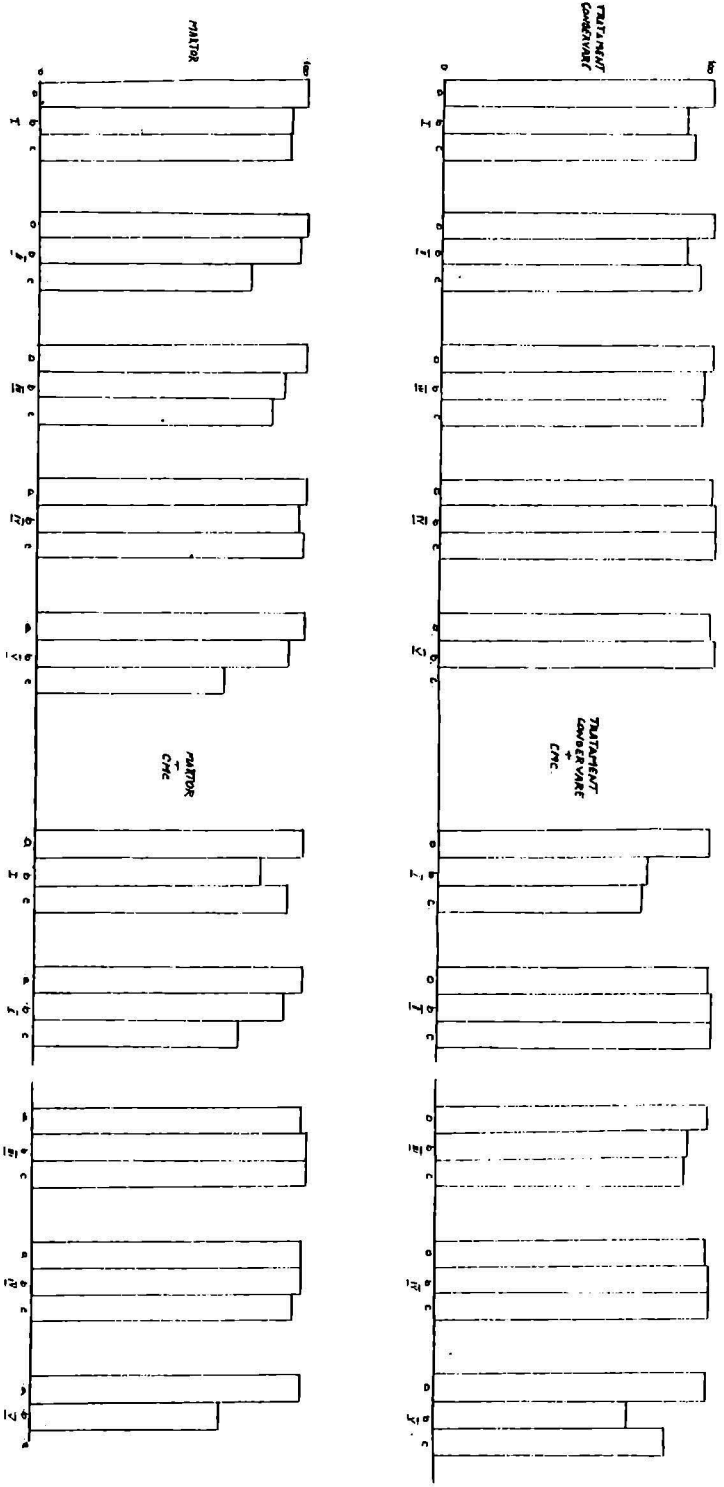
MATERIE
CNC



TRATAMENT
CONSERVAT
CNC



VARIAȚIA REZISTENȚEI LA RUPERE



BIBLIOGRAFIE

1. C. D. Nenițescu. *Chimie organică*. vol. II. E.D.P. București. 1974
2. C. V. Horie. *Materials for Conservation*, Butterworths & Co (Publishers), Ltd., 1990
3. Richard W. Hemingway, Antony H. Conner, Susan J. Branham, *Adhesives from renewable resources*, ACS Symposium, Series no. 385. Washington, 1989
4. L. Masschelein-Kleiner. *Liants, vernis et adhésifs anciens*, Bruxelles. 1983
5. N. S. David, I. Hon. Nobuo Schiraischi. *Wood and cellulosic chemistry*, U.S.A., 1990
6. Gh. Rozmarin. *Fundamentări macromoleculare ale chimiei lemnului*. Ed. Tehnică, București. 1984
7. ***. *Adhésifs et Consolidants*, X-ème Congres International Paris, 2-7 septembrie 1984
8. *Polymers in conservation*, Edited by N.S. Allen, M. Edge, C.V. HORIE. The Royal Society of Chemistry. 1992
9. *Celuloză și hârtie*, nr.1/1997
10. *Probleme de patologie a cărții*, vol. 1-31. Biblioteca Națională a României. Laboratorul de patologie și restaurare a cărții

ABSTRACT

The work realises a study concerned with the behaviour of CMC, a cellulosic derivative often used in paper's restoration-conservation (such as the process of artificial aging), as well as with its behaviour's influence on paper's features.

We studied some types of CMC used in paper's restoration - conservation treatments.

In order to study the behaviour of the system paper-adhesive, we used 5 types of paper derived from current industrial or experimental fabrication, which were used in a few experiments:

- the thermal aging of paper that have suffered no changes;
- the thermal aging of papers used in restoration-conservation treatment-cleaning, neutralization;

- the thermal aging of papers treated with CMC on their surface;
- the thermal aging of papers restored and sized with CMC.

We determined the degree of whitening and the tensile strength.

Consequently, after studying CMC's behaviour as an adhesive in papers restoration-conservation treatment, we can conclude that:

- CMC's solutions have a pseudoplastic character - there are two fields of rheological behaviour;
 - a solution's dependence on time can be noted;
 - the thermal aging of CMC's films emphasizes the transformations of the degree of substitution and the lowering of the degree of polymerization;
- CMC, as an adhesive, has no influence on the speed of the thermal degradation of paper's artificial aging.