





TSÜKLODODEKAAN JA SELLE KASUTAMINE PABERI KONSERVEERIMISES

Paberi konserveerimine koosneb mitmest üksteisele järgnevast märgtööstusest. Vee kahjustava toime vähendamiseks pabermaterjalide ja sellel asuvate veetundlike kihtide (värvid, tindid, templid) suhtes on otstarbekas kasutada lisameetmeid.

Veetundlike ja sideaine kaotanud värvide kinnitamiseks on läbi aegade kasutatud erinevaid fiksiitive: traditsioonilisi materjale nagu mesilasvaha, želatiin, gummiaraabik, kaseiin, kala-, nahaliim jt ning sünteetilisi kemikaale. Viimastest on pabermaterjali puhul kasutatud modifitseeritud tselluloosi (MC, Klucel E,G), lahustuvat nailonit (Calaton CA/CB), polüvinüülalkoholi (PVOH), nitrotsellulooslakke, fluoroplastide (C-42, Φ-26, H-6) lahuseid, akrülaate (PBMK, Paraloid) jms.

Ikka on otsitud ideaalset fiksiitvi, mis üheaegselt oleks madala sulamistemperatuuriga vees mittelahustuv ning pööratav kilemoodustaja. Lahustuv peaks ta olema orgaanilistes lahustites, samuti vähe- või mittetoksiline. Nendele omadustele vastavad vahataolised alitsüklilised süsivesinikud, mille sulamistäpp jääb 35—65 °C juurde. Sellistele materjalidele on omane sublimeerumine töödeldud materjalist juba toatemperatuuril – omadus, mis elimineerib vajaduse järeltööstusteks, kus eesmärgiks oleks fiksiitvi eraldamine materjalist.

Uuringute põhjal on toodud välja kolm sarnast, eelnimetatud tingimustele vastavat ühendit, mis erinevad üksteisest sulamistemperatuuri ja sublimeerumiskiiruse poolest. Need on kamfeen ($C_{10}H_{16}$, sulamistemperatuur 45—460 °C), mentool ($C_{10}H_{19}OH$, 31—350 °C) ja tsükloodekaan (58—610 °C). Süsivesinikke, nn lenduvaid sideaineid, kasutatakse sulas olekus või küllastunud lahustena mittepolaarsetes lahustites – aromaatsetes ja halogeenitud süsivesinikes või petrooleetrites.

TSÜKLODODEKAAN, $C_{12}H_{24}$, on mittepolaarne alitsükliline alkaan. Ta on valge, vaha tekstuuriga, toatemperatuuril tahke ja kristalliline, väga stabiilne ja keemiliselt mitteaktiivne aine, ei ole toksiline.

Tsüklododekaan on lenduv, õhuga kokkupuutel eraldub kemikaal süsteemist sublimeerumise¹ teel.

OMADUSED

Sulamistemperatuur (<i>melting point</i>)	58—61 °C
Keemistemperatuur (<i>boiling point</i>)	243 °C
Leekpunkt ² (<i>flash point</i>)	98 °C
Süttimistemperatuur ³ (<i>ignition temp</i>)	265 °C
Aururõhk (<i>vapor pressure</i>)	(20 °C) umbes 0,1 hPa

Tsüklododekaan lahustub kergesti mittepolaarsetes ja aromaateses, madala keemistemperatuuriga (umbes 60—90 °C) lahustites: näiteks isooktaanis, raskbensiin, toluenis, ksüleenis; alitsüklilistes süsivesinikes nagu tsükloheksaan ja lühikese ahelaga süsivesinikes (petrooleeter 30—40 °C)⁴.

¹ Sublimeerumine – üleminek gaasifaasi otse tahkest olekust, jättes moodustumata vedeliku faasi.

² Leekpunkt on minimaalne temperatuur, mille puhul kuumutatud vedeliku pinnalt eralduv aur moodustab leegiga kokku puutudes hetkeks süttiva keskkonna.

³ Süttimistemperatuur on madalaim temperatuur, mille puhul kuumutatava vedeliku pinnal eralduv aur leegiga kokku puutudes süttib ja jääb põlema (metanool 13 °C, butanool 41 °C, glütserool 203 °C). Kui vedelik keemistemperatuurini kuumutatuna ei sütti, ei loeta teda põlevaks.

⁴ Petrooleeter 30—40 on madala keemistemperatuuriga bensiini fraktsioon, mis koosneb peamiselt süsivesinikest pentaan ja heksaan.

Polaarsetes lahustites, sh alkoholides (isopropanool, glükool) lahustub ta halvasti, samuti vähepolaarsetes kloreeritud süsivesinikes (diklorometaanis) ja mittepolaarsetes estrites (etüülatsetaadis); mittepolaarsetes ketoonides (atsetoonis) lahustub raskelt, vees praktiliselt ei lahustu (0,01 g/l) ja on väga tugevalt hüdrofoobne.

PETROOLEETER 30—40 on sobilikem lahusti eelkõige hea lenduvuse ja heade lahusti omaduste, aga ka mittetoksilisuse tõttu. Seda kasutatakse juhtudel, kui kemikaali ei ole vaja liiga sügavale struktuuri viia. Muudel puhkudel tuleks kasutada suuremat hulka lahust või objekti pinda eelnevalt niisutada. Viimaseks otstarbeks sobib kõrgema keemistemperatuuriga süsivesiniku, BENSIIN 100—140 lahus.

KASUTAMINE

Saksamaal on tsüklododekaani kasutatud (alates 1995. aastast) nõrkade ja rabe-date materjalide, sh tekstiilide, värvikihtide, murenend kivimite jms ajutise fik-satiivina. Teda on kasutatud arheoloogilistel kaevamistel kergelt hallitavate ma-terjalide isoleerimiseks niiskusest, keskaegsete klaasimaalide värvide fikseerimisel ning seinamaalingute kinnitamisel. Kemikaali on kasutatud ajutise toetusmater-jalina objektide, sh maalide transpordil ja käsitsemisel.

Hüdrofoobne (vetthülgav) tsüklododekaani kiht moodustab materjali pinnale barjääri ja kaitseb objekte nende töötlemisel veega ja vesilahustega, aga ka polaar-sete lahustitega.

Tsüklododekaani võib objekti pinnale kanda sulas olekus või lahusena. Esimesel juhul kasutatakse abivahendina pintslit, kuumaspaatlit või liimipüstolit; lahus kantakse pinnale pintsli, pulverisaatori, pipeti või süstlaga.

PROTSESSID, MIS TSÜKLODODEKAANIGA TÖÖTADES TOIMUVAD

LAHUSTI LENDUMINE

Kui lahusti on täielikult aurustunud, moodustub objekti pinnale tsüklododekaani kiht, mis tagab pinna hüdrofoobsuse ja tugevuse. Aeg, millal lahusti on täielikult aurustunud, sõltub paljudest faktoritest: lahusti tüübist, substraadi omadustest, keskkonna temperatuurist jne, näiteks petrooleeter võib süsteemist aurustuda umbes ühe tunni möödudes.

Peale solvendi aurustumist objekti pinnale tekkivate kristallide suurus ja kuju sõltub lahusti iseloomust. Aeglasemalt aurustuvate lahustite korral moodustuvad pinnale pikemad nõeljad kristallid, mis moodustavad hõreda avatud võrgustiku. Tihedama kihi moodustumiseks on vaja lahust korduvalt õhukese kihina peale kanda, lastes eelneval kihil kuivada/lahustil auruda.

KRISTALISEERUMINE

Tahke kiht moodustub allpool tsüklododekaani sulamistemperatuuri ja lahusti aurumise järel. Materjali pinnale ja struktuuri moodustuvad kristallid, mis objekti ei deformeeri. Kristallide moodustumine sõltub lahusti ja substraadi omadustest (lenduvus, imendumine, poorsus jms):

- mida kauem on tsüklododekaan "sula", seda paremini formeeruvad kristallid objekti struktuuri, samas aga tekivad pinnale suuremõõtmelised kristallid;
- tsüklododekaani ja petrooleetri 30:40 lahuse pealekandmisel moodustub õhuke kattekiht – tihedad ja väikesed kristallid, mis ei tungi väga sügavale materjali struktuuri.

SUBLIMATSIOON

Tsüklododekaan sublimeerub suhteliselt aeglaselt. Sublimeerumisaeg sõltub kemikaali aururõhust ja ümbritseva keskkonna temperatuurist. Relatiivne õhuniiskus ja kohalik ventilatsioon on siinjuures teisejärgulised. Uurimisjärgus on veel sublimatsioonikiiruse ja lahuse objekti struktuuri imendumise vaheline seos.

Pinna katmisel alumiiniumfooliumi või tiheda plastikmaterjaliga sublimatsiooni peaaegu ei toimu, samal otstarbel tavalise pakkepaberi kasutamine sublimeerumist aga ei aeglusta.

Sublimeerumisjäakide (sademe) tekke vältimiseks tuleb kasutada vaid kõrge puhustusastmega kemikaale. Mida pikem on sublimeerumiseks vajaminev aeg, seda suurem on oht pinna tolmumiseks jms.

Mida kergemini paber lahustit imab, seda kiirem on ka lahusti aurustumine ja tsüklododekaani sublimeerumine. Tsüklododekaan sublimeerub kiiremini küllastunud lahusest kui sulast kemikaali massist.

Sublimeerumine toimub kahes faasis: 1) sublimeerumine pinnakihist ja 2) paberi struktuurist.

Erinevad paberisordid imavad kemikaali erinevalt: kirjutusmasinapaber imab tsüklododekaani eelimmutuse (lahus 1) korral hästi; valge koopiapaber imab väga halvasti (vajab töötlust paberi mõlemalt poolelt); puittselluloospaber imab hästi ja ei vaja eelnevat immutamist, kuid samas pikeneb ka sublimeerumisaeg. Kaltsupaber ei vaja samuti eeltöötlust, ta imab kemikaali hästi, kuid arvestama peab pikema sublimeerumisajaga.

Sublimeerumisaeg sõltub pealekandmise tehnikast ja imendumise sügavusest, jäädes vahemikku 12—48 tundi. Vahana pealekantult toimub protsess 8—10 päeva, aeg sõltub kihi paksusest ja sellest, kas töötlemine on toimunud mõlemapoolselt. Vajadusel on paks valge vahakiht eemaldatav (ettevaatlikult!) ka mehhaaniliselt.

VEETUNDLIKE VÄRVIDE FIKSEERIMINE MÄRGTOOTLUSEL

LAHUSE KASUTAMINE

Lahus 1: 10 g tsüklododekaani lahustatakse 8,0 g petroolbensiiniga 100—140.

Lahus 2: 10 g tsüklododekaani lahustatakse 6,5 g petrooleetris 30—40.

Lahus valmistatakse toatemperatuuril (~ 23 °C) ja lahustamisel kasutatakse magnetsegajat (segamise aeg umbes tund).

! Eelnevalt tuleb testida, et värvained nendes lahustites ei lahustuks.

Tsüklododekaani küllastunud lahuse kontsentratsioon (viskoossus) on varieeruv ja sõltub lahustist, kuid on väga voolav ja seda on lihtne pintsliga pinnale kanda. Kemikaali pihustamine või süstimine võivad kiiresti aurustuvate lahustite korral põhjustada pihusti ummistumist. Kui soovitakse, et fiksaatiiv tungiks sügavamale paberisse, on soovitatav töötada lahusega 1. Fiksaatiiv kantakse kinnitatavale pinnale pintsliga (2–3 korda) ja sama tehakse ka objekti tagaküljel. Valged kristallid tekivad pinnale umbes kolme minuti möödudes. Kristallide teke näitab, et lahusti aurumisel on tekkinud hüdrofoobne kaitsekiht ja võib alustada märgtootlusega. Paberi pinnal on töödeldud piirkonna ümber tume lahusti joon (mis hiljem aurustub ega sega märgtootlust) ja vesi jääb tsüklododekaaniga töödeldud pinnale tilkadena püsima.

Töötamise kestvuse määrab paberi kvaliteet: vee imbumise vältimiseks paberisse vajab kõrge imavusega materjal tugevamat kinnitust, sest võrreldes tugevalt liimistatud paberiga on ta lühemat aega hüdrofoobne. Seetõttu tuleks märgtootlused teostada võimalikult koheselt peale fikseerimist.

Väga tundlike värvide korral kasutatakse pesemisel vaakumlauda, kus objekti töödeldakse tavaliselt vee ja etanooli seguga. Töötlemise aeg on küll lühem kui vannis, kuid ikkagi võib esineda kerget värvide läbijooksu. Väga tundlike värvi-

de kinnitamisel on otstarbekam kasutada kemikaali sulamassi ja töötlust objekti mõlemal poolel.

Vannis töötamise kestus on umbes 20—30 minutit veetemperatuuril 35—40 °C. Vahane mass tuleb objektile kanda kuumapüstoliga kahepoolsest. Tsüklododekaan peab moodustama paberikiududele tiheda kihi.

Väga mustade objektide korral võivad paberisse tekkida veevoolujooned, mis ka peale lahusti aurumist ja sublimeerumist alles jäävad. Märgtootlusel tekivad hüdrofoobsete ja hüdrofiilsete piirkondade vahel pinged, mis võivad põhjustada objektide deformeerumist – kortsumist (võltimeist, kurdumist) ja voolujoonte teket.

TAHKUNUD (SULANUD) VAHA KASUTAMINE

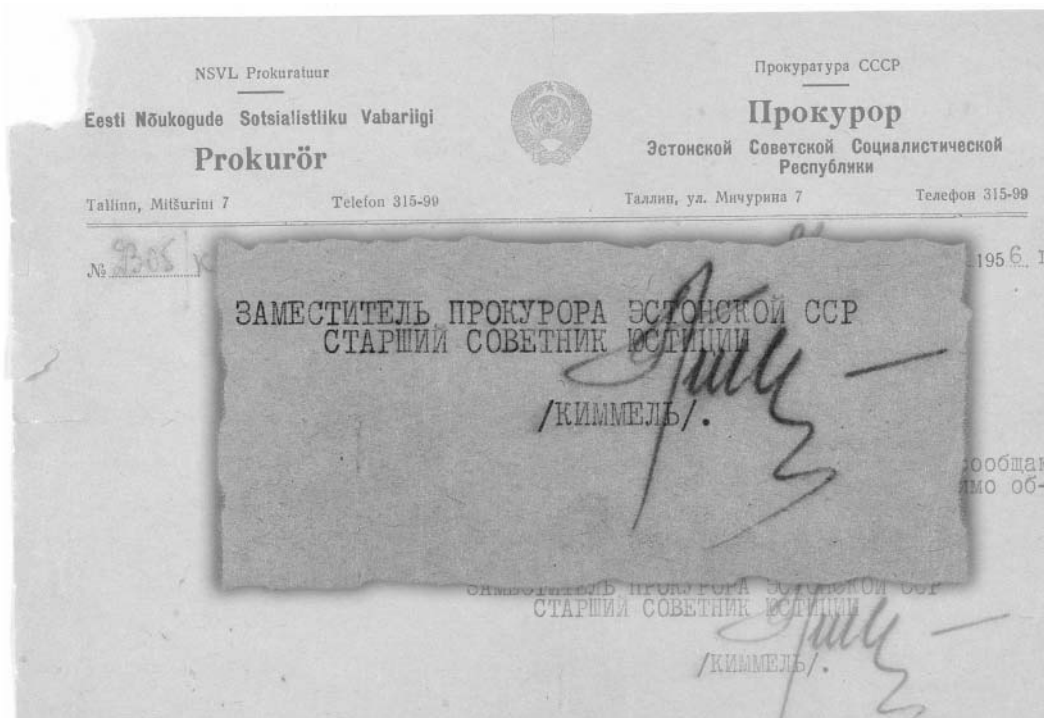
Vesivannil 60 °C juures sulatatud tsüklododekaani kristallid moodustavad läbi- paistva vedeliku. Sula kemikaali tuleb peale kanda võimalikult objekti lähedal, sest ta hangub temperatuuri langedes väga kiiresti.

Tsüklododekaani võib kanda ka eelsoojendatud objekti pinnale (IP-lamp, 40 °C).

Vaha pealekandmisel tuleb pintsli iga kord lahustiga puhastada, sest tahkunud vaha segab ühtlase kihi moodustumist. Eelnevalt võib pinna kinnitada tsüklododekaani lahusega ja seejärel vahaga, mis garanteerib, et paberis ei teki “tühikuid”. Vahast pinda võib seejärel kergelt soojendada, et tsüklododekaan paremini struktuuri imenduks.

PROBLEEMID TAUSTAMISEL

Paberi taustamisel kliistriga võib veetundlike materjalide voolamine põhjustada oreoolide teket. Selle vältimiseks on peened käsitsi koloreeritud värvijooned jms võimalik katta õhukese vahakihi (kuumapüstol). Taustamise tugevus, kontakt originaali ja jaapanipaberi vahel, seeläbi ei kannata. Kuid suuremad pinnad, mis on kaetud tsüklododekaaniga, ei taga kliistriga taustamisel stabiilset sidet.



Tõlkinud ja koostanud Heige Peets

Kasutatud kirjandus

Gudrun Hiby, „Das flüchtige Bindemittel Cyclododecan“, Restauro 2/97, lk 96—103.

Cornelia Bindow, „Cyclododecan in der Papierrestaurierung“, Restauro 5/99.

Irene Brückle..., „Cyclododecane: technical note on some uses in paper and objects conservation“, JAIC online, 1999, vol 38, nr 2 article 4.

Renee Stein and Jocelyn Kimmel, Sherman Fairchild Center for Objects Conservation, The Cloisters, „The use of Cyclododecane as a temporary Consolidant“, Kremer-pigmente infolehekülj.

KONSERVAATORITE TÄHELEPANEKUD

Tartu Riigiarhiivi konservatorite ja keemikute katsetustest järeldub, et probleemid võivad tekkida tsüklododekaani kasutamisel õhukesel paberil olevate tintide ja templite kinnitamisel. Tekst võib imbuda teisele poole hoolimata sellest, et lehe tagumine pool on ka kaetud fiksatiiviga. Vaha peale kandmisel tekivad objekti märgtöötlusel fiksatiivi kihis praod, sest paberi struktuur muutub (paisumine). Fiksatiivi pragude vahel võib esineda pigmendi migratsiooni. On proovitud tsüklododekaani kanda pinnale mitme kihtina, aga praod tekivad ikka ja tulemus on sama. Paksemate paberite puhul nagu näiteks kaltsupaberist kaardid pole probleeme esinenud. Seega probleemid tekivad eelkõige õhukesel paberil olevate vee suhtes väga tundlike pigmentide (näit. aniliintindid) kinnitamisel (koostanud Jaan Lehtaru).

Ennistuskoda „Kanut“ konserveeris sügisel 2004 suure kogu Saaremaa Muuseumile kuuluvaid dokumente. Ajavahemikus 1939 – 1955 kasutusel olnud paberid: ankeedid, avaldused, tõendid, teatised ja nimekirjad on oma olemuselt äärmiselt komplitseeritud – eri sorti paberitel oli kasutatud erinevaid tinte ja pliitaseid, trükikirjale lisaks oli palju masinakirja ning pitsatijäljendeid. Paberi pH väärtus oli 4,8 – 4,2 vahel, mis eeldas paberi neutraliseerivat pesemist ja puhverdamist. Märgtöötlust vajavatel lehtedel testiti kõiki värve, tinte, pliitaseid ja templijäljendeid. Veetundlikud osad kinnitati tsüklododekaani lahusega pintsliga 2-3 korda. Kuna dokumendi paber oli suhteliselt õhuke ja pehme, imendus lahus pinda väga hästi. Kristalliseerunud kihi tekkimise järel töödeldi lehti veevannis ja märgtöötlus õnnestus – templid ja tindid ei voolanud. Ainult üks õhukesest paberist dokument, *Teatis aastast 1956*, millel oli kolmes kohas väga paksu tindiga käsikirja, muutus märgtöötluse käigus. Tint ei „läinud laiali“ ega imunud paberikiududesse vaid osa tindist lahustus pesuvette ja langes nõrga oreoolina paberile. Oreool õnnestus vee - etanooli lahusega paberist eemaldada. Ilmselt oleks pidanud tindikirja enne kinnitamist pisut „nõrgendada“ st niiskete kompressidega tindid hulka vähendada (koostanud Vilja Sillamaa).

Ennistuskoda Kanut / Conservation Centre Kanut
Pikk 2/ Rataskaevu 1/ Voorimehe 9, 10123 Tallinn, Estonia
Tel: + 372 6446 915 Fax: + 372 6313 935 kanutkoda@kanut.ee
www.kanut.ee

Kujundus: Maite-M. Kotta
Trükikoda: Spin Press
Trükitud taaskasutatud paberile Cyclus offset 200g