



Wybrane metody instrumentalne przydatne w ocenie stanu zachowania oraz ochronie tekstylnych obiektów zabytkowych

Waldemar Machnowski*

Jan Perkowski**

Henryk Wrzosek*

* *Katedra Fizyki Włókna i Metrologii Włókienniczej*
Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów

Politechnika Łódzka

90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116

e-mail: waldemar.machnowski@p.lodz.pl

e-mail: henryk.wrzosek@p.lodz.pl

***Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej*

Politechnika Łódzka

93-570 Łódź, ul. Wróblewskiego 15

e-mail: japerepi@mitr.p.lodz.pl

1. Wstęp

Zabytki są ważnymi, autentycznymi świadectwami dawnych czasów, dokumentującymi historię, obyczaje i kulturę materialną minionych pokoleń. Nietrwałość materii powoduje, że wszystkie zabytki, w całej mnogości typów obiektów i różnaitości materiałów użytych do ich wykonania, ulegają nieuchronnemu niszczeniu. Nie ma niestety możliwości wstrzymania procesów stopniowej destrukcji, czasami bardzo powolnej, nawet niezauważalnej z perspektywy jednego pokolenia. Podejmowane starania muzealników i konserwatorów o jak najlepszy stan zachowania różnych obiektów historycznych, dzieł sztuki, eksponatów etnograficznych mogą jedynie spowolnić procesy ich nieuchronnego niszczenia. Ta świadomość towarzysząca osobom, których zawodową powinnością jest ochrona zabytków, nie wpływa jednak na brak motywacji;... przeciwnie stanowi inspirację do ciągłych poszukiwań właściwych, bezpiecznych sposobów magazynowania i ekspozycji muzealnej oraz metod konserwacji obiektów zabytkowych.

Ważną grupę obiektów muzealnych, często o dużej wartości historycznej, stanowią wyroby włókiennicze wykonane różnymi technikami, z włókien naturalnych o różnym charakterze chemicznym (celulozowych i białkowych), a w przypadku nowszych obiektów również z włókien chemicznych, np. z włókien wiskozowych, których produkcję podjęto w końcu XIX w., a ze względu na pewne podobieństwo do jedwabiu nazwano je sztucznym jedwabiem (ang. *artifisial silk*). Tekstylia zabytkowe to m.in. elementy wystroju wnętrz – pokrycia mebli, dywany, pokrycia ścian, gobeliny, a także ubiory, chorągwie, szaty liturgiczne. Osobną grupę tekstylnych obiektów zabytkowych stanowią tkaniny pochodzące z wykopalisk archeologicznych. Najczęściej charakteryzują się one złym stanem zachowania, a powstrzymanie ich dalszej destrukcji wymaga podjęcia trudnych zabiegów konserwatorskich poprzedzonych skuteczną dezynfekcją.

Skład chemiczny oraz budowa morfologiczna włókien naturalnych stanowią o stosunkowo niewielkiej ich odporności na działanie czynników środowiskowych, m.in. wysokiej i zmieniającej się wilgotności powietrza, grzybów, bakterii, światła. Wrażliwość tych włókien na wymienione czynniki powoduje, iż wiele tekstyliów zabytkowych przechowywanych w magazynach muzealnych i zbiorach sakralnych wykazuje znaczny stopień zniszczenia, który nie tylko uniemożliwia ich ekspozycję, ale może nawet, w krótkim czasie, grozić całkowitą destrukcją.

We wszystkich kościołach i klasztorach, gdzie sprawowane są Msze św. znajdują się komplety szat liturgicznych i bielizny ołtarzowej. Duże i wartościowe zbiory tych paramentów i szat, gromadzone przez całe wieki, istnieją głównie w starych kościołach. Szczególnie bogate kolekcje szat liturgicznych, z licznymi przykładami bardzo kosztownych tkanin, haftów, koronek z różnych epok przechowywane są w kościołach diecezjalnych i klasztornych w Krakowie. Ale również na terenie Archidiecezji Łódzkiej znajdują się kościoły, które na przestrzeni wieków szczęśliwie nie uległy większym kataklizmom i zniszczeniom wojennym, dzięki czemu gromadzone w nich przez kilka stuleci zbiory przetrwały do dziś. Przykładem może być kolekcja szat liturgicznych w skarbcu Bazyliki Katedralnej w Łowiczu.

Zachowanie na możliwie najdłuższy okres najcenniejszych tekstylnych obiektów zabytkowych wymaga dokonania ich całościowej inwentaryzacji i pełnej dokumentacji stanu zachowania, a następnie – w przypadkach tego wymagających – podjęcia prac konserwatorskich.

W referacie zostaną omówione wybrane instrumentalne metody badania włókien oraz techniki radiacyjne, które mogą stanowić efektywne wsparcie w kolejnych, ww. etapach działań podejmowanych w celu ochrony tekstyliów zabytkowych.

Wszystkie scharakteryzowane niżej metody wykorzystywane są jako podstawowe techniki badawcze w wielu pracach eksperymentalnych prowadzonych w Katedrze Fizyki Włókna i Metrologii Włókienniczej oraz w Międzyresortowym Instytucie Techniki Radiacyjnej. Autorzy referatu posiadają duże, zdobyte w ciągu wielu lat, doświadczenie w stosowaniu tych metod.

2. Identyfikacja włókien tworzących tekstylia zabytkowe oraz ocena stopnia ich uszkodzenia

Jednym z podstawowych zadań podczas sporządzania dokumentacji tekstyliów muzealnych jest identyfikacja rodzaju włókien, z których wytworzono dany obiekt. Poznanie składu surowcowego eksponatu tekstylnego – podobnie jak każdego obiektu historycznego, a szczególnie znaleziska archeologicznego – stanowi niezwykle cenną informację dla historyków sztuki, archeologów, badaczy kultury materialnej, kultury technicznej, śledzących na danym obszarze w okresach minionych rozwój sztuki, techniki, rolnictwa, wymiany handlowej.

Określenie rodzajów włókien tworzących zabytek tekstylny jest absolutnie niezbędne przed podjęciem jakichkolwiek prac konserwatorskich, jest także przydatne do ustalenia właściwych, najbardziej bezpiecznych dla eksponatu, warunków przechowywania i ekspozycji.

Identyfikacja włókien oraz określanie ich procentowego udziału w wyrobach tekstylnych jest ważnym zagadnieniem we włókiennictwie, głównie z praktycznego – m.in. technologicznego i handlowego – punktu widzenia. Obecnie stosowanych jest wiele testów i metod identyfikacji włókien naturalnych i chemicznych. Są to metody o różnym stopniu komplikacji, często wymagające zastosowania złożonej i kosztownej aparatury, pozwalające uzyskać mniej lub bardziej pewne wyniki. Wraz z rozwojem aparatury pomiarowej i pojawianiem się nowych instrumentalnych metod badania materiałów, zwiększają się również możliwości dokładnej jakościowej i ilościowej analizy włókien w wyrobach tekstylnych.

Generalnie można stwierdzić, że o stopniu trudności identyfikacji włókien tworzących tekstylny obiekt zabytkowy decyduje przede wszystkim stan jego zachowania oraz ilość dostępnego materiału badawczego; określenie składu surowcowego eksponatu jest tym trudniejsze im większy jest stopień jego uszkodzenia i im mniejszą próbkę mamy do dyspozycji.

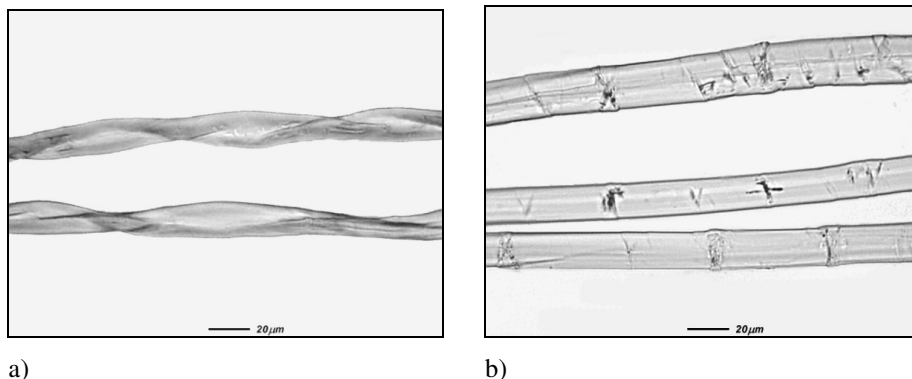
Do identyfikacji włókien tworzących tekstylia zabytkowe oraz określenia rodzaju i stopnia ich uszkodzenia mogą być stosowane praktycznie wszystkie metody analityczne wykorzystywane do badania materiałów w różnych dziedzinach nauki. Jednakże zastosowanie niektórych spośród tych metod – bądź to ze względu na brak możliwości pobrania próbek z eksponatu lub trudność ich przygotowania, bądź z powodu wysokich kosztów wykonania analizy lub małej dostępności aparatury – ogranicza się tylko do zupełnie szczególnych przypadków. Natomiast metodami stosunkowo często wykorzystywanymi są:

- mikroskopia optyczna,
- skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM),
- spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni (FTIR).

Mikroskopia optyczna

Mikroskop biologiczny wyposażony w zestaw obiektywów i okularów umożliwiających prowadzenie obserwacji preparatów włókien w świetle przechodzącym w zakresie powiększeń (50-500) x pozwala na analizę widoków wzdłużnych włókien oraz ich kształtu przekroju poprzecznego. Zastosowanie okularu pomiarowego umożliwia określenie wymiaru poprzecznego analizowanych włókien. Cennym uzupełnieniem tych informacji są wyniki mikroskopowych testów chemicznych, polegających na obserwacji zachowania się włókien pod wpływem specjalnie dobranych odczynników chemicznych.

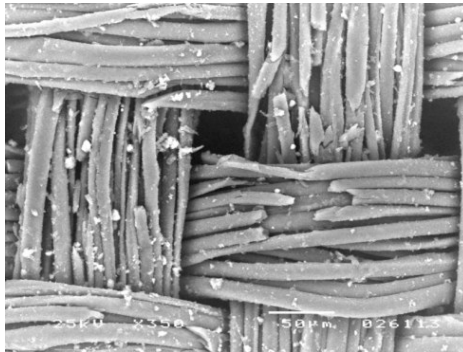
W przypadku eksponatu tekstylnego, w którym włókna nie zmieniły istotnie swoich pierwotnych cech morfologicznych w procesie jego wytwarzania, a ponadto eksponat ten nie uległ daleko posuniętej destrukcji, mikroskopia optyczna jest zazwyczaj skuteczną, rozstrzygającą metodą identyfikacji składu surowcowego. Jest metodą badań niszczących, należy jednak podkreślić, że do wykonania preparatu do obserwacji wystarczą tylko 2-3 włókna, a nawet kilkumilimetrowe ich fragmenty. Na Rys.1 przedstawiono obrazy widoków wzdłużnych włókien bawełny i lnu.



Rys. 1. Obrazy widoków wzdłużnych włókien (mikroskop optyczny, powiększenie 350×):
a) bawełna, b) lnu

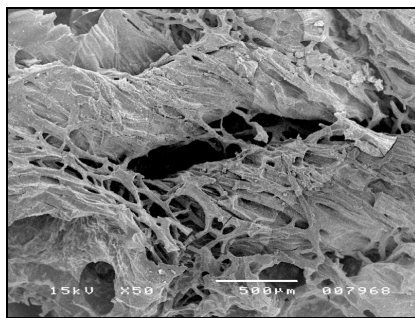
Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

O ile zakup mikroskopu optycznego nie powinien stanowić problemu dla żadnej placówki muzealnej czy pracowni konserwatorskiej, to skaningowy mikroskop elektronowy jest bardzo drogą aparaturą, którą dysponują jedynie większe jednostki badawcze. Mikroskopia elektronowa – dzięki dużej rozdzielczości i większej niż w mikroskopii optycznej, głębi ostrości obrazu – pozwala na doskonałe odwzorowanie mikrotopografii powierzchni badanych próbek. Stanowi niezastąpioną metodę identyfikacji rodzaju i stopnia uszkodzeń pojedynczych włókien w wyrobach tekstylnych, umożliwia również uzyskanie wyraźnego obrazu powierzchni tkaniny na określonym (zależnym od zastosowanego powiększenia) obszarze skanowania, przy zachowaniu nienaruszonej struktury obserwowanego fragmentu próbki (Rys. 2).

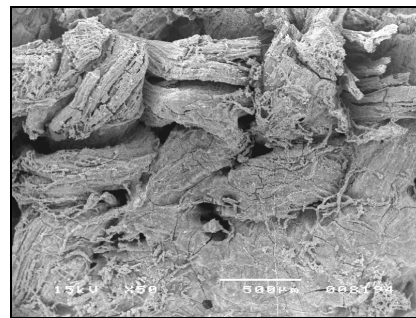


Rys. 2. Obraz mikroskopowy (SEM) powierzchni zabytkowej tkaniny jedwabnej (powiększenie 350×) (*chorągiew Zamoyskich z II połowy XVI w.; wyraźnie widoczne ubytki włókien w miejscach najbardziej narażonych na zniszczenie*)

Technika SEM wykorzystywana jest od wielu lat w Katedrze Fizyki Włókna i Metrologii Włókienniczej do analizy struktury włókien, materiałów tekstylnych i kompozytów, w tym także tekstyliów zabytkowych i archeologicznych. Zastosowano ją z powodzeniem m.in. do określenia rodzaju włókien tworzących tkaniny pochodzące z okresu Średniowiecza, których zwęglone szczątki znaleziono w Dracy we Francji.



a)



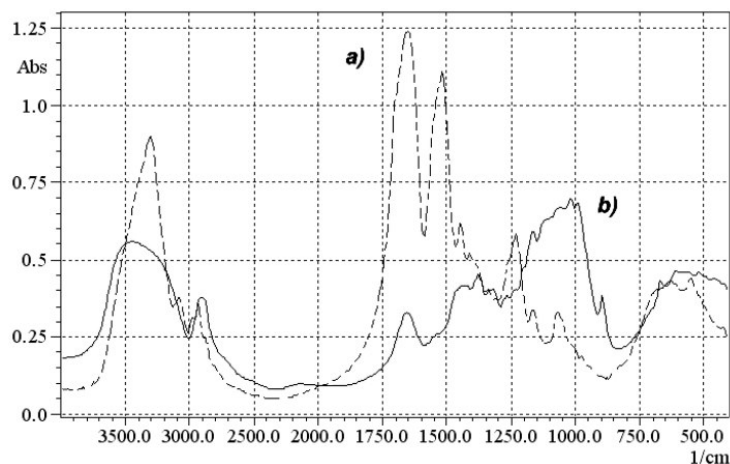
b)

Rys. 3. Obrazy SEM powierzchni zwęglonych tkanin (powiększenie 50×) [1]
a) tkaniny wełnianej, b) tkaniny lnianej

Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni (FTIR)

Metoda FTIR jest jedną z podstawowych technik stosowanych w identyfikacji i analizie związków organicznych. Badania wykonywane są metodą prześwietleniową (preparat stanowi tabletka sprasowanego KBr, zawierająca kilkumiligramową odważkę sproszkowanego badanego materiału) lub techniką odbiciową (preparatem może być niewielki wycinek badanego obiektu). W każdym przypadku wynikiem badania jest widmo złożone z pasm absorpcyjnych odpowiadających określonym wiązaniom i grupom funkcyjnym analizowanego związku chemicznego.

Zastosowanie spektrofotometrii w podczerwieni w odniesieniu do materiałów tekstylnych umożliwia identyfikację polimeru włóknotwórczego badanego obiektu (a więc albo jednoznacznie rozstrzyga o jego składzie surowcowym, albo przynajmniej wskazuje grupę włókien, do której ten surowiec należy), a także dostarcza cennych informacji przydatnych do identyfikacji spoiw, klejów i innych substancji nanoszonych na niektóre tekstylne obiekty zabytkowe. Rys. 4 przedstawia widma absorpcyjne włókien jedwabiu naturalnego i włókien wiskozowych (nazywanych także jedwabiem sztucznym). Z uwagi na pewne ich podobieństwo, a także na stosowanie niefortunnej (obecnie niezalecanej) nazwy „jedwab sztuczny”, włókna wiskozowe mylone są niekiedy z jedwabiem naturalnym. Zupełnie odmienna natura polimerów – celulozy (we włóknach wiskozowych) i fibroiny (włókna jedwabiu) – ujawnia się wyraźnym zróżnicowaniem charakteru widm; nie ma najmniejszych wątpliwości, że muszą one pochodzić od różnych polimerów.



Rys. 4. Widma absorpcyjne w podczerwieni różnych włókien:
a) jedwabiu naturalnego, b) włókien wiskozowych

Na podstawie obecności w widmie IR charakterystycznych pasm absorpcyjnych, odpowiadających pewnym wiązaniom i grupom chemicznym, można także wnioskować o stopniu destrukcji tworzywa analizowanego obiektu, a zatem o stanie jego zachowania.

3. Możliwości zastosowania techniki radiacyjnej w konserwacji tekstyliów zabytkowych

Promieniowanie jonizujące w odniesieniu do materiałów tekstylnych może być stosowane w dwóch różnych obszarach.

Pierwszy to wykorzystanie własności dezynfekcyjnych promieniowania jonizującego w celu likwidacji bakterii, wirusów, różnego typu grzybów oraz owadów, które mogą zasiedlać materiały włókiennicze. Ze względu na dużą przenikliwość oraz skuteczność niszczenia wszystkich mikroorganizmów i insektów, promieniowanie jonizujące wykorzystywane jest szeroko od wielu lat do wyjaławiania opatrunków i innych materiałów włókienniczych do zastosowań medycznych [2, 3, 4].

W latach sześćdziesiątych XX w. podjęto próby zastosowania dezynfekcji radiacyjnej w procesach konserwacji różnego rodzaju dzieł sztuki, w tym także historycznych obiektów tekstylnych [5, 6]. Zdobyte wcześniej doświadczenia w stosowaniu techniki radiacyjnej do wyjaławiania tekstyliów medycznych nie mogły być jednak przenoszone bezpośrednio na zabytkowe obiekty tekstylne. O ile podstawowym celem napromieniowania artykułów medycznych było skuteczne wyjałowienie, bez zwracania szczególnej uwagi na pogorszenie ich wytrzymałości, to w przypadku obiektów zabytkowych zmiany ich właściwości fizycznych (wytrzymałość mechaniczna, barwa) w następstwie napromieniowania musiały być traktowane z dużą uwagą.

Stąd też zastosowanie promieniowania jonizującego do dezynfekcji obiektów zabytkowych powinno być poprzedzone badaniami skutków tego promieniowania na materiały modelowe o budowie i właściwościach zbliżonych do materiałów, z których wytworzone są obiekty historyczne przewidziane do dezynfekcji radiacyjnej. Znany jest bowiem destrukcyjny wpływ promieniowania gamma na strukturę molekularną wielu materiałów polimerowych, w tym polimerów włóknotwórczych, co przejawia się pogorszeniem podstawowych parametrów włókien i wykonanych z nich wyrobów tekstylnych [4, 7]. Ważne jest także oszacowanie prawdopodobnych, niepożądanych zmian, jakie mogą następować w obiektach zabytkowych w dłuższym okresie po wykonaniu dezynfekcji radiacyjnej (ang. post-effect). Odległe skutki napromieniowania różnych materiałów, także obiektów tekstylnych, można z dużym prawdopodobieństwem przewidywać na podstawie wyników testów przyspieszonego starzenia. Metoda ta została omówiona w dalszej części referatu.

Wobec powyższego można stwierdzić, że dokonanie kompleksowego opisu wpływu promieniowania jonizującego na poszczególne rodzaje włókien, a także na spoiwa, kleje, barwniki i pigmenty ma zasadnicze znaczenie dla szerszego wprowadzenia do praktyki konserwatorskiej radiacyjnej metody dezynfekcji tekstyliów historycznych.

Drugi obszar wykorzystania promieniowania jonizującego w odniesieniu do tekstyliów to operacje o charakterze technologicznym, m.in. szczepienie radiacyjne różnych monomerów na włóknach w celu nadania wyrobom tekstylnym określonych właściwości estetycznych i użytkowych. Na uzyskiwane efekty modyfikacji wpływa wiele powiązanych ze sobą czynników, z których za najważniejsze należy uznać: skład surowcowy i strukturę materiału tekstylnego, rodzaj szczepionego monomeru, parametry procesowe, np. dawka promieniowania i jej moc, obecność tlenu, temperatura.

Proces radiacyjnego szczepienia materiałów tekstylnych różnego typu monomerami był badany w latach 70. i 80. XX w. w licznych ośrodkach naukowych na świecie [8, 9]. W Polsce w prace badawcze nad tym zagadnieniem mocno zaangażowany był w tamtym okresie Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej w Łodzi [2].

Zdaniem autorów referatu radiacyjnie inicjowane szczepienie różnych monomerów na włóknach oraz tworzenie przestrzennych usieciowanych obszarów w strukturze materiałów tekstylnych mogłoby okazać się bardzo efektywną metodą wzmacniania tekstylnych obiektów zabytkowych. Ta możliwość wykorzystania promieniowania jonizującego w praktyce konserwatorskiej musiałaby jeszcze zostać – co oczywiste – potwierdzona pozytywnymi wynikami badań przeprowadzonych na próbkach tekstyliów modelowych.

W okresie ostatnich kilku lat w Międzyresortowym Instytucie Techniki Radiacyjnej Politechniki Łódzkiej podjęto szereg prac dotyczących możliwości zastosowania promieniowania jonizującego w procesach konserwacji dzieł sztuki. Prace te, wykonywane przy współudziale pracowników kilku wydziałów Politechniki¹, koncentrowały się głównie na zagadnieniu wpływu promieniowania gamma na materiały tworzące różnego typu obiekty zabytkowe. Badano zmiany zachodzące na skutek napromieniowania w drewnie, papierze, tkaninach, a także trwałość, jaką w warunkach dezynfekcji radiacyjnej wykazują pigmenty organiczne i nieorganiczne oraz spoiwa naturalne pochodzenia roślinnego i zwierzęcego [10, 11, 12].

Głównym celem wszystkich podejmowanych badań było określenie zakresu dawek promieniowania jonizującego, które umożliwią skuteczną dezynfekcję i dezynsekcję różnego typu obiektów zabytkowych, nie powodując wystąpienia niedopuszczalnych skutków ubocznych w postaci zmian wizualnych czy wytrzymałościowych.

Niżej przedstawiono fragmenty pracy, której celem było określenie zmian następujących we włóknach bawełny, lnu i jedwabiu na skutek oddziaływania promieniowania gamma. Przedmiotem badań były tkaniny pochodzące z bieżącej produkcji zakładów włókienniczych, nie zawierające barwników ani środków apreterskich:

- tkanina bawełniana: masa powierzchniowa 210 g/m², bielona,
- tkanina lniana: masa powierzchniowa 225 g/m², niebielona,
- tkanina jedwabna: masa powierzchniowa 50 g/m², odklejona (pozbawiona serycyny).

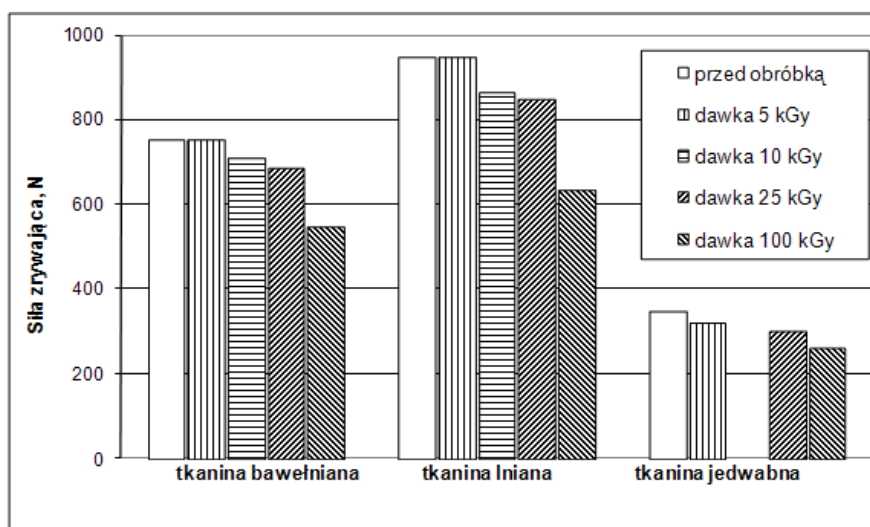
Próbki ww. tkanin, po napromieniowaniu w komorze radiacyjnej dawkami od 5 kGy do 100 kGy, poddano badaniom określając m.in. wytrzymałość na rozciąganie oraz mikrotopografię powierzchni włókien.

Wartości siły zrywającej próbek tkanin wyznaczano przy zastosowaniu maszyny wytrzymałościowej INSTRON Model 4204, stosując metodykę opisaną w normie PN-EN ISO 13934-1

Analiza wyników pomiarów, przedstawionych na wykresie (Rys. 5), wskazuje na istotne zmiany wytrzymałości mechanicznej wszystkich badanych tkanin, powodowane ich napromieniowaniem w przyjętym zakresie dawek od 5 kGy do 100 kGy.

¹ w badania w kolejnych latach angażowali się pracownicy:

- Wydziału Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska,
- Instytutu Papiernictwa i Poligrafii,
- Instytutu Technologii Fermentacji i Mikrobiologii,
- Wydziału Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów.



Rys. 5. Wartości siły zrywającej próbek tkanin poddanych oddziaływaniu promieniowania jonizującego [13]

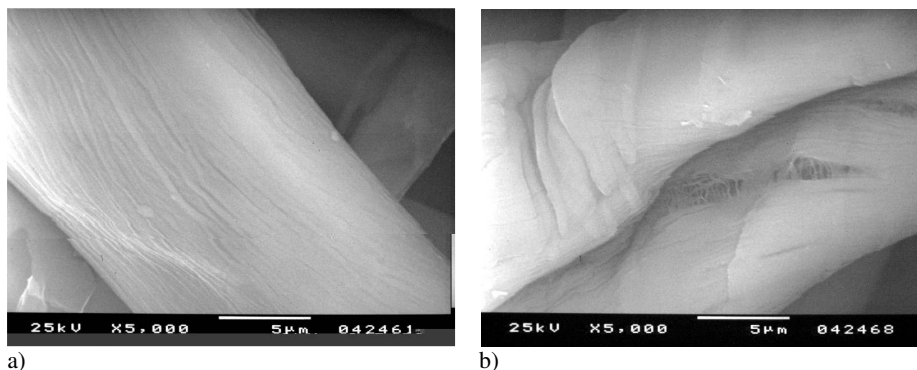
Tkanina z włókien bawełny, których głównym składnikiem (ponad 95%) jest celuloza, po pochłonięciu dawki promieniowania 100 kGy, traci 28% wytrzymałości na rozciąganie. Bardzo zbliżone zmniejszenie wartości siły zrywającej (o 26%) nastąpiło, w tych samych warunkach napromieniowania, dla próbek cenniejszej tkaniny jedwabnej. To duże podobieństwo wpływu promieniowania jonizującego na zmniejszenie wytrzymałości tkaniny bawełnianej i jedwabnej jest nieco zaskakujące, jeśli wziąć pod uwagę, że fibroina, stanowiąca tworzywo włókien jedwabiu, cechuje się znacznie mniejszą odpornością na działanie wielu czynników destrukcyjnych niż inne naturalne polimery włóknotwórcze, np. celuloza, keratyna. Znana jest duża wrażliwość włókien jedwabiu, m.in. na działanie promieniowania UV, czego konsekwencją jest niska odporność wyrobów jedwabnych na insolację (oddziaływanie światła słonecznego).

Spośród badanych tkanin, najmniejszą odporność na promieniowanie jonizujące (w zakresie dawek 5-100 kGy) wykazała tkanina lniana. Wytrzymałość na rozciąganie próbek tej tkaniny po pochłonięciu dawki 100 kGy uległa zmniejszeniu o 33%. Można przypuszczać, że przyczyną tak istotnego spadku wartości siły zrywającej tych próbek były nie tylko zmiany struktury cząsteczkowej celulozy, będącej głównym tworzywem włókien lnu, ale także częściowa degradacja substancji tworzących tzw. płytki środkowe (pektyny, hemicelulozy, ligniny), które zespalając pojedyncze komórki włókniste w dużym stopniu decydują o wytrzymałości mechanicznej włókien lnu.

Ogólnie można stwierdzić, że napromieniowanie badanych tkanin dawkami 5-25 kGy nie powoduje drastycznego pogorszenia ich właściwości mechanicznych. W żadnym przypadku spadek wytrzymałości na rozciąganie nie przekroczył wartości 14%. Można przypuszczać, że zastosowanie dawek promieniowania jonizującego niezbędnych do zwalczania larw owadów (około 3 kGy) oraz do niszczenia grzybów (około 15 kGy) nie powinno powodować zmniejszenia wytrzymałości tkanin jedwabnych i tkanin z naturalnych włókien celulozowych przekraczającego 10%. Należy tu nadmienić, że niektóre operacje technologiczne, jakim poddawane są tkaniny z włókien celulozowych w celu nadania im określonych

właściwości użytkowych (m.in. zwiększonej odporności na zapalenie, ograniczonej gniotliwości), powodują zmniejszenie wartości siły zrywającej tych tkanin nawet o 15-20%.

Zmiany budowy morfologicznej powierzchni włókien, następujące w wyniku pochłonięcia dawki promieniowania jonizującego 100 kGy, analizowano stosując technikę elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM). Zastosowanie powiększenia 5000× do obserwacji pojedynczych włókien w strukturze badanych tkanin pozwoliło zaobserwować zmiany mikrotopografii powierzchni jedynie w przypadku włókien bawełny. Na obrazie SEM napromieniowanej próbki tkaniny bawełnianej (Rys.6) widoczne są lokalne wzdłużne, głębokie pęknięcia ścianki wtórnej włókna bawełny.



Rys. 6. Obrazy SEM powierzchni włókien bawełny (powiększenie 5000×) [13]
a) przed napromieniowaniem tkaniny, b) po napromieniowaniu tkaniny dawką 100 kGy

Obrazy mikroskopowe powierzchni włókien lnu i jedwabiu, po pochłonięciu dawki promieniowania 100 kGy, nie wykazują zauważalnych różnic w stosunku do włókien przed napromieniowaniem. Oznacza to, że przebudowa struktury cząsteczkowej włókien lnu i jedwabiu, następująca na skutek napromieniowania, przejawiająca się wyraźnym, około 30-procentowym, osłabieniem wytrzymałości mechanicznej, nie manifestuje się zmianami budowy morfologicznej tych włókien.

4. Dobór materiałów konserwatorskich do renowacji tekstylnych obiektów zabytkowych

Skuteczność prac konserwatorów uwarunkowana jest w znacznej mierze właściwym doбором metody wzmacniania danego eksponatu tekstylnego, a także zastosowaniem odpowiednich materiałów konserwatorskich. We współczesnej konserwacji dąży się do spełnienia zasady zgodności budowy chemicznej (a przynajmniej charakteru chemicznego) materiału konserwatorskiego z tworzywem obiektu poddawanego renowacji. Przestrzeganie tej zasady ma zapobiec przypadkom niekorzystnego wpływu użytego materiału konserwatorskiego na obiekt zabytkowy, czego skutkiem może być powolna, widoczna dopiero po dłuższym okresie, destrukcja tego obiektu powodowana właśnie obecnością „nieprzyjaznej” substancji zastosowanej podczas jego konserwacji.

Przykładem wprowadzania wspomnianej wyżej idei do praktyki konserwatorskiej było m.in. zakwestionowanie metody konserwacji tkanin jedwabnych polegającej na stosowaniu do tego celu specjalnych cienkich papierów, tzw. bibułek japońskich. W okresie ostatnich lat wzmacnianie zabytkowych tkanin jedwabnych o dekoracji jednostronnej wykonywano

często właśnie poprzez ich podklejanie papierami o niskiej gramaturze (poniżej 25 g/m²), nazywanych także *papierami jedwabnymi* [14]. Są to papiery wytwarzane z włókien roślinnych, pozyskiwanych z roślin występujących głównie w Chinach, Japonii, na Filipinach, zatem w ich skład nie wchodzi włókna jedwabiu, jak mogłaby na to wskazywać ich tradycyjna nazwa – *papier jedwabny* (ang. *silk paper*, niem. *Seidenpapier*). Omawiana metoda wzmacniania tkanin jedwabnych stanowi przykład użycia materiału konserwatorskiego (celuloza) o odmiennej, „niezgodnej” naturze z tworzywem obiektu poddawanego renowacji (białko). Niespełnienie zgodności charakteru chemicznego w układzie „materiał konserwatorski – obiekt zabytkowy” skutkuje tu wystąpieniem bardzo niekorzystnej sytuacji: bibułka japońska wykazuje odczyn zbliżony do obojętnego lub słabo zasadowy (pH 6,8-8,0) [15], natomiast punkt izoelektryczny fibroiny – substancji białkowej będącej tworzywem jedwabiu naturalnego – mieści się w przedziale pH od 3,9 do 5,0 [16]. Wskazane byłoby, aby materiał stosowany do konserwacji tkanin jedwabnych, wykazywał odczyn kwaśny, możliwie bliski podanemu wyżej zakresowi wartości punktu izoelektrycznego fibroiny.

Wobec braku możliwości wytworzenia dostatecznie wytrzymałej struktury papieropodobnej, zawierającej jedynie włókna jedwabiu, w Instytucie Celulozowo-Papierniczym w Łodzi, w ścisłej współpracy z Wydziałem Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki ASP w Warszawie, podjęto przed kilkoma laty badania nad wytworzeniem materiału papieropodobnego, zawierającego – oprócz włókien jedwabiu – także pewien udział włókien celulozowych, stosowanych w klasycznej metodzie produkcji papieru. Wykonane wówczas badania wykazały, że mimo szeregu trudności w procesie przygotowywania *jedwabno-celulozowej* masy papierniczej, koncepcja wytworzenia takiego *papieru jedwabnego* jest możliwa do realizacji [17,18]. Wyraźny postęp w procesie otrzymywania tego materiału konserwatorskiego, prowadzący do wyraźnej poprawy jego jakości, nastąpił dzięki opracowanej w Katedrze Fizyki Włókna i Metrologii Włókienniczej metodzie obróbki enzymatycznej włókien jedwabiu – przed poddaniem ich (wraz z celulozowymi włóknami roślinnymi) przerobowi papierniczemu [19].

Badania prowadzone we współpracy wymienionych wyżej jednostek pozwoliły na opracowanie metody formowania papieru (w postaci arkuszy lub wstęgi), zawierającego ok. 65% włókien jedwabiu. Wytworzony *papier jedwabny* o gramaturze ok. 25 g/m², charakteryzujący się dostateczną równomiernością i wytrzymałością mechaniczną (również w stanie mokrym), wykazuje przydatność do wzmacniania tkanin jedwabnych metodą dublowania – równomiernie chłonie kłajster, dobrze przylega do spoiny klejowej, a po wyschnięciu nie powoduje odkształceń powierzchni wzmacnianej tkaniny [20,21]. Dzięki przeważającemu udziałowi włókien jedwabiu, nowy materiał konserwatorski wykazuje cechy fizyko-chemiczne „upodobniające” go do tworzywa zabytkowych tkanin jedwabnych, dublowanych przy jego zastosowaniu.

Zabiegi konserwatorskie wykonywane są w celu wzmacniania zniszczonych obiektów zabytkowych, a także prewencyjnie, w celu wydłużenia okresu zachowania obiektu w dobrym, możliwie niezmiennym stanie. Jest oczywiste, że podjęcie konkretnego zabiegu konserwatorskiego powinno być zawsze poprzedzone analizą przewidywanego wpływu tego zabiegu na stan zachowania poddawanej konserwacji zabytku w dłuższym okresie. Dokonanie takiej długoterminowej analizy w perspektywie kilkudziesięciu, a nawet ponad stu lat jest zagadnieniem niezwykle trudnym, i zawsze obarczone jest ryzykiem błędu.

Aby to ryzyko wydatnie zmniejszyć, materiały konserwatorskie, a także układy „materiał konserwatorski + tekstylny materiał modelowy” poddaje się testom przyspieszonego starzenia (ang. *accelerated ageing*). Testy te polegają na poddaniu badanych próbek oddziaływaniu czynników degradujących, o intensywności znacznie większej niż w warunkach rzeczy-

wistych, a następnie określeniu zmian podstawowych parametrów próbek. W przypadku badania materiałów stosowanych w konserwacji zabytków tekstylnych (kleje, żywice syntetyczne, fungicydy) oraz próbek tekstyliów modelowych (materiałów tekstylnych o budowie i parametrach struktury możliwie wiernie odzwierciedlających obiekt zabytkowy), stosowanymi czynnikami powodującymi przyspieszone starzenie są najczęściej:

- ciepło (starzenie termiczne),
- promieniowanie (widzialne, UV, gamma),
- woda (w postaci pary lub cieczy).

Wymienione czynniki, w zależności od przyjętej metody starzenia, mogą występować pojedynczo, naprzemiennie w określonym cyklu lub jednocześnie. Nowoczesne komory do badań starzenia umożliwiają programowanie przebiegu testu oraz precyzyjną kontrolę wszystkich zadanych parametrów wpływających na efekty starzenia próbek, a więc temperatury, wilgotności powietrza, natężenia światła, charakterystyki widmowej promieniowania. Szczegółowa metodyka wykonywania testów przyspieszonego starzenia różnych grup materiałów opisana jest w normach PN-EN, PN-EN ISO, ASTM i innych. W wielu instytutach i ośrodkach badawczych pracujących na potrzeby różnych gałęzi przemysłu, a także w jednostkach zajmujących się konserwacją zabytków, tworzone są także własne procedury testowania trwałości różnych materiałów w specyficznych warunkach starzenia.

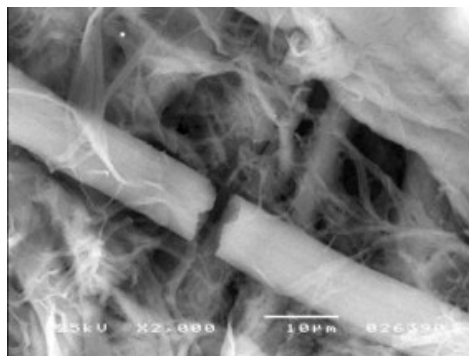
Trwająca jeden rok ekspozycja muzealna obiektu zabytkowego oznacza oddziaływanie światła na ten obiekt w czasie ok. 3000 godz. (6 dni w tygodniu, 10 godz. dziennie). Przewidywane zmiany właściwości fizycznych i chemicznych tekstyliów zabytkowych, jakie mogą nastąpić po ich długotrwałej ekspozycji muzealnej oceniane są na podstawie testów przyspieszonego starzenia materiałów modelowych pod wpływem światła. Badania te wykonuje się w komorach starzeniowych wyposażonych w łukowe lampy ksenonowe, zapewniając (poprzez użycie odpowiedniego filtra optycznego) wymagany skład widmowy i natężenie światła oddziałującego na próbki. Przykładowo; test trwający 500 godz., w którym badany obiekt poddany jest ekspozycji na sztuczne światło dzienne (ang. *artificial daylight*) odpowiada ok. 100-letniej ekspozycji muzealnej w warunkach oświetlenia o natężeniu 150 lx [22].

Przewidywaną trwałość obiektów zabytkowych w warunkach przechowywania ocenia się zwykle na podstawie wyników testów, w których przynajmniej jednym z czynników powodujących starzenie jest ciepło. Przyjmując (z prawa Arrheniusa), że wzrost temperatury środowiska o 10°C powoduje ponad dwukrotne zwiększenie szybkości reakcji chemicznych, można określić czas trwania testu starzenia w podwyższonej temperaturze, podczas którego nastąpią zmiany obiektu równoważne zmianom w długim okresie jego przechowywania w normalnych warunkach. W przypadku materiałów celulozowych (tkaniny z włókien roślinnych, papier) testy starzenia termicznego prowadzi się najczęściej w temperaturze 100 °C lub 140 °C. Uznaje się, że test starzenia w temperaturze 100 °C w czasie 72 godz. powoduje takie zmiany właściwości materiału, jakie nastąpią podczas jego przechowywania w normalnych warunkach w okresie około 20 lat. Natomiast test w warunkach: temperatura 140 °C, czas 36 godz. odpowiada starzeniu materiału w normalnych warunkach przechowywania w czasie ok. 100 lat [22].

Wyniki testów przyspieszonego starzenia próbek tekstyliów modelowych, na które naniesione zostały badane żywice, kleje, pigmenty czy inne materiały przeznaczone do konserwacji, pozwalają przewidywać trwałość obiektu zabytkowego w przypadku użycia do jego renowacji danego materiału konserwatorskiego, dzięki czemu możliwe jest wyeliminowanie z użycia materiałów potencjalnie niebezpiecznych i dokonanie wyboru najbardziej odpowiednich do danego zastosowania.

Po zrealizowaniu przyjętej metody przyspieszonego starzenia, próbki poddaje się badaniom mającym na celu określenie zmian ich budowy makroskopowej oraz właściwości chemicznych i fizycznych w stosunku do niestarczonych próbek kontrolnych.

Zmiany wyglądu próbek, deformacje, pęknięcia następujące podczas procesu starzenia oceniane są przy zastosowaniu techniki mikroskopii optycznej i elektronowej (SEM). Rys. 7 przedstawia obraz mikroskopowy (SEM) *papieru jedwabnego* (wytworzonego z włókien jedwabiu i włókien roślinnych), poddanego przyspieszonemu starzeniu w warunkach ekspozycji na sztuczne światło dzienne. Widoczne są charakterystyczne poprzeczne pęknięcia włókien jedwabiu; występujące stosunkowo nielicznie (ich zlokalizowanie i rejestracja były możliwe po „przeszukaniu” większego obszaru preparatu mikroskopowego). Nie należy zatem uważać tych uszkodzeń za przejaw daleko posuniętej degradacji papieru jedwabnego, a jedynie za jego znamioną cechę morfologiczną będącą wynikiem zastosowanej metody starzenia.



Rys. 7. Obraz mikroskopowy papieru jedwabnego po procesie starzenia w warunkach: temp. 20°C, RH 50%, UV, czas 144 godz. (powiększenie 2000×) [19]

W warunkach przyspieszonego starzenia następuje przebudowa chemiczna materiałów polimerowych, przejawiająca się m.in. degradacją makrocząsteczek, depolimeryzacją, fotooksydacją, sieciowaniem oraz powstawaniem nowych grup chemicznych. Stopień przebudowy chemicznej tworzywa testowanych próbek tekstyliów jest miarą stopnia ich destrukcji, jaka następuje w procesie starzenia. Do jakościowej i ilościowej oceny zmian budowy chemicznej starzonych próbek wykorzystuje się powszechnie metodę spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (FTIR). Porównawcza analiza pasm absorpcyjnych, skorelowanych z określonymi wiązaniami i grupami funkcyjnymi, w widmach próbek obiektów tekstylnych, przed i po starzeniu, dostarcza informacji o stopniu przebudowy polimeru włóknotwórczego.

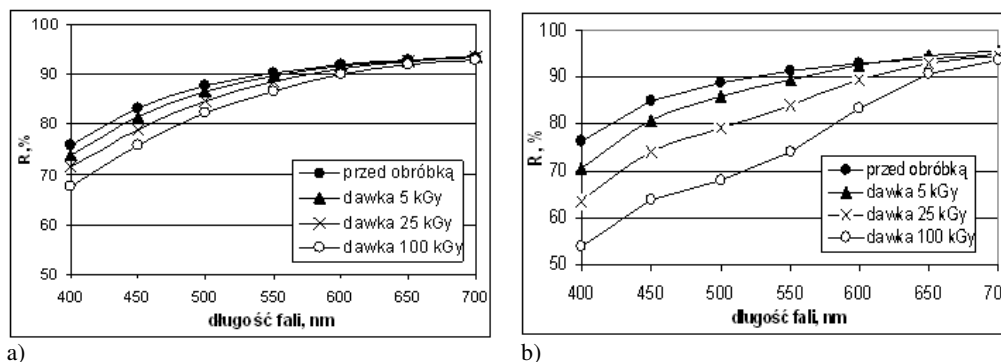
Zasadnicze znaczenie dla stanu zachowania obiektu zabytkowego mają właściwości fizyczne, a w szczególności wytrzymałość mechaniczna oraz barwa. Dlatego też zmniejszenie siły zrywającej i odkształcalności oraz stopień zmiany barwy próbek w wyniku procesu starzenia należą do podstawowych parametrów charakteryzujących trwałość badanego materiału tekstylnego w określonych warunkach magazynowania czy ekspozycji. Należy zaznaczyć, że miarą destrukcji tworzywa obiektu (destrukcji samoistnej lub następującej w warunkach testów przyspieszonego starzenia) jest zarówno wartość ubytku wytrzymałości na rozciąganie, jak też zmniejszenie odkształcalności próbek, oznaczające wzrost kruchości materiału, a przez to zwiększoną podatność na uszkodzenia danego obiektu.

W przypadku wielu tworzyw polimerowych, a także związków niskocząsteczkowych, zmiany budowy molekularnej – zachodzące wskutek działania na nie różnych czynników destrukcyjnych (np. ciepła, promieniowania UV) – przejawiają się zmianami barwy. Wystąpienie tego zauważalnego, kolorystycznego efektu chemicznej przebudowy tworzywa dla większości tekstylnych obiektów historycznych oznacza bardzo znaczną utratę wartości.

Starzone próbki materiałów tekstylnych oraz próbki przed starzeniem poddaje się badaniom kolorymetrycznym w celu określenia powstałej pomiędzy nimi różnicy barwy. W powszechnie stosowanym obecnie układzie *CIELab* różnice barw wyrażane są wartością parametru ΔE (ogólna różnica barwy) oraz wartościami różnic składowych barwy ΔL , Δa , Δb . Określa się je wykonując pomiary kolorymetryczne powierzchni próbek przy użyciu spektrofotometrów, w zakresie widmowym 400-700 nm. W pewnych przypadkach (np. w odniesieniu do niebarwionych materiałów tekstylnych) wykonuje się pomiary emisji światła widzialnego, a zmiany właściwości optycznych powstałe podczas przyspieszonego starzenia, analizowane są poprzez porównanie widm odbiciowych próbek przed i po procesie starzenia.

Przebieg krzywych emisji na Rys. 8 obrazuje wpływ różnych dawek promieniowania gamma na zmianę stopnia bieli niebarwionych tkanin – bawełnianej i jedwabnej. Wykresy ujawniają wyraźnie zróżnicowane skutki napromieniowania tkanin w zależności od ich składu surowcowego. Obserwowane znaczne zmniejszenie emisji światła w przypadku próbek tkaniny jedwabnej świadczy o wyraźnie większej „wrażliwości optycznej” włókien jedwabiu na promieniowanie gamma w porównaniu z włóknami bawełny.

W przypadku obu tkanin największe różnice wartości widmowego współczynnika odbicia (R), między próbkami przed napromieniowaniem i po pochłonięciu kolejnych dawek promieniowania, ujawniły się w krótkofalowym zakresie widma światła widzialnego. To zwiększone pochłanianie światła niebieskiego przez napromieniowane próbki tkanin oznacza, że przyjmują one żółty odcień, co jest często obserwowanym zjawiskiem, towarzyszącym przebudowie chemicznej (m.in. fotodestrukcji, termodestrukcji) wielu naturalnych i syntetycznych materiałów polimerowych.



Rys. 8. Widmowy współczynnik odbicia (R) tkanin poddanych oddziaływaniu jonizującemu:
a) tkanina bawełniana, b) tkanina jedwabna

5. Podsumowanie

Ochrona zabytków – zadanie realizowane przez pracowników muzeów, bibliotek, archiwów oraz przez konserwatorów dzieł sztuki – to zespół wielu różnych, złożonych przedsięwzięć, wymagających bogatej wiedzy i dużych umiejętności. To zadanie, którego znaczenie trudno przecenić. W szeroko rozumianym zagadnieniu ochrony zabytków należy dostrzec wymiar społeczny, ekonomiczny, a także ogólnonarodowy, ściśle związany z kształtowaniem świadomości historycznej następnych pokoleń. Przyjęcie takiego punktu widzenia powinno oznaczać gotowość włączenia się w dzieło ochrony zabytków również innych grup zawodowych, niezwiązanych bezpośrednio z tą problematyką.

Identyfikacja materiału i opis stanu zachowania obiektów zabytkowych oraz ich konserwacja to zagadnienia wyraźnie interdyscyplinarne, obejmujące m.in. wiedzę z zakresu chemii, materiałoznawstwa, fizyki, mikrobiologii. Ich realizacja wymaga często zastosowania nowoczesnego sprzętu i kosztownej specjalistycznej aparatury analitycznej, w którą – co zrozumiałe – nie są kompleksowo wyposażone placówki muzealne, archiwa czy pracownie konserwatorskie. Wiele nowoczesnej aparatury badawczej jest natomiast w posiadaniu jednostek naukowo-badawczych i ośrodków akademickich, prowadzących działalność w różnych dziedzinach nauki i techniki, niezwiązanych z ochroną zabytków.

Wykorzystanie tej aparatury oraz kompetencji pracowników tych ośrodków może być bardzo pomocne w wykonywaniu konkretnych trudnych zadań, jakie napotykają w swojej pracy muzealnicy, archiwiści i konserwatorzy. Uzasadniona jest zatem potrzeba nawiązania bliższych kontaktów i podjęcia realnej współpracy pomiędzy tymi środowiskami. Mogłoby to zaowocować powstawaniem grup badawczych, tworzonych (nawet w sposób niesformalizowany) do realizacji konkretnych celów, spośród osób różnych zawodów i specjalności. Autorzy – głęboko przekonani o słuszności tej idei – przedstawiając kilka metod instrumentalnych, które stanowią główne narzędzia w ich pracy badawczej, mają nadzieję, że zostaną one uznane przez specjalistów z dziedziny ochrony zabytków za potencjalnie przydatne w prowadzonych przez nich pracach, szczególnie tych, które dotyczą zabytkowych obiektów tekstylnych.

Literatura

- [1] Herman R., Wrzosek H., Wykorzystanie elektronowej mikroskopii skaningowej i spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni do określania surowca zwęglonych tkanin wykopaliskowych, *Kwartalnik Historii Kultury Materialnej*, nr 1, s. 71-83, 2005.
- [2] Leonowicz L., Wpływ promieniowania gamma w dawkach sterylizujących na właściwości fizykochemiczne włókien termoplastycznych, praca doktorska wykonana na Wydziale Chemicznym PŁ (promotor: prof. Jerzy Kroh), 1970.
- [3] Blouin F., Arthur J.C., The Effects of Gamma Radiation on Cotton: Part I: Some of the Properties of Purified Cotton Irradiated in Oxygen and Nitrogen Atmospheres, *Textile Research Journal*, Vol. 28, s. 198-204, 1958.
- [4] Ferreira L.M., Casimiro M.H. i inni, Thermal analysis evaluation of mechanical properties changes promoted by gamma radiation on surgical polymeric textiles, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 191, s. 675-679, 2002.
- [5] Bletchy J.D., The effect of gamma-radiation on some wood-boring insects, *Annals of applied Biology* nr 49, s. 362-370, 1961.
- [6] Rossi Doria P., Tabasso M., Cong. Int. Applicazione dei metodi nucleare nel campo delle opere d'arte, Roma Vanizia – Maggio 1973 – Roma 1976, s. 617-624.

- [7] Millington K.R., Comparison of the effects of gamma and ultraviolet radiation on wool keratin, J. Soc. Dyers Colourists, Vol.116, s.266-272, 2000.
- [8] US Patent 4277242 – Ionizing radiation treatment of wool textiles with resin for shrink resistance (7.07.1981).
- [9] McLaren K.G., The Use of Ionizing Radiation for Fixing Textile Resins on Wool, Textile Research Journal, Vol. 50, s. 254-255, 1980.
- [10] Rosa H., Strzelczyk A.B. i inni, Zastosowanie techniki radiacyjnej do masowej dezynfekcji zbiorów bibliotecznych i archiwalnych, Notes Konserwatorski, Chrońmy Oryginały, Biblioteka Narodowa, Warszawa, s. 86-105, 2000.
- [11] Perkowski J., Karpińska B. i inni, Wpływ promieniowania jonizującego na wybrane materiały występujące w obiektach zabytkowych. Radioliza pigmentów historycznych, Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki, vol.16, No 2-3, s. 80-84, 2005.
- [12] Perkowski J., Gibowicz B. i inni, Wpływ promieniowania jonizującego na wybrane materiały występujące w obiektach zabytkowych. Radioliza spoiw historycznych, Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki, vol.18, No 1-4, s. 50-57, 2007.
- [13] Machnowski W., Perkowski J., Wrzosek H., Badania wpływu promieniowania jonizującego, stosowanego w konserwacji tkanin zabytkowych, na wybrane włókna naturalne, Notes Konserwatorski, Biblioteka Narodowa, Warszawa, nr 13, s. 71-88, 2010.
- [14] Potocka A. D., Papier jedwabny jako nowy materiał konserwatorski, Ochrona Zabytków, 2, s. 170-173, 2001.
- [15] Rudniewski P., Sobucki W., Bibułki japońskie, Ochrona Zabytków, 2, s. 92-95, 1990.
- [16] Urbańczyk G.: Nauka o włóknie, WNT, Warszawa 1985.
- [17] Potocka A. D., Dublowanie jedwabnych obiektów zabytkowych na podłoża z zastosowaniem papieru jedwabnego, ASP w Warszawie, 2002 (*praca niepublikowana*).
- [18] Patent nr PL191886B1 – Sposób wytwarzania papieropodobnego materiału zawierającego włókna jedwabiu naturalnego.
- [19] Machnowski W., Marcinkowska M., Potocka A. D., Wrzosek H., Badania nad wytworzeniem nowego materiału do konserwacji zabytkowych tkanin jedwabnych, Prace i Materiały Historyczne Archiwum Archidiecezjalnego w Łodzi i Muzeum Archidiecezji Łódzkiej (tom IV), Łódź 2007, s. 235-265.
- [20] Dąbrowski J., Marcinkowska M. i inni, Papier z udziałem włókien jedwabiu, Przegląd Papierniczy (LXII), nr 9, s. 549-552, 2006.
- [21] Potocka A.D., Marcinkowska M., Machnowski W., Wrzosek H., Materiał konserwatorski z udziałem modyfikowanych biochemicznie włókien jedwabiu do konserwacji tkanin zabytkowych, Ochrona przed korozją (XLIX), nr 9s, s. 136-139, 2006.
- [22] Abdel-Kareem O.M.A., The long-term effect of selected conservation materials used in the treatment of museum artefacts on some properties of textiles, Polymer Degradation and Stability, vol. 87, s. 121-130, 2005.