

Kleje glutynowe stosowane w malarstwie

Właściwości klejów zwierzęcych i ich zastosowanie w malarstwie tradycyjnym

mgr Marta Hirschfeld

Konserwatorka dzieł sztuki, specjalizacja konserwacja malarstwa

Kraków, 03.2024 r.

Kleje glutynowe

Kleje zwierzęce stanowią grupę naturalnych polimerów, które są pozyskiwane z kolagenu, głównego białka strukturalnego występującego w skórze, tkance łącznej, chrząstce i kościach ssaków oraz ryb. Ze względu na różnorodność substancji i sposobów przygotowania, kleje te wykazują zróżnicowane właściwości fizyczne, chemiczne i mechaniczne¹. Klej zwierzęcy charakteryzuje się wieloma plusami, takimi jak duża wytrzymałość, odwracalność, możliwość wytwarzania cienkich spoin, szybki czas wiązania oraz szerokie możliwości zastosowania. Prawdopodobnie nie ma innego kleju, który byłby tak skuteczny i sprawdzony jak klej zwierzęcy. Jest zwłaszcza bardzo przydatny w stolarstwie tradycyjnym oraz jako spoiwo w niektórych warstwach technologicznych w malarstwie sztalugowym². Jedną z najważniejszych cech kleju zwierzęcego jest odwracalność rozpuszczania pod wpływem wilgoci i podwyższonej temperatury. Największym minusem klejów zwierzęcych jest to, że stanowią doskonałą pożywkę dla mikroorganizmów.

Klej zwierzęcy powstaje w wyniku przetwarzania różnych surowców pochodzenia zwierzęcego takich jak: skóry zwierząt, ścięgna, chrząstki, kości i rdzeń rogowy. Surowce te poddaje się działaniu wysokiej temperatury. Proces ten powoduje odparowanie wody i tym samym zagęszczenie kleju, który jest następnie wlewany do form i suszony³. W ten sposób można otrzymać klej w różnych postaciach stałych, który staje się ponownie płynny, gdy jest ponownie poddany działaniu wody i temperatury.

Pierwsza partia kleju jest najwyższej jakości, a kolejne partie są produkowane z ponownie użytych surowców zwierzęcych. Wybór odpowiednich składników ma wpływ na jakość i rodzaj kleju, który można uzyskać⁴. Klej zwierzęcy jest dostępny w różnych formach, takich jak bloki, płatki, perelki. Kształt suchego kleju nie ma wpływu na jego właściwości, jedynie rozdrobniony klej pęcznieje szybciej pod wpływem wody, ponieważ jego powierzchnia jest większa.

1. Kolagen – składnik odpowiedzialny za mechanizm klejenia

Kleje glutynowe opierają się głównie na kolagenie jako składniku klejącym. Kolagen nie rozpuszcza się w zimnej wodzie, jednak pod wpływem podgrzania w wodzie ulega denaturacji, przekształcając się w rozpuszczoną żelatynę. Proces denaturacji jest niezbędny, aby kolagen zmienił się w

¹Schellmann, N.C., "Animal glues: a review of their key properties relevant to conservation", *Reviews in Conservation*, no. 8, 2007, s. 55.

²Truax, T.R. "The Gluing of Wood", Department Bulletin No. 150, Forest Products Laboratory, Branch of Research, Forest Service, United States Department of Agriculture, Washington, D.C., June 1929, s. 5.

³Truax, T.R. "The Gluing of Wood", Department Bulletin No. 150, Forest Products Laboratory, Branch of Research, Forest Service, United States Department of Agriculture, Washington, D.C., June 1929, s. 5.

⁴Ibidem.

żelatynę, która ma właściwości klejące⁵. Podczas klejenia pojedyncze zwoje białek przegrupowują się tworząc bardziej uporządkowane struktury. Właściwości utworzonej błony zależą od ilości nowo powstałych wiązań wodorowych między cząsteczkami kleju. Kleje na bazie kolagenu mają unikalną zdolność do żelowania podczas chłodzenia i wielokrotnego upłynniania po ponownym ogrzaniu, nawet po bardzo długim czasie⁶. Chociaż kleje te mogą pęcznieć pod wpływem wody i rozpuszczać się po podgrzaniu, ich właściwości nie ulegają znacznemu osłabieniu, jeśli nie zostaną zmodyfikowane przez dodanie garbników, które sprawiają, że stają się bardziej odporne na wodę⁷.

Kolagen, ze względu na swoją przestrzenną budowę oraz obecność wielu grup funkcyjnych podatnych na jonizację i polaryzację, tworzy charakterystyczne trójniciowe spiralne zwoje⁸. Temperatura, w której kolagen ulega denaturacji, jest różna i zależy od jego struktury chemicznej i przestrzennej. Kolagen występujący u ssaków ma wyższą temperaturę denaturacji (ok. 40-41°C), natomiast gdy kolagen pozyskany od ryb głębinowych lub zimnowodnych (np. dorsz) denaturuje w temperaturze ok. 15°C⁹.

2. Wpływ wilgoci na właściwości klejów glutynowych

Wilgotność powietrza ma wpływ na fizyczne właściwości klejów glutynowych. Kleje glutynowe mają zdolność do wchłaniania wilgoci z powietrza. Błony klejowe o niskiej zawartości wilgoci są bardzo kruche, niezależnie od źródła kolagenu i struktury molekularnej. Nawet przy standardowej zawartości wody (12-14%) błony klejowe łatwo ulegają pękaniu pod naciskiem¹⁰. Tradycyjnie miód był częstym dodatkiem do klejów glutynowych, aby uzyskać elastyczne i sprężyste warstwy kleju¹¹. Cukry mają właściwości higroskopijne, dlatego stabilizują cząsteczki kolagenu przez wytworzenie dodatkowych wiązań wodorowych¹². Wysoki udział tłuszczu także wpływa na elastyczność kleju, ale jednocześnie zmniejsza siłę żelowania kleju i końcową wytrzymałość.

Większa zawartość wody lub nadmiar higroskopijnych dodatków powoduje obniżenie temperatury zeszklenia kleju, dlatego klej o niskiej procentowości często jest płynny pomimo niskiej temperatury. Przy bardzo wysokich wartościach wilgotności względnej powietrza (powyżej 85%), kolagen w kleju ulega ponownej organizacji w spiralne struktury¹³. To prowadzi do powstania nowych wiązań wodorowych, co zwiększa ponownie siłę spoiny, gdy wilgotność powietrza wróci do niższych wartości¹⁴. Te właściwości klejów glutynowych mogą mieć zarówno pozytywny, jaki i negatywny wpływ na obiekt.

⁵Schellmann N. C., "Animal glues: a review of their key properties relevant to conservation" *Conservation*, no. 8, 2007, s. 56.

⁶Schellmann N. C., "Animal glues: a review of their key properties relevant to conservation" *Conservation*, no. 8, 2007, s. 56.

⁷Rivers, S., Umney N., "Conservation of Furniture", Butterworths-Heinemann, Oxford/Auckland, 2003, s. 156-173.

⁸Schellmann, N.C., "Animal Glues – their adhesive properties, longevity and suggested use for repairing taxidermy specimens", s. 36.

⁹Ibidem..

¹⁰Ibidem, s. 61.

¹¹Ibidem, s. 36.

¹²Ibidem.

¹³Ibidem, s. 62.

¹⁴Ibidem.

3. Surowiec

Rodzaje klejów glutynowych ze względu na surowiec:

- **Kleje skórne** są produkowane z wykorzystaniem skór ssaków, zazwyczaj skór bydlęcych. Charakteryzują się one zazwyczaj większą wytrzymałością kohezyjną niż kleje kostne, co skutkuje niższą wytrzymałością na rozciąganie oraz większą kruchość.
- **Kleje kostne** są przede wszystkim przygotowywane z kości świeżo ubitych zwierząt. Niektóre kleje kostne są wytwarzane tylko z osseiny, która jest organiczną substancją międzykomórkową występującą w tkance kostnej¹⁵.
- **Kleje skórno-kostne**
- **Żelatyna** to oczyszczony składnik klejący, którym jest czysty kolagen. Może być pozyskiwany ze skóry lub kości zwierząt. Czysta żelatyna jest właściwie denaturowanym kolagenem w postaci czystej. Kleje glutynowe zawierają wiele zanieczyszczeń, co wpływa na ich barwę, powodując, że są żółte lub brązowe¹⁶. Żelatyna staje się sztywniejsza i bardziej krucha pod wpływem: upływu czasu, promieniowania UV, zmian wilgotności i temperatury.
- **Klej króliczy** jest wytwarzany wyłącznie ze skór króliczych¹⁷. Charakteryzuje się on wysoką wytrzymałością, ma on jednak niższą siłę wiązania w porównaniu z innymi klejami skórnymi. Wynika to z dużej zawartości tłuszczu w kleju, tłuszcz pozwala na zachowanie większej stabilności w warunkach o zmiennej wilgotności¹⁸.
- **Kleje rybne** są wytwarzane z skór ryb oraz ości, przede wszystkim z bielugi, dorsza i jesiotra. Są one dostępne w postaci płynnej. Skomplikowany proces ich produkcji oraz specyficzny surowiec mają

¹⁵Kremer-Pigmente, "Bone glue (63000)", Safety Data Sheet, Technical Data, Niemcy (2020), dostępne na: https://www.kremer-pigmente.com/elements/resources/products/files/63000_SDS.pdf, dostęp: 10.02.2023.

¹⁶Schellmann, N. C., "Animal glues: a review of their key properties relevant to conservation", NatSCA News, Issue 16, 2009, s. 6.

¹⁷Kremer-Pigmente, Bone glue (63000), hide glue (63010–63020), rabbit skin glue (63025, 63028, 23052), gelatin (63040), isinglass (63100), salianski-isinglass 63110, fish glue (63550), Franklin Hyde Glue (63500–63512)", Safety Data Sheet, Technical Data, dostępne na: <https://www.kremer-pigmente.com/en/>, dostęp: 10.02.2023.

¹⁸Doerner M., "Malmaterial und seine Verwendung im Bilde", 18th ed., Enke Verlag, Stuttgart, 1994, s. 98.

wpływ na wysoką cenę tego produktu. Charakteryzują się dużą lepkością i elastycznością¹⁹. W porównaniu z klejami pochodzenia ssaków kleje rybne wykazują mniejszą sztywność²⁰.

- **Karuk** jest klejem wytwarzanym z pęcherzy pławnych różnych gatunków ryb. Ma on postać całkowicie wysuszonych pęcherzy, cienkich płytek lub pasków. Proces produkcji karuku polega na wydobyciu pęcherza pławnego z ryby, umieszczeniu go w gorącej wodzie, oczyszczeniu z żył i mięśni, a następnie suszeniu²¹. Karuk jest bardzo czystym, naturalnym źródłem kolagenu. Badania wykazały, że karuk pozyskany z jesiotra zachowuje najlepiej swoje właściwości mechaniczne pod wpływem upływu czasu, światła, temperatury i zmian wilgotności w stosunku do innych klejów glutynowych²². Karuk charakteryzuje się także bardzo małym zabarwieniem, daje lekko żółte lub białawe roztwory²³.



4. Przygotowanie kleju

Przygotowanie kleju rozpoczyna się od mieszania go z wodą w odpowiednim stosunku wagowym. Klej powinien być zanurzony w zimnej wodzie do całkowitego spęcznienia. W zależności od formy kleju czas jego pęcznienia się różni. Klej w postaci małych drobin zmięknie w ciągu kilkudziesięciu

¹⁹Kremer-Pigmente, Fish Glue (63550), 2019, dostępne na:

https://www.kremer-pigmente.com/elements/resources/products/files/63550_SDS.pdf, dostęp: 10.02.2023.

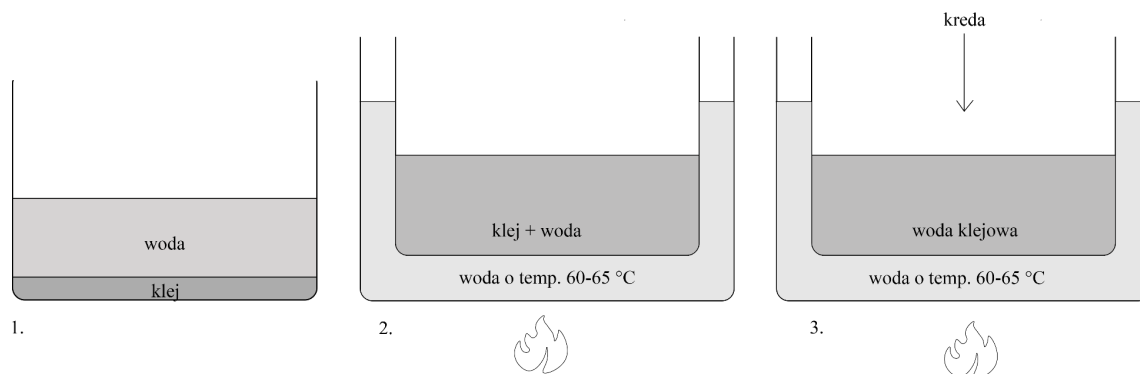
²⁰Coerd A., "Zum Leimen zu gebrauchen – Untersuchungen zu kaltflüssigen Glutinleimen", Restauo 113, 2007, s. 191-197.

²¹Schellmann N.C., "Animal glues: a review of their key properties relevant to conservation", s. 63.

²²Ibidem.

²³Ibidem.

minut, klej w grudkach potrzebuje już kilku godzin, a klej w postaci bloku może pęcznieć nawet kilkanaście godzin²⁴.



Rys. Schemat łaźni wodnej. Rys. Marta Hirschfeld.

²⁴Truax, T.R. "The Gluing of Wood", Department Bulletin No. 150, Forest Products Laboratory, Branch of Research, Forest Service, United States Department of Agriculture, Washington, D.C., June 1929, s. 10.



Fot. Klej króliczy przed spęznieniem i po.

WODA KLEJOWA:

10% klej glutynowy: 1000 g wody + 100 g kleju glutynowego (króliczego lub skórnego)

7% klej glutynowy: 1000 g wody + 70 g kleju glutynowego (króliczego lub skórnego)

Klej moczymy przez kilka godzin, żeby całkowicie spęzniał. Następnie rozpuścić w łaźni wodnej.

Ważnym czynnikiem wpływającym na właściwości kleju jest temperatura rozpuszczania. Optymalna temperatura wynosi 60°C. Należy jednak unikać przekraczania zakresu temperatur od 60°C do 65°C. W niższych temperaturach niż 60°C istnieje ryzyko rozwoju mikroorganizmów w kleju w późniejszym czasie. Z kolei temperatury wyższe niż 65°C mogą prowadzić do przyspieszonej degradacji kleju z powodu działania wysokiej temperatury. Badania wykazały, że zarówno wysokie temperatury, jak



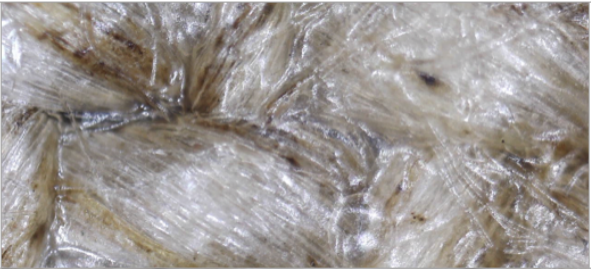
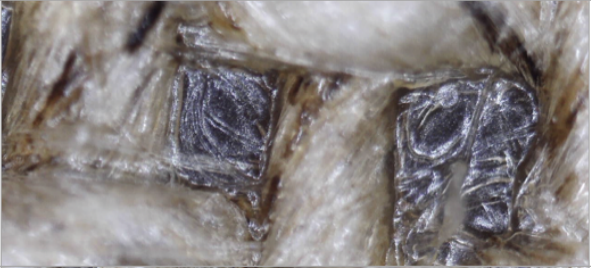
i długotrwałe podgrzewanie, nawet w temperaturach niższych niż 60°C, mogą znacząco zmniejszyć wytrzymałość kleju zwierzęcego²⁵.

Fot. Klej króliczy po rozpuszczeniu w łaźni wodnej.

Stosowanie łaźni wodnych jest powszechną praktyką w celu uzyskania większej kontroli nad temperaturą rozpuszczenia kleju. Proces ten jest wykonywany poprzez umieszczenie naczynia z napełnionym klejem w drugim naczyniu wypełnionym wodą. Następnie całość powoli podgrzewa się, dzięki temu temperatura wodnej łaźni może być łatwiej regulowana, a klej stopniowo rozpuszcza się w odpowiednich warunkach. Ten sposób ogrzewania kleju pozwala łatwiej uniknąć przypadkowego przekroczenia dopuszczalnych temperatur. Ważne jest, aby dostosowywać lepkość kleju do rodzaju sklejaney powierzchni. Jeśli procentowość przygotowanego kleju jest zbyt niska, klej może wnikać zbyt głęboko w podłoże, pozostawiając spoinę bez odpowiedniej ilości kleju. Natomiast zbyt wysoka procentowość kleju może uniemożliwić odpowiednią penetrację sklejaneych powierzchni. Różne typy klejów glutynowych mają odmienne lepkości. Na lepkość ma także wpływ sposób przygotowania kleju. W celu uzyskania roztworów klejowych o niskiej lepkości nie należy nadmierne rozcieńczać klejów o dużej lepkości. W takich sytuacjach lepiej jest użyć kleju o niższej lepkości²⁶.

²⁵Truax, T.R. "The Gluing of Wood", Department Bulletin No. 150, Forest Products Laboratory, Branch of Research, Forest Service, United States Department of Agriculture, Washington, D.C., June 1929, s. 10.

²⁶Schellmann, N. C., "Animal glues: a review of their key properties relevant to conservation", NatSCA News, Issue 16, 2009, s. 60.

20%	
15%	
10%	
7%	
5%	
3%	
0%	

Tab. Przedstawienie mocy klejenia płótna lnianego za pomocą kleju króliczego o różnej procentowości. Fotografie zostały wykonane za pomocą mikroskopu cyfrowego.



Fot. Klej skórny.



Fot. Klej króliczy.

Bibliografia:

- Coerdts, A., "Zum Leimen zu gebrauchen – Untersuchungen zu kaltflüssigen Glutinleimen", *Restaurio* 113, 2007.
- Doerner, M., "Malmaterial und seine Verwendung im Bilde", 18th ed., Enke Verlag, Stuttgart, 1994, s. 98.
- Rivers, S., Umney, N., "Conservation of Furniture", Butterworths-Heinemann, Oxford/Auckland, 2003,.
- Schellmann, N.C., "Animal Glues – their adhesive properties, longevity and suggested use for repairing taxidermy specimens".
- Schellmann, N.C., "Animal glues: a review of their key properties relevant to conservation", *Reviews in Conservation*, no. 8, 2007.
- Truax, T.R. "The Gluing of Wood", Department Bulletin No. 150, Forest Products Laboratory, Branch of Research, Forest Service, United States Department of Agriculture, Washington, D.C., June 1929.

Strony internetowe:

- Kremer-Pigmente, Bone glue (63000), hide glue (63010–63020), rabbit skin glue (63025, 63028, 23052), gelatin (63040), isinglass (63100), salianski-isinglass 63110, fish glue (63550), Franklin Hyde Glue (63500–63512)", Safety Data Sheet, Technical Data, dostęp na: <https://www.kremer-pigmente.com/en/>, dostęp: 10.02.2023.
- Kremer-Pigmente, "Bone glue (63000)", Safety Data Sheet, Technical Data, Niemcy (2020), dostęp na: https://www.kremer-pigmente.com/elements/resources/products/files/63000_SDS.pdf, dostęp: 10.02.2023.
- Kremer-Pigmente, Fish Glue (63550), 2019, dostęp na: https://www.kremer-pigmente.com/elements/resources/products/files/63550_SDS.pdf, dostęp: 10.02.2023.