

Odkyselování „in situ“

Jiří Neuvirt

1. Úvod

Původ kyselosti papíru

Papír je plošný heterogenní systém, jehož hlavní složkou jsou vlákna nejrůznějšího původu. V této práci půjde o papír vyrobený z vláken dřevné buničiny a dřevoviny. Nositelem pevnosti těchto vláken je lineární makromolekula celulózy doprovázená větším či menším množstvím ligninových látek podle použité technologie výroby buničiny. Aby na papír bylo možné psát, aniž by se písmo rozpíjelo, je ho nutné zaklížit. S rozvojem strojní výroby papíru došlo ve druhé polovině 19. století k zavedení pryskyřičného klížení. Jeho podstatou je vysrážení hlinitých solí pryskyřičných kyselin na povrchu vláken papíru ještě před nátokem na papírenský stroj. Vysrážený rezinát hlinitý se působením zvýšené teploty při sušení papíru rozprostře na povrchu vlákna a hydrofobizuje jej. Hlinité soli se do systému dodávají ve formě síranu a vznik rezinátu hlinitého je doprovázen vznikem ekvivalentního množství kyseliny sírové. Ta se adsorbuje na povrch vláken a je primární příčinou výchozí kyselosti takto vyráběného papíru. Dalším zdrojem kyselosti je i hydrolýza zbytkového síranu hlinitého, pokud byl přidán v nadbytku.

Kyselé prostředí podporuje hydrolytické i oxidační štěpení jak celulózového řetězce tak i ligninu. Výsledkem je vznik dalších kyselých sloučenin a rychlost degradace se tím zvýší, pokud se kyselé produkty hromadí v papíru (autokatalýza). Jestliže okamžitá rychlost degradace v určitém rozmezí pH je úměrná koncentraci vodíkového kationtu, pak z definice pH vyplývá, že pokles hodnoty pH o jednotku zvýší rychlost degradace 10x. Je tedy logické, že čím větší je možnost akumulace vznikajících kyselých látek v papíru, tím vyšší je urychlování jeho degradace. To samozřejmě závisí na typu kyselých látek, na možnosti jejich odvětrání a na kvalitě a velikosti povrchu vláken. Tyto skutečnosti se projeví při porovnávání různých podmínek při přirozeném i urychleném stárnutí papíru.^{/1-3/}

Odkyselování

Odkyselování je proces, který neutralizuje kyselé látky ve struktuře papíru. Do papíru je dodána alkalická látka, která kyseliny převede na neutrální sůl a je vhodné, aby se sama nakumulovala do struktury papíru a dodala papíru alkalitu (vytvořila tzv. alkalickou rezervu). Spotřeba alkalické látky je dána kyselostí papíru.

Kyselost papíru („**kyselou rezervu**“) definujeme jako obsah kyselin vztažených na hmotnostní jednotku papíru. Analogicky alkalita (**alkalická rezerva**) je obsah alkálií vztažených na hmotnostní jednotku papíru. Používáme jednotky *mol/kg* nebo vyjádření v %CaCO₃.

Podívejme se na teoretickou závislost kyselosti respektive alkality na hodnotě pH vodného výluhu papíru. Pokud jde o silnou a plně disociovanou kyselinu resp. zásadu. Je tato závislost znázorněna plnou silnou zelenou čarou na [obr. 1](#). Má tvar esovité křivky se strmým nárůstem kyselosti resp. alkality u nízkých resp. vysokých hodnot pH. (To je dáno definicí pH jako záporně vzatým logaritmem koncentrace vodíkových iontů). Doporučované hodnoty alkalické rezervy kolem 4 mol/kg je na křivce dosaženo při značně vysokém pH > 11,7. Tak vysoké pH způsobuje žloutnutí papíru, zejména pokud obsahuje nebělené buničiny a dřevovinu, a také podporuje degradaci celulózy. V praxi se proto používá látek ve vodě málo rozpustných schopných reagovat s kyselinou za vzniku sloučenin, které vytěkají, nebo jsou inertní.

- Nejčastěji jde uhličitany Ca a Mg, které se aplikují ve formě hydrogenuhličitanu rozpuštěného ve vodě nasycené oxidem uhličitým. V tomto roztoku se odkyselovaný materiál koupe. Případná alkalická rezerva vznikne sorpcí rozpuštěných karbonátů na povrchu vláken a v malé míře jako zbytek po odpaření roztoku při sušení papíru.
- Další látkou je MgO, který ve formě submikronových částic se aplikuje do papíru ve formě aerosolu v proudu plynu, nebo jako suspenze v nevodném rozpouštědle. Do této kategorie patří i aplikace speciálně připravených suspenzí Ca(OH)₂ a Mg(OH)₂ ve vyšších alkoholech. ^{16/}
- Velkou skupinu odkyselovacích látek tvoří alkyl-alkoxymagnezium karbonáty. Jejich vývoj byl veden snahou získat látky, které jsou dobře rozpustné v organických kapalinách, které minimálně rozpouští inkousty, barvy a lepidla v odkyselovaných materiálech při odkyselovací koupeli.
- Existují i postupy odkyselování látkami v plynné fázi jako je amoniak a těkavé aminy. Získaná alkalická rezerva není stabilní.

- Odkyselování „in situ“ je předmětem této zprávy

2. Odkyselování „in situ“

Jde o odkyselovací postup, kdy odkyselujeme jen knižní blok případně jeho části, aniž je postupem dotčena zbývající část knihy. Důležité je, že knihu nerozebíráme a vazba zůstává zachována. Zde navržená metoda rozvíjí ideu, kterou publikoval Page a kol. v roce 1996.^{18,91} konečná podoba je následující:

Mezi desku a knižní blok vložíme PE folii, která ji ochrání před zvlhčením. Podle plošné hmotnosti papíru bloku zhruba za každý 6. list vložíme list *alkalického papíru* a za každý 12. list vložíme *filtrační papír* s vypočítaným obsahem vody. Celý soubor vakuově zabalíme. Atmosférický tlak stlačí knižní blok a umožní celoplošnou a rovnoměrnou difúzi vody z filtračního papíru do knižního bloku. Tím se vytvoří vhodné prostředí pro odkyselovací reakci, která probíhá tak, že alkalické látky z alkalického papíru se šíří do knižního bloku difúzí ve více méně spojitém filmu vody na vnitřním povrchu papíru. Zde probíhá neutralizace jak volných kyselin adsorbovaných na povrchu vláken, tak kyselých skupin, které jsou součástí makromolekul vláken. Rychlost difúze a tím i doba potřebná pro odkyselení závisí na kvalitě (spojitosti) zmíněného vodního filmu. Ta je dána množstvím vody, vzájemným kontaktem listů knihy a jejich zaklížením. Kontakt listů je při daném množství vody a daném stlačení ovlivněn plošnou rovnoměrností jednotlivých listů včetně filtračního papíru. Po třech až sedmi dnech je odkyselení skončeno, obal otevřeme, vyjmeme vlhké filtrační papíry, nahradíme je suchými a knihu obložíme novinami a znovu vakuově zabalíme. Po dvou dnech obal otevřeme a podle potřeby postup opakujeme. Pokud pro sušení použijeme filtrační papír a noviny předsušené při 105°C v sušárně, je kniha suchá maximálně po dvou zabaleních.

Použité materiály a postupy

Filtrační (absorpční) papír (FP) – vnáší do knižního bloku nezbytnou vlhkost, a proto musí i po nasáknutí vodou zůstat dobře manipulovatelný, aby v tomto stavu šel dobře zakládat do knižního bloku. Jako nejvhodnější se z tohoto hlediska ukázal filtrační karton (260g/m²) od francouzské firmy „CANSON“.

Alkalický papír (AP) – je naplněný ve vodě málo rozpustnou alkalickou látkou schopnou reakce s kyselinami v papíru. Jeho hlavní funkce je vnést alkálii do papírového bloku a

umožnit její rovnoměrný transport do hmoty bloku. Vkládáním AP se nutně zvětšuje tloušťka bloku. Proto je nezbytné, aby AP byl co nejtenčí. Po úvodních pokusech, kdy byly použity k tomu účelu připravené laboratorní papíry plněné CaCO_3 nebo Ca(OH)_2 , jsme k odkyselování použili průmyslově vyrobený cigaretový papír (20g/m²), který je z hlediska tloušťky a nezaklížení pro tento účel optimální. Levnější alternativa může být papír biblový.

Papír „Micro Chambers“ - představuje kombinaci FP a AP v jednom listu. Jeho plošná hmotnost je 66g/m² a je naplněn CaCO_3 a molekulovým sítem a jeho původní určení je k balení různých sbírkových předmětů, kterým má díky plnidlům poskytnout ochranu zejména před polutanty. Jeho kapacita pro vodu je menší než u filtračního papíru a vzhledem k jeho nízké plošné hmotnosti jich musíme použít víc pro dodání potřebného množství vody. S mokřím je i horší manipulace. Odhadem je proces o 100% pracnější.

Ca(OH)_2 – pro plnění laboratorně vyráběného papíru byl použit vápenný hydrát pro stavební účely, který obsahuje do 10% Mg(OH)_2 . Vyrobený papír byl skladován bez přístupu vzduchu, aby se zabránilo přeměně Ca(OH)_2 na CaCO_3 .

NH_4HCO_3 – produkt pro potravinářské účely. Pevný zbytek po rozkladu: <0,5%. Pro aplikaci je připraven vždy čerstvý vodný roztok, kterým je zvlhčen filtrační papír. Skladování pevné látky je nutné v hermeticky uzavřeném obalu.

Kniha 1 – Balík K.: Nedělní a sváteční čítanka (Praha 1923), vytištěná na střednějemném papíře (60g/m²) s obsahem dřevoviny cca 20%, kysele klížená. Pokud to není výslovně uvedeno, jedná se při experimentech vždy o tuto knihu, které je k dispozici asi 15 exemplářů.

Kniha 2 – Herman Suderman: Frau Sorge (Stuttgart 1901) vytištěná na papíře z bělené buničiny (91g/m²), kysele klížená, označená jako vzorek 630.

Pevnostní vlastnosti – měřeny na horizontální trhačce Alwetron výrobek firmy Lorentzen-Wettré. Testován je vždy celý tiskový arch, který v případě *Knihy 1* je tvořen 12 listy a 8 listy v případě *Knihy 2*. Z tiskového archu získáme 10 zkušebních souborů, z nichž každý obsahuje po jednom zkušebním proužku z každého listu. Pět zkušebních souborů necháme stárnout a pět zbývajících necháme jako srovnávací.

Stanovení alkalické rezervy – postupujeme podle ČSN ISO 10716

Stanovení pH horkého výluhu – standardní postup byl modifikován, aby se snížilo množství potřebného vzorku. Využil se materiál, u kterého se stanovovala alkalická rezerva. Ke stanovení byl vzat přesně 1g vzorku nastříhaného na malé kousky a vložen do 50ml destilované vody v 250ml Erlenmayerově baňce, jejíž hrdlo je zakryto hodinovým sklem. Směs přivedeme opatrně k varu a 5 minut velmi mírný var udržujeme (hodinové sklo nesmí na hrdle baňky poskakovat). Poté odstavíme a necháme za občasného promíchání 30 min

chladnout. Vychladlý vzorek podle potřeby dochladíme pod vodou na laboratorní teplotu a stanovíme v něm pH. Měříme-li mimo baňku, vzorek musíme do ní kvantitativně vrátit (včetně oplachu elektrody a pomocné nádoby). Poté vzorek zředíme destilovanou vodou na cca 100ml a uvedeme k varu, odstavíme a dále pokračujeme podle postupu na stanovení alkalické rezervy.

3. Praktický postup při odkyselování „in situ“

V minulém roce jsme hledali optimální postup vnesení potřebného množství vody do odkyselovaného souboru. Naděje vkládaná do aplikace superabsorbentů se nesplnila, neboť po jejich zvlhčení dostaneme vrstvu gelu velmi nerovnoměrné tloušťky, a vznikají problémy s rovnoměrností plošného obsahu vody. Ukázalo se, že technicky nejschůdnější je vnesení potřebného množství vody do souboru prostřednictvím kvalitního filtračního kartonu o plošné hmotnosti kolem 260 g/m². Tento materiál je dobře manipulovatelný i v mokřem stavu a snadno se připraví rovnoměrně provlhčený list s požadovaným obsahem vody.

Výpočet množství vody

Obsah vody v odkyselovaném souboru by neměl být nižší než 16% vztaženo na veškerý papírový materiál (tj. knižní blok, filtrační papír a alkalický papír) ve vzduchosuchém stavu. Ten tedy musíme určit především. Z hlediska manipulace i rovnoměrnosti odkyselení je nutné listy alkalického a filtračního papíru formátově přizpůsobit knižnímu bloku.

Hmotnost knižního bloku (KB) - je rozdíl hmotnosti knihy (*K*) a knižních desek (*D*). Hmotnost knižních desek s přijatelnou přesností stanovíme tak, že na váhy postavíme jakýkoli předmět zakončený nahoře hrotem, o který opřeme přední (proti hřbetu) okraj otevřené (působením gravitace) knižní desky. Knihou zvolna pohybujeme nahoru a dolů a dbáme, aby se podepření desky neposunulo směrem ke hřbetu. Maximální zjištěná váha (*D*₁) odpovídá zhruba polovině hmotnosti první desky. Totéž provedeme s druhou deskou a získáme *D*₂. Hmotnost knižních desek je:

$$D = 2D_1 + 2D_2$$

Hmotnost knižního bloku:

$$KB = K - D$$

Z hmotnosti knižního bloku, počtu jeho listů a jejich rozměru vypočítáme plošnou hmotnost papíru (*PH_k*) použitého v knize

$$PHk = KB/(n_B * \check{s} * v),$$

kde

n_B je počet listů knižního bloku,
 \check{s} a v jsou šířka resp. výška listu

To je nutné k tomu abychom se rozhodli kolik alkalických papírů použijeme na odkyselení. Z dosavadních experimentů vyplynulo, že plošná hmotnost vrstvy odkyselovaných papírů mezi dvěma alkalickými papíry by neměla být o mnoho větší než 400g/m^2 . Bude-li např. plošná hmotnost papíru knihy 60g/m^2 pak by vrstva měla být asi 6 listů (360g/m^2). Bude-li mít knižní blok 144 listů, budeme potřebovat $144/6 = 24$ listů alkalického papíru.

Obdobná úvaha platí pro stanovení počtu filtračních papírů. Zde plošná hmotnost vrstvy mezi dvěma listy filtračního papíru o plošné hmotnosti 260g/m^2 by neměla příliš přesáhnout 800g/m^2 , aby filtrační papír měl dostatečnou kapacitu na vodu, která bude potřebná na navlhčení odkyselovaného souboru. Naše dosavadní zkušenosti ukazují, že kapacita filtračního papíru pro vodu je minimálně 100% jeho výchozí hmotnosti. Pak při jeho plošné hmotnosti 260g/m^2 lze jím do knihy vnést 260g/m^2 vody. Požadujeme-li, aby odkyselovaný soubor byl např. zvlhčen 20% vody, pak 260g/m^2 vody stačí na 1300g/m^2 výchozí papírové hmoty (včetně filtračního a alkalického papíru) v odkyselovaném souboru. Po odečtení 260g/m^2 filtračního papíru zbývá 1040g/m^2 na blok knihy a alkalický papír. Dodržení výše zmíněných 800g/m^2 nám tedy skýtá možnost i většího zvlhčení než 20%. Pro stanovení počtu listů filtračního papíru lze přítomnost alkalického papíru zanedbat, protože jeho plošná hmotnost je velmi nízká (20 až 25g/m^2).

Vrátíme-li se k našemu příkladu knižního bloku se 144 listy o plošné hmotnosti 60g/m^2 vidíme, že mezi listy filtračního papíru lze mít 13 listů bloku ($13 * 60 = 780$), abychom nepřekročili hodnotu 800g/m^2 . Z praktických důvodů použijeme filtrační papír za každý 12. list bloku a celkový počet listů filtračního papíru bude 12, neboť $144/12 = 12$.

Ted' můžeme vypočítat množství vody potřebné na odkyselení (V) při zvlhčení 20%:

$$V = 0,2*(KB + FP + AP)$$

kde KB , FP a AP jsou hmotnosti knižního bloku, příslušného počtu listů filtračního papíru a alkalického papíru v potřebném formátu.

Tímto množstvím vody zkropíme filtrační papíry a vakuově zatavíme asi na dvě hodiny, aby se voda rovnoměrně rozptýlila do celé jejich hmoty. Při odkyselování více knih lze mít mokré papíry příslušných rozměrů připravené předem a několik dní vakuově zatavené. Uvedený

výpočet lze vtělit do Excelové tabulky a postup tím zjednodušit na rutinní vkládání potřebných dat.

Vlastní odkyselení probíhá tak jak je uvedeno výše.

Zajímavé je porovnání požadovaného obsahu vody v papíru knihy se skutečným stavem na konci odkyselení. Na [obr. 2](#) jsou na vodorovné ose hodnoty požadovaného (rovnovážného) obsahu vody v odkyselovaném souboru na konci odkyselení a na svislé ose skutečné hodnoty v jednotlivých složkách souboru. Na vedlejší svislé ose jsou hodnoty počátečního obsahu vody ve filtračním papíru. Čárkovaná přímka znázorňuje ideální rovnovážný stav, kdy všechny složky odkyselovaného souboru mají stejný (požadovaný) obsah vody. Reálný stav na konci odkyselení je takový, že filtrační papír má poněkud vyšší obsah vody a zbylé papíry nižší. Tento rozdíl je tím větší, čím je systém víc vzdálen od rovnovážného stavu. To je případ experimentu znázorněného na obrázku bodem, který odpovídá obsahu vody ve filtračním papíře na konci odkyselení 42,2%. Ten je evidentně daleko od rovnovážného stavu. Je to způsobeno tím, že v tomto případě připadal jeden list FP na 26 listů knihy, doba odkyselování byla 4 dny a migrace vody nedosáhla rovnováhy. V dvou zbylých případech je tento poměr 1:18 a doba odkyselování 5 dní, což z hlediska rovnoměrného rozdělení vody je již dostačující.

4. Výsledky a diskuze

Vliv alkalické sloučeniny na pH a alkalickou rezervu

Alkalické sloučeniny použité při vývoji metody jsou uvedeny v [Tab. 1](#) spolu s dosaženými hodnotami pH a alkalické rezervy. Vidíme, že samotný CaCO_3 v rozumně krátké době nestačí na vytvoření alkalické rezervy, která by stála za zmínku. Jiná situace nastane, pokud současně s listem, který obsahuje CaCO_3 , je vložen list naplněný silně bázičným anexam v OH formě. Ten část CO_3^{2-} aniontů přemění na OH^- aniony, které jsou silnější bázi a systém se chováním přiblíží aplikaci Ca(OH)_2 . Cena za toto vylepšení je vysoká a pokus byl vykonán pro lepší porozumění mechanismu tvorby alkalické rezervy při odkyselování „in situ“, než aby měl naději na praktické využití.

Další varianta, která zvýší alkalickou rezervu, je použití roztoku hydrogenuhličitanu amonného (cukrářské kvasnice - NH_4HCO_3) při zvlhčování filtračního papíru. Kladný efekt lze vysvětlit tím, že tato sloučenina se po vakuovém zabalení rozkládá na NH_3 , vodu a CO_2 .

Vzniklý čpavek přispívá k neutralizaci kyselosti a oxid uhličitý zvyšuje rozpustnost CaCO_3 , čímž usnadňuje jeho difúzi v souboru a adsorpci na vláknech.

Tabulka 1: Přehled použitých alkalických sloučenin

Alkalická sloučenina	Dosažené pH (horký výluh)	Dosažená alkalická rezerva	
		(% CaCO_3)	(mol/kg)
Aplikace „in situ“			
Bez alkalické sloučeniny	4,3	-0,15	-0,03
CaCO_3	5,9	0,15	0,03
CaCO_3 + molekulové síto	6,0	0,15	0,03
CaCO_3 + NH_4HCO_3	7,25	0,35	0,07
CaCO_3 + silně bázičtý anex	6,0 – 6,4	0,3 – 0,4	0,06 – 0,08
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	10,2 – 10,6	2,2 – 3,1	0,44 – 0,62
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ + CO_2	8,8 – 9,2	2,2 – 2,7	0,44 – 0,54
Srovnávací metoda (Ing. L. Webrová, Národní archiv ČR)			
MMMC (počet postřiků: 1 – 3)	6,2 – 9,0	0,25 – 1,29	0,05 – 0,26

Na druhé straně použitím $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v odkyselovacím papíru poměrně snadno dosáhneme dostatečné alkalické rezervy, ale za cenu **zežloutnutí** odkyselovaného materiálu v důsledku vysokého pH. Částečně tomu lze odpomoci umístěním odkyseleného materiálu do atmosféry CO_2 . To sníží pH z hodnoty kolem 10,5 na 9,2 a zežloutnutí je méně intenzivní.

Důležitým faktorem, který ovlivňuje získanou alkalickou rezervu, je kvalita vláken. V následujícím odstavci, který pojednává o rovnoměrnosti alkalické rezervy, uvidíme, že např. filtrační papír, vyrobený z mechanicky neopracovaných vláken bělené buničiny má daleko menší schopnost akumulovat na svém povrchu alkalickou rezervu. Ovšem zřejmě zde funguje ještě i jiný mechanismus: Střednějemný papír odkyselované Knihy-1 je ve srovnání s filtračním papírem složitý acidobázičtý systém (rezináty, hlinité soli, kyselé skupiny na skeletu celulózy a ligninu, volné kyseliny). $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je silná báze a jejím působením se v systému zvýší podíl odpovídajících bázičtých forem. Pokud následně stanovujeme standardním postupem alkalickou rezervu (okyselení a zpětná titrace zbylé kyseliny louhem), tak paradoxně čím odkyselovaný papír obsahuje více kyselin, tím větší bude mít po odkyselení alkalickou rezervu.¹⁷¹

Na tomto místě se znovu podíváme na [obr.1](#). Vedle již zmiňované křivky, která dává do vztahu alkalickou rezervu a pH pro případ ideálně disociované báze, jsou v grafu body, které znázorňují všechny pokusy, kde byla zjišťována dosažená alkalická rezerva a pH vodného

výluhu a dále zeleně vyznačená oblast znázorňující obvykle požadovanou alkalickou rezervu 0,4mol/kg (2% CaCO₃) při zachování neutrální hodnoty pH. Body, které jsou spojeny úsečkami, znázorňují pokles pH a alkalické rezervy konkrétního vzorku po urychleném stárnutí. Tři modré úsečky odpovídají třem úrovním aplikace MMMC postřikem. Body, které mají zápornou alkalickou rezervu, jsou buď neodkyselené, nebo nedostatečně odkyselené vzorky, nebo vzorky, které rezervu ztratily v průběhu stárnutí. Detailnější pohled na tuto oblast s různě odkyselenými papíry a změnou po stárnutí je na [obr.1a](#). Bílé body na grafech označují výchozí hodnoty před stárnutím, další dva body postupně označují stárnutí při 105°C a při 80°C v uzavřeném prostoru.

Za zmínku též stojí body znázorněné fialovou hvězdičkou, které představují vzorky odkyselené Ca(OH)₂, ale poté umístěné do vaku, který se následně naplnil CO₂, a tam ponechány do druhého dne. Vidíme, že oproti původnímu vzorku (znázorněn zelenými trojúhelníčky) se pH snížilo z hodnoty 10 a více na 9 při zachování alkalické rezervy a viditelného snížení žlutosti. Tyto body pokrývají celý rozsah alkalické rezervy, protože byly vzaty z pokusu, který ověřoval vzdálenost, do které se v knižním bloku za daných podmínek rozšíří alkalita z vloženého alkalického papíru a jaká je její úroveň.

Vliv podmínek odkyselení na rovnoměrnost alkalické rezervy

Pro vývoj metody bylo důležité znát kinetiku ukládání alkalické rezervy v jednotlivých listech odkyselovaného bloku v závislosti na rozložení alkalických a filtračních papírů a na době odkyselování. Na [obr.3 až obr.6](#) jsou znázorněny alkalické rezervy listů knihy i filtračního papíru v závislosti na pozici daného listu vzhledem k alkalickým papírům. Hodnota alkalické rezervy vloženého alkalického papíru je pouze symbolická a znázorňuje jeho umístění. Ve skutečnosti se pohybuje kolem 18% CaCO₃. Údaj AP(1:6) znamená, že na jeden list alkalického papíru připadá šest listů knižního bloku, a FP(1:12) udává, že na jeden list filtračního papíru, kterým vnášíme do souboru vodu, připadá 12 listů knižního bloku. Údaj 6,5d znamená, že odkyselování trvalo 6,5 dne.

Z porovnání výsledků na [obr. 3 až 6](#) vyplývá, že rozložení alkalické rezervy je prakticky nezávislé na pozici filtračního papíru, a že doba 6 dní je dostatečná k tomu, aby dosažená alkalická rezerva byla zhruba stejná ve všech listech knižního bloku. Za tuto dobu soubor získá alkalickou rezervu větší než 2,5% CaCO₃ je-li AP(1:6), nebo větší než 2% CaCO₃ je-li AP(1:12). To odpovídá plošné hmotnosti bloku papírů mezi sousedními alkalickými papíry 360 resp. 720 g/m².

Na obrázcích dále vidíme nesrovnatelně nižší alkalickou rezervu, kterou získá filtrační papír. Důvod tohoto jevu je diskutován v předcházejícím odstavci.

Vliv odkyselení na stabilitu papíru při urychleném stárnutí

Zvolené podmínky stárnutí:

- Suché stárnutí při 105°C v laboratorní sušárně s nucenou cirkulací vzduchu a odvětráním do vnějšího prostředí.
- Stárnutí v uzavřeném prostoru při 80°C, vzorek byl před uzavřením klimatizován při 23°C a 40% r.v. Vzorek je zataven do kompozitní folie TROPAC III (PE-Al-PTFE), vnitřní prostor v obalu je vymezen skleněnou nádobkou do níž je vzorek vložen.

Pevnostní vlastnosti

Hlavním materiálem, na kterém je metoda vyvíjena a ověřována, je *Kniha 1* z roku 1923, vytištěná na střednějemném papíru s obsahem dřevoviny cca 20% a kyselě klížená s hodnotou pH horkého výluhu 4,3. Této knihy je k dispozici více exemplářů.

Původní idea byla porovnávat identické stránky nebo tiskové archy různě odkyselených a neodkyselených exemplářů této knihy. Bohužel podrobné hodnocení pevnostních testů ukázalo, že i když vezmeme stejné tiskové archy z různých exemplářů knihy daného vydání, stále to není zárukou, že jde o stejný papír z hlediska jeho vlastností, které ovlivňují pevnost. Kolísání bylo natolik významné, že často překrylo efekt odkyselení. Proto byly srovnávací testy vlivu odkyselení na změnu pevnostních vlastností stárnutím prováděny podle následujícího schématu:

Z odkyseleného tiskového archu jsou připraveny zkušební proužky na testy pevnostních vlastností. Část těchto proužků je stárnutá a část ponechána nestárnutá.

Stejně postupujeme u neodkyseleného tiskového archu.

Vliv stárnutí vyjádříme jako procento zachování testované pevnostní vlastnosti stárnutého vzorku oproti vzorku nestárnutému. Vliv kolísání výchozích pevnostních vlastností papíru je tím eliminován.

Protože i samotné navlhčení a usušení papíru ovlivňuje jeho pevnostní vlastnosti je nutné jako neodkyselený papír brát papír, který prošel stejnou zvlhčovací procedurou jako odkyselený papír, ale bez vloženého alkalického papíru.

Přehled výsledků

V následující tabulce ([Tab.2](#)) jsou uvedeny výsledky stárnutí za různých podmínek pro knižní bloky odkyselené alkalickým papírem plněným CaCO_3 . Pro porovnání efektu odkyselení bylo vybráno stárnutí v uzavřeném prostoru při 80°C po dobu 30 dní s tím, že vzorky jsou před vložením do uzavřeného prostoru klimatizovány při 23°C a 40% r.v. Tyto podmínky způsobí dostatečně velkou degradaci, aby bylo možné rozlišit vliv různých variant odkyselení na stabilitu odkyseleného materiálu.

Pro srovnání bylo v některých případech provedeno i stárnutí suchým teplem při 105°C . Ukazuje se, že tato metoda je šetrnější.

V dalších tabulkách ([Tab.3 a 4](#)) jsou uvedeny změny po stárnutí u materiálů odkyselených jedno- až trojnásobným postřikem MMMC (srovnávací metoda) a různými variantami vložení alkalického papíru plněného $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Na [obr. 7](#) je shrnutí vlivu jednotlivých typů odkyselení na zachování hodnot tržného zatížení a protažení papíru odkyselované Knihy-1. Vidíme, že odkyselení ve všech případech vede k výraznému zlepšení odolnosti vůči stárnutí a je srovnatelné se standardně používaným postupem postřikem metanolovým roztokem MMMC. Zajímavé je, že vzorky odkyselené $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s vysokým pH mají velmi příznivý vliv na odolnost protažení vůči stárnutí. Teplem pravděpodobně dochází k plastifikaci dřevoviny a struktura papíru snese větší deformaci. Doba stárnutí nebyla tak dlouhá aby u odkyselených vzorků s malou nebo prakticky žádnou alkalickou rezervou došlo k takovému poklesu pH, které výrazně urychlí degradaci. Nicméně se ukazuje, že vysoká alkalická rezerva se při stejných podmínkách stárnutí rychleji spotřebovává ([obr.8](#)), takže navyšování alespoň určitého typu alkalické rezervy neprodlouží úměrně její trvání. Podobně pH u odkyseleného vzorku stárnutím klesá a limitně se přibližuje hodnotě neodkyseleného vzorku, u kterého se stárnutím hodnota pH prakticky nemění ([obr.8a](#)).

Na [obr.7a](#) a [obr.7b](#) jsou uvedeny výsledky stárnutí Knihy-2. Je stanoveno zachování tržného zatížení a protažení různě odkyselených tiskových archů, dále archu, který prošel jen zvlhčením bez přítomnosti alkalického papíru, a archu, který byl před odkyselením z knihy vyjmut a je označen jako „původní“. Pouhým zvlhčením a usušením papíru (bez odkyselení) dojde k výrazné změně pevnostních vlastností v podélném směru oproti původnímu papíru. Tržné zatížení klesne z hodnoty 3,18kN/m na 1,66kN/m. Naopak protažení se zvýší z hodnoty 0,72% na 1,49%. Chceme-li posoudit vliv různých typů odkyselení musíme jej proto porovnávat vůči stejným způsobem zvlhčenému a usušenému papíru jako při odkyselovacím procesu^{1 4 /} Tento srovnávací vzorek je označen jako „bez AP“. V porovnání s ním jsou

odkyselené vzorky stabilnější, i když ne tak výrazně jak tomu je u střednějemného papíru Knihy-1. Hodnoty odpovídající původnímu nezvlhčenému vzorku jsou vyznačeny jinými barvami, abychom zdůraznili, že jej nelze použít k porovnání vlivu podmínek odkyselování. Celkem očekávaný je méně poškozující vliv suchého tepla při 105°C ve srovnání se stárnutím v uzavřeném prostoru při 80°C.

Tabulka 2: Odkyselení CaCO₃, změna TZ a protažení stárnutím za různých podmínek

Vlastnost - vzorek	Odkyselený	Neodkyselený	Podmínky stárnutí
Tržné zatížení vzorek 615 VA17	98,2%	86,9%	105°C, 13 dní
Tržné zatížení vzorek 615 VA19	93,5%	86,1%	105°C, 13 dní
Protažení vzorek 615 VA17	93,8%	87,6%	105°C, 13 dní
Protažení vzorek 615 VA19	87,7%	81,0%	105°C, 13 dní
Tržné zatížení vzorek 616 VA3	1,86kN/m	1,73kN/m	80°C, 40% r.v., 5 dní
Tržné zatížení vzorek 622 VA13	---	75,5%	80°C, 40% r.v., 30 dní
Protažení vzorek 622 VA13	---	65,4%	80°C, 40% r.v., 30 dní
Tržné zatížení vzorek 617 VA13	87%	72%	80°C, 40% r.v., 30 dní
Protažení vzorek 617 VA13	78%	62%	80°C, 40% r.v., 30 dní
Tržné zatížení vzorek 617 VA15	96%	82%	105°C, 28 dní
Protažení vzorek 617 VA15	83%	69%	105°C, 28 dní

Tabulka 3: Odkyselení postříkem MMMC, změna TZ a protažení stárnutím při 80°C, 40% r.v., 30 dní

Vlastnost - vzorek	Změna stárnutím	pH nestár.	pH stár.	Alk.rez.nestár.	Alk.rez.stár.
Tržné zatížení vzorek 627 1x	86,5%	6,19	5,19	0,248	0,084
Tržné zatížení vzorek 627 2x	83,7%	8,31	6,33	0,594	0,435
Tržné zatížení vzorek 627 3x	85,9%	8,97	7,73	1,287	0,767
Protažení vzorek 627 1x	78,8				
Protažení vzorek 627 2x	78,3				
Protažení vzorek 627 3x	80,6				
Tržné zatížení - vz.neodkyselený	75,5%	4,1	4,1	-0,15	-0,15
Protažení - vz. neodkyselený	65,4%				

Tabulka 4: Odkyselení Ca(OH)₂, změna TZ a protažení stárnutím při 80°C, 40% r.v., 30 dní

Vlastnost - vzorek	Změna stárnutím	pH nestár.	pH stár.	Alk.rez.nestár.	Alk.rez.stár.
Tržné zatížení - vz. 628 AP(1:12), 3d	82,7%	10,0	9,0	2,0	1,6
Tržné zatížení - vz. 629 AP(1 : 12), 7d	88,5%	10,2	8,7	2,18	0,89
Tržné zatížení - vz. 629 AP(1 : 6), 7d	92,0%	10,5	9,6	3,15	2,04
Protažení - vz. 628 AP(1:12), 3d	86,0%				
Protažení - vz. 629 AP(1 : 12), 7d	86,0%				
Protažení - vz. 629 AP(1 : 6), 7d	94,3%				
Tržné zatížení - vz.neodkyselený	75,5%	4,1	4,1	-0,15	-0,15
Protažení - vz. neodkyselený	65,4%				

Změny barevnosti a reflexní spektra

K barevné změně dochází již při vlastním odkyselení. Pokud pH nepřekročí významně hodnotu 7 (při odkyselení pomocí CaCO_3), dojde ke snížení převážně jen hodnoty L^* a změna je barevně neutrální. Následným stárnutím, jak suchým teplem tak stárnutím v uzavřeném prostoru, dojde prakticky ke stejné barevné změně dE s tím, že působením suchého tepla vzorky, bez ohledu na to zda jsou odkyselené nebo ne, spíše žloutnou, kdežto v uzavřeném prostoru šednou. Při odkyselení $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kdy hodnota pH se pohybuje kolem 10, vzorky výrazně zežloutnou a následným stárnutím v uzavřeném prostoru šednou. Celková změna dE po odkyselení a stárnutí je téměř dvojnásobná ve srovnání s odkyselením pomocí CaCO_3 .

Tabulka 5: Barevné změny po stárnutí

Vzorek	L^*	a^*	b^*	
Výchozí neodkyselený vzorek	79,07	3,68	18,51	
	dL^*	da^*	db^*	$dE(\text{Lab}^*)$
Odkyseleno CaCO_3 nestárnutý	-3,5	-0,02	1,3	3,73
Neodkyselený stárnutý 105°C	-5,04	2,76	4,57	7,34
Odkyseleno CaCO_3 stárnutý 105°C	-4,96	1,66	4,83	7,12
Neodkyseleno stárnutý 80°C uzavřený	-7,23	1,75	-0,73	7,48
Odkyseleno CaCO_3 stárnutý 80°C uzavřený	-7,61	1,64	0,51	7,8
Odkyseleno $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nestárnutý	-5,83	0,81	10,16	11,74
Odkyseleno $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stárnutý 80°C uzavřený	-10,85	3,00	7,06	13,29

Spektrální křivky

Pro úvahy o typech chromoforů a jejich podílu na barevných změnách jsou vhodnější reflexní spektra. Jejich průběh je poměrně monotónní. Pro zvýraznění změn v důsledku odkyselení a následného stárnutí použijeme relativní diferenční spektra.

Relativní diferenční spektrum, které vystihuje např. vliv odkyselení, získáme následující operací:

$$\text{Rel dif } R_\lambda(\text{odkys}) = (R_\lambda(\text{původní}) - R_\lambda(\text{odkys})) * 100 / R_\lambda(\text{původní})$$

Podobně vliv stárnutí:

$$\text{Rel dif } R_\lambda(\text{stár}) = (R_\lambda(\text{nestár}) - R_\lambda(\text{stár})) * 100 / R_\lambda(\text{nestár})$$

a vliv odkyselení a následného stárnutí:

$$\text{Rel dif } R_\lambda(\text{odkys+stár}) = (R_\lambda(\text{původní}) - R_\lambda(\text{odkys+stár})) * 100 / R_\lambda(\text{původní})$$

Tato spektra jsou na obr. 9 a 10. Na [obr. 9](#) je zachycen vliv samotného odkyselení (křivky s bílými body), nebo samotného stárnutí různě odkyselených vzorků (plné čáry). Na první

pohled je patrná příčina výrazného zežloutnutí vzorků při odkyselení Ca(OH)_2 – intenzivní absorpční pás s maximem u 420nm. Na druhé straně mírně barevně neutrální ztmavnutí papíru, který je odkyselen CaCO_3 je charakterizováno nízkou absorpcí v celém rozsahu viditelného spektra, s nevýraznými maximy u 420 a 590nm. Vliv samotného stárnutí je rozdílný podle toho, čím byl papír odkyselen. U vzorku odkyseleného Ca(OH)_2 stárnutí je provázeno vznikem absorpčního pásu s maximem u 520nm. U vzorku odkyseleného CaCO_3 je stárnutí provázeno vznikem absorpčního pásu s maximem u 430nm, pás je intenzivnější než předchozí a monotónně klesá směrem k dlouhým vlnovým délkám. S mírně větší intenzitou, ale s kvalitativně stejným průběhem se setkáme u stárnutí neodkyseleného vzorku.

Na [obr. 10](#) je postihnout součet vlivu různého odkyselení a následného stárnutí, vztažený na původní neodkyselený vzorek. Zde vidíme, že čím vyšší je hodnota pH odkyseleného papíru, tím vyšší je absorpce v modré oblasti spektra, ale nižší v červené.

Zežloutnutí působením Ca(OH)_2 je alespoň částečně vratné. Vložením čerstvě odkyseleného souboru do atmosféry CO_2 dochází k zesvětlení vzorku. Podrobněji tento efekt zatím nebyl zkoumán.

5. Závěr

Byla vyvinuta a prakticky ověřena metoda odkyselování knih „in situ“, umožňující odkyselení knižního bloku, aniž je ovlivněna knižní vazba a knižní desky. Její princip spočívá v tom, že zhruba mezi každý 6. list vložíme tenký papír naplněný CaCO_3 nebo jinou alkalicky reagující látkou a zhruba za každý 12 list navlhčený filtrační (absorpční) karton. Knižní desku od bloku oddělíme plastovou folií. Celý soubor vakuově zabalíme. Vnitřní podtlak způsobí, že kniha je stlačena, knižní blok rovnoměrně provlhčen a alkalická látka může difundovat do knižního bloku a neutralizovat přítomné kyselé sloučeniny. Tento proces trvá 3 až 7 dní. Poté se kniha vyjme a usuší – nejlépe opět standardním postupem vakuového balení.

V rámci ověření metody byly testovány různé kombinace alkalických látek včetně Ca(OH)_2 a vyhodnocen jejich vliv na pH, alkalickou rezervu, barevnou změnu a odolnost vůči urychlenému stárnutí ve srovnání s neodkyseleným materiálem. Vkládání papírů zvětšuje tloušťku bloku. Proto, aby nedošlo k poškození vazby, silné knihy je nutno odkyselovat po částech, které oddělíme od ostatního bloku folií.

Výhodou metody je možnost použití komerčně vyráběných tenkých papírů plněných CaCO_3 a vakuové zabalení zajistí rovnoměrné stlačení knižního bloku, eliminuje nebezpečí tvorby

plísni, umožní současné odkyselování neomezeného množství knih a odkyselené knihy nejsou deformovány. Odkyselení proběhne kvantitativně bez ohledu na výchozí kyselost knihy. Další výzkum by bylo vhodné zaměřit na možnost získání dostatečné alkalické rezervy v oblasti pH, kde nehrozí žloutnutí papíru. Po seznámení restaurátorské veřejnosti s metodou zohlednit jejich náměty a připomínky.

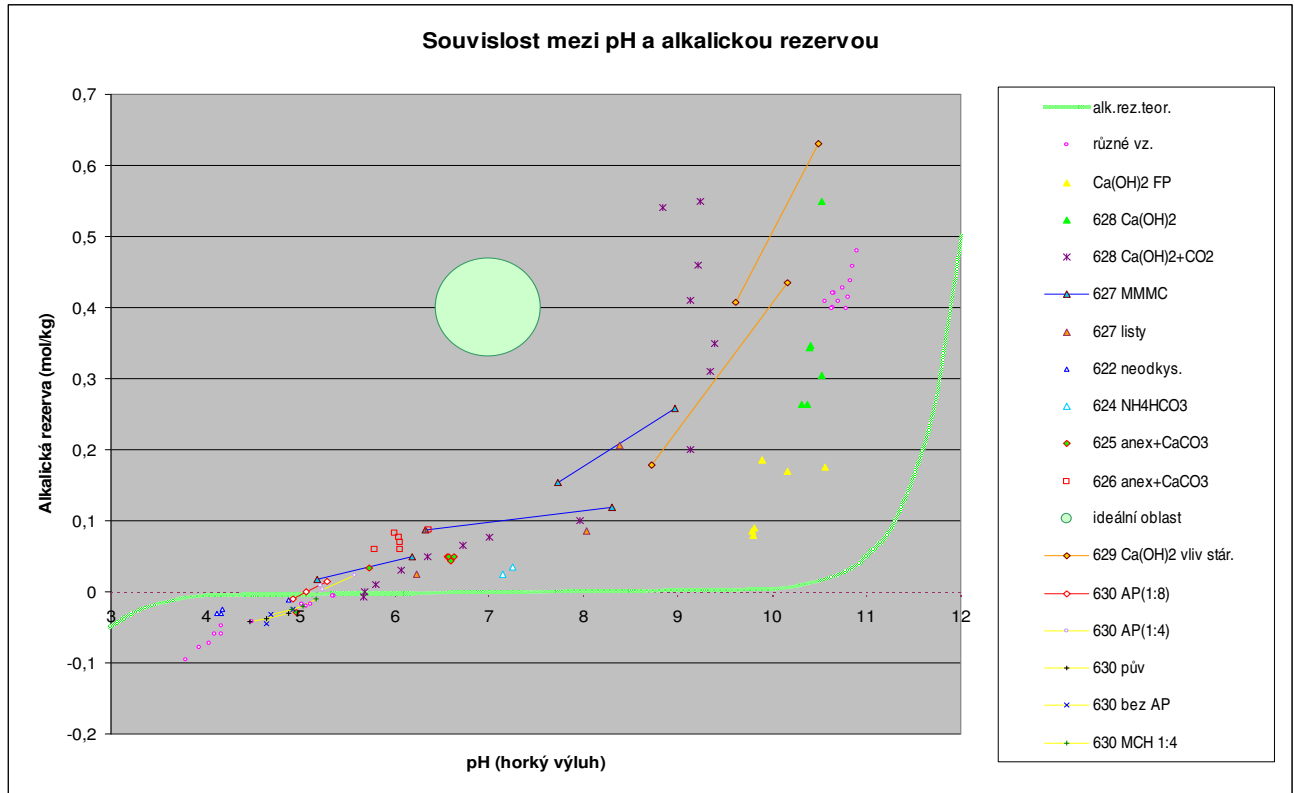
6. Použitá literatura

1. Calvini P., Gorassini A., Merlani A.L.: Autocatalytic Degradation of Celulose Paper in Sealed Vessels. *Restaurator* 2007, 28, 47-54.
2. Calvini P., Gorassini A.: On the Rate of Paper Degradation: Lessons from the Past. *Restaurator* 2006, 27, 275-290.
3. Margutti S., Conio G., Calvini P., Pedemonte E.: Hydrolytic and Oxidative Degradation of Paper. *Restaurator* 2001, 22, 67-83.
4. Moropoulou A., Nervos S.: The Immediate Impacts of Aqueous Treatments on the Strength of Paper. *Restaurator* 2003, 24, 160-177.
5. Bukovský V.: Yellowing of Newspaper after Deacidification with Methyl Magnesium Carbonate. *Restaurator* 1997, 18, 25-38.
6. Stefanis E., Panayiotou C.: Protection of Lignocellulosic Paper by Deacidification with Dispersions of Micro- and Nano-particles of Ca(OH)₂ and Mg(OH)₂ in Alcohols. *Restaurator* 2007, 28, 185-200.
7. Bukovský V.: The Analysis of Alkaline Reserve in Paper after Deacidification. *Restaurator* 2005, 26, 265-275.
8. Page D. H., Scallan A. M., Middleton S. R., Zou X. "Method for the Deacidification of Papers and Books", U.S. Patent 5,433,827, July 18, 1995.
9. Middleton S. R., Page D. H., Scallan A. M., Zou X. *Tappi Journal* 1966, 79(11), 187-95.

Obr. 1: Vztah mezi pH a alkalickou rezervou.

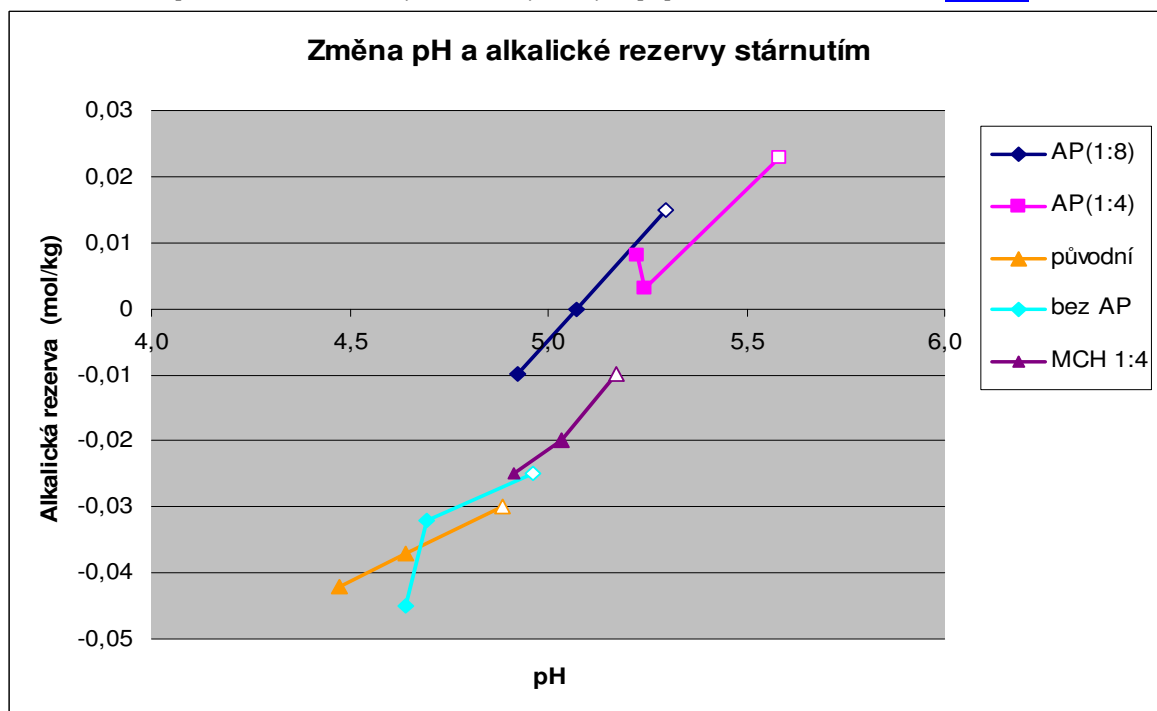
ZPĚT

ZPĚT 2



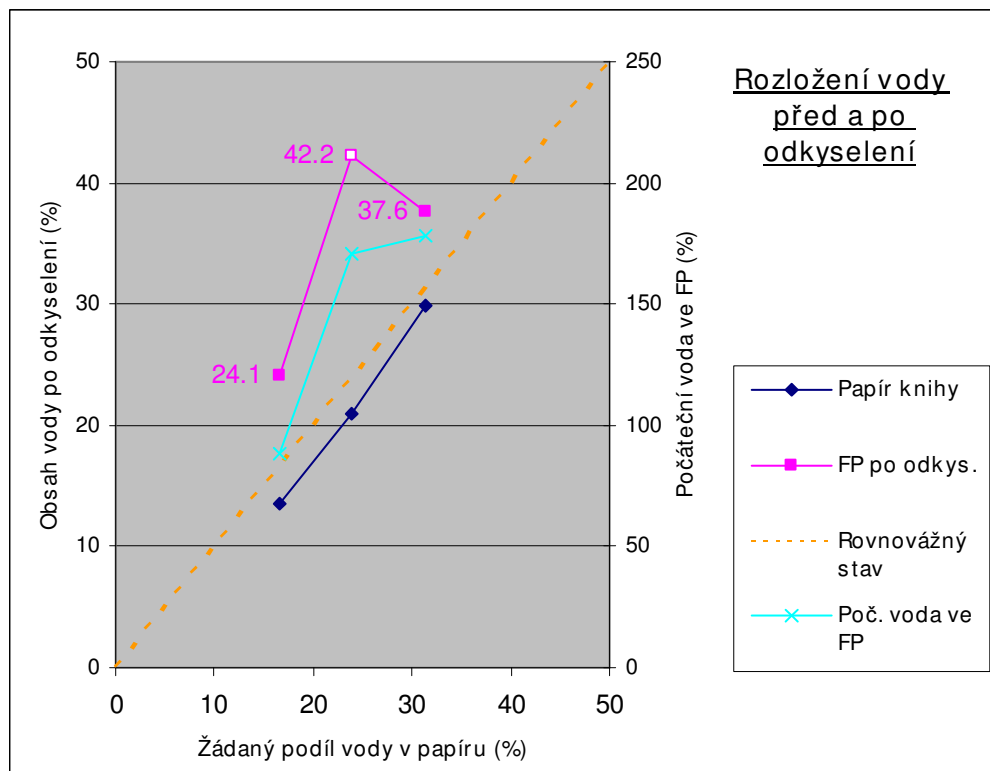
Obr. 1a: Změna pH a alkalické rezervy různě odkyselených papírů stárnutím. Kniha-2

ZPĚT



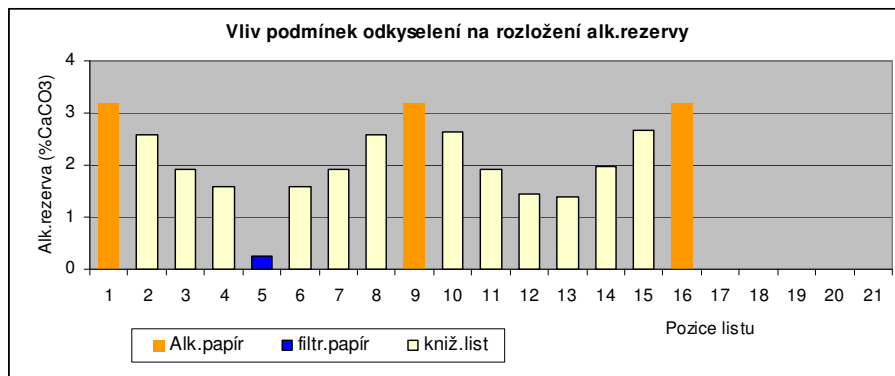
Obr. 2: Rozložení obsahu vody v soboru před a po odkyselení.

ZPĚT



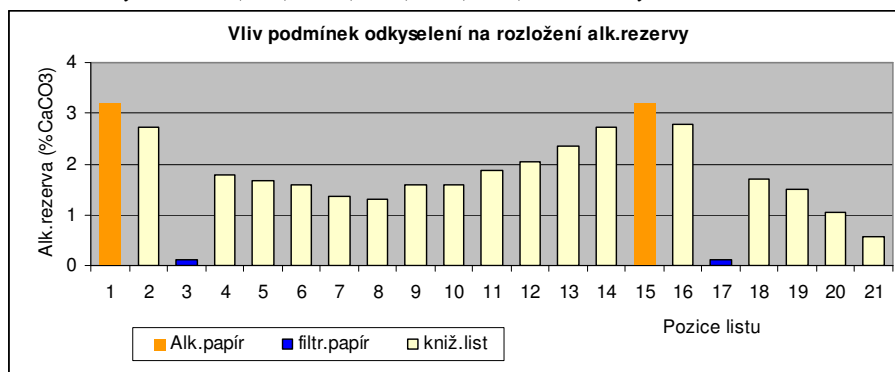
Obr.3: Odkyselení $\text{Ca}(\text{OH})_2$, AP(1:6), FP(1:12), doba odkyselení 17 hodin

[ZPĚT](#)



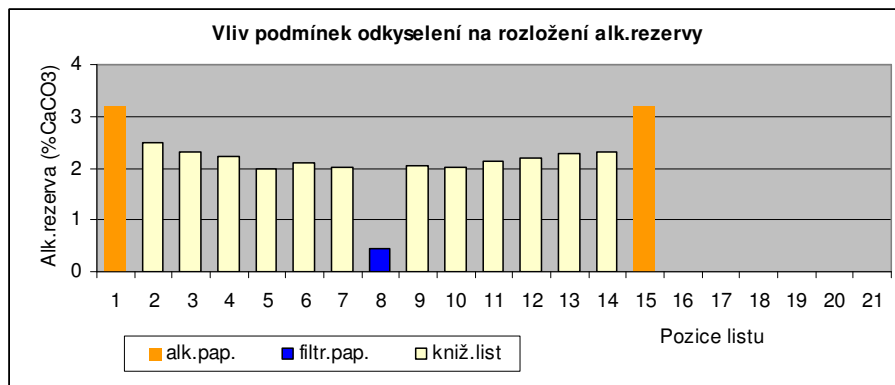
Obr.4: Odkyselení $\text{Ca}(\text{OH})_2$, AP(1:12), FP(1:12), doba odkyselení 2,5 dne

[ZPĚT](#)



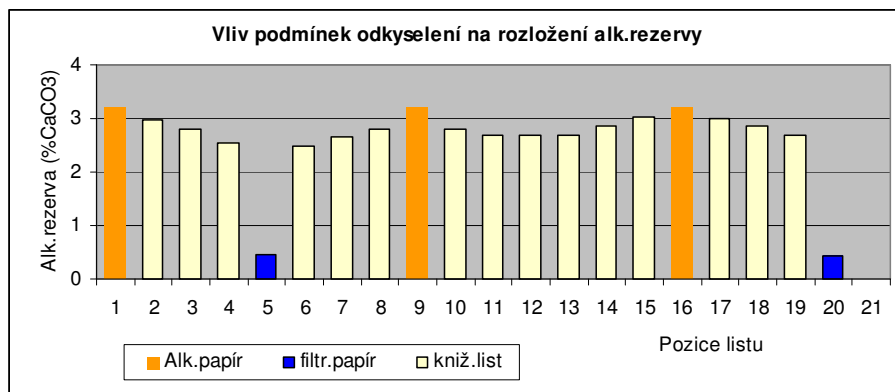
Obr.5: Odkyselení $\text{Ca}(\text{OH})_2$, AP(1:12), FP(1:12), doba odkyselení 6,5 dne

[ZPĚT](#)

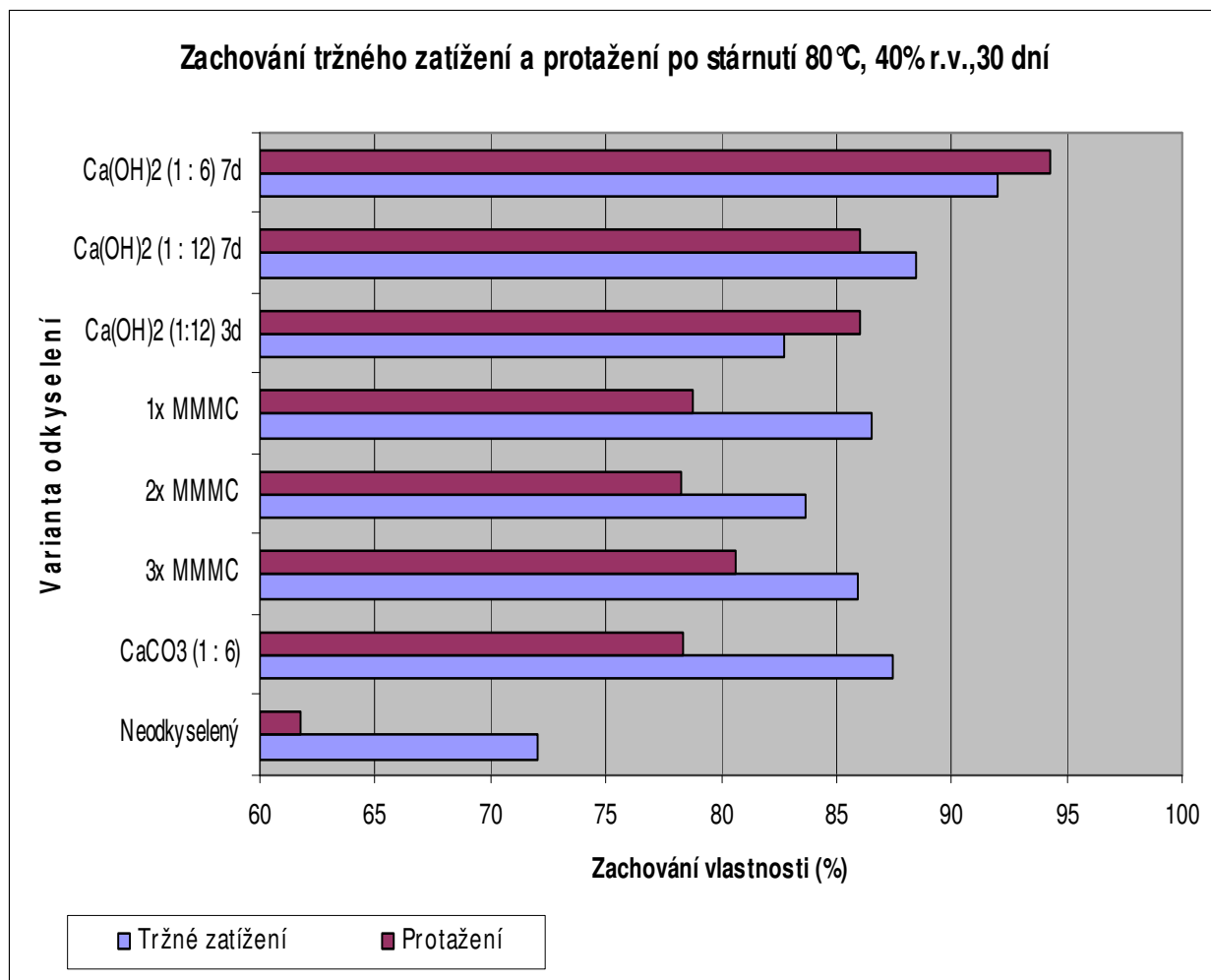


Obr.6: Odkyselení $\text{Ca}(\text{OH})_2$, AP(1:6), FP(1:12), doba odkyselení 6,5 dne

[ZPĚT](#)

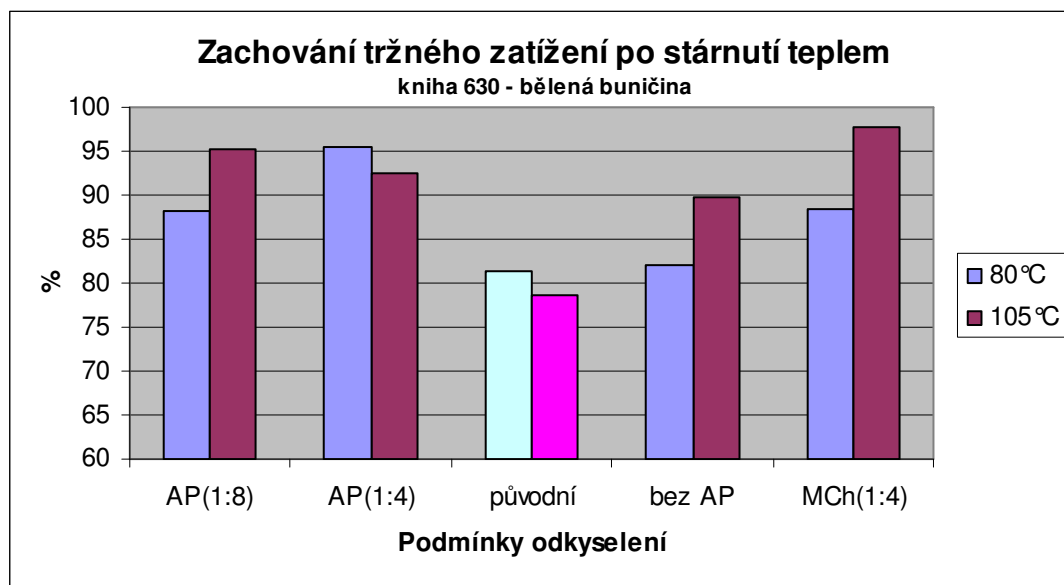


Obr.7: Odolnost vůči stárnutí – přehled výsledků



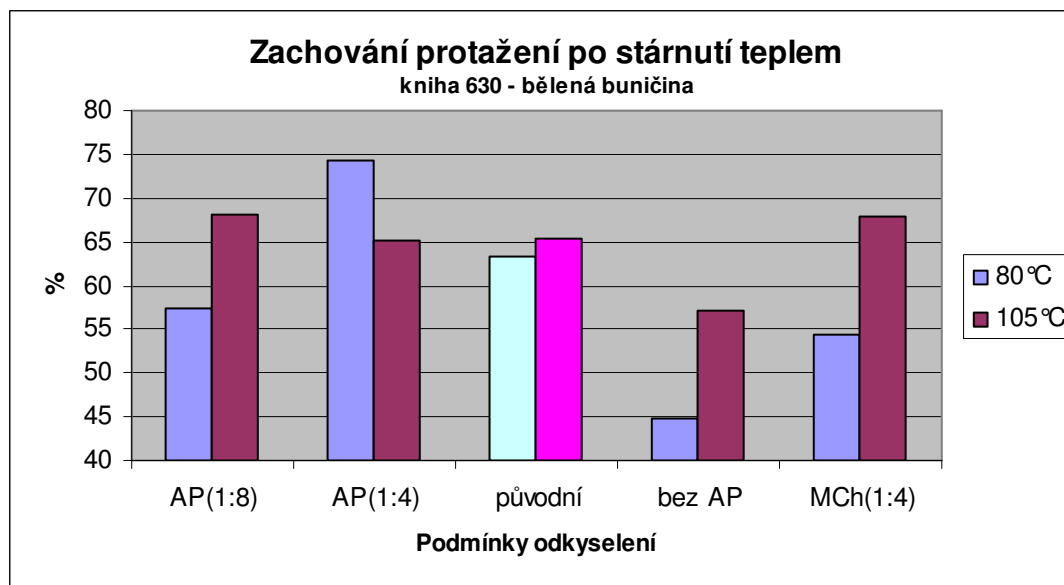
Obr. 7a: Stárnutí různě odkyselené knihy-2, vliv na tržné zatížení.

[ZPĚT](#)



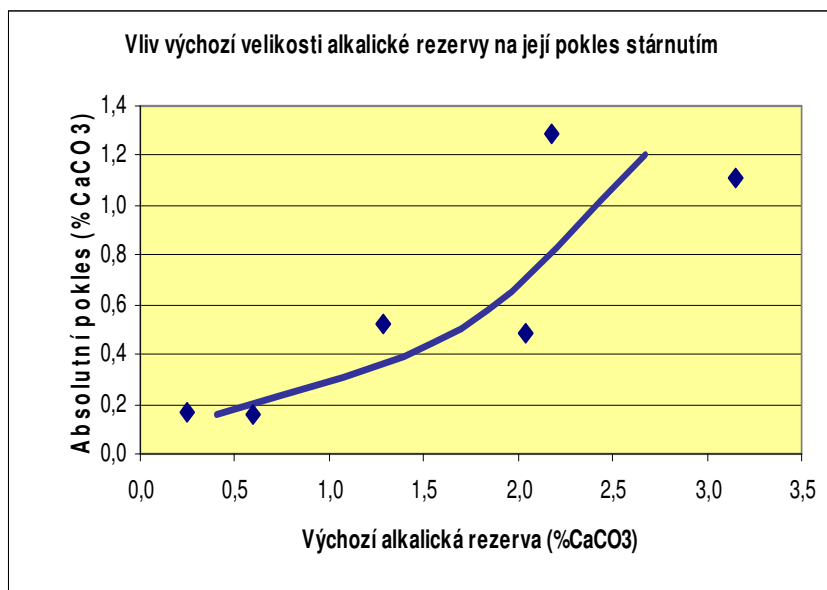
Obr. 7b: Stárnutí různě odkyselené knihy-2, vliv na protažení.

[ZPĚT](#)



Obr. 8: Změna alkalické rezervy stárnutím

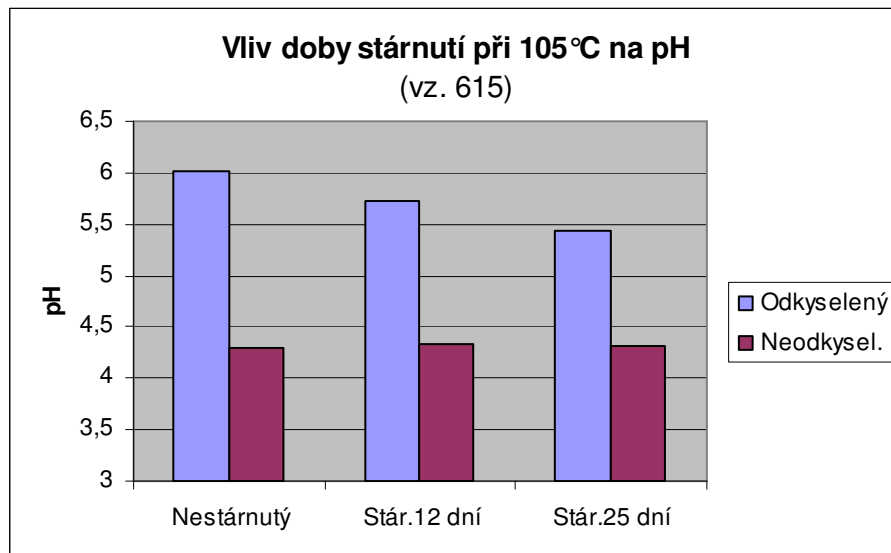
[ZPĚT](#)



Obr.8a: Odkyselení CaCO₃(cigaretový papír). AP(1:6), FP(1:12).

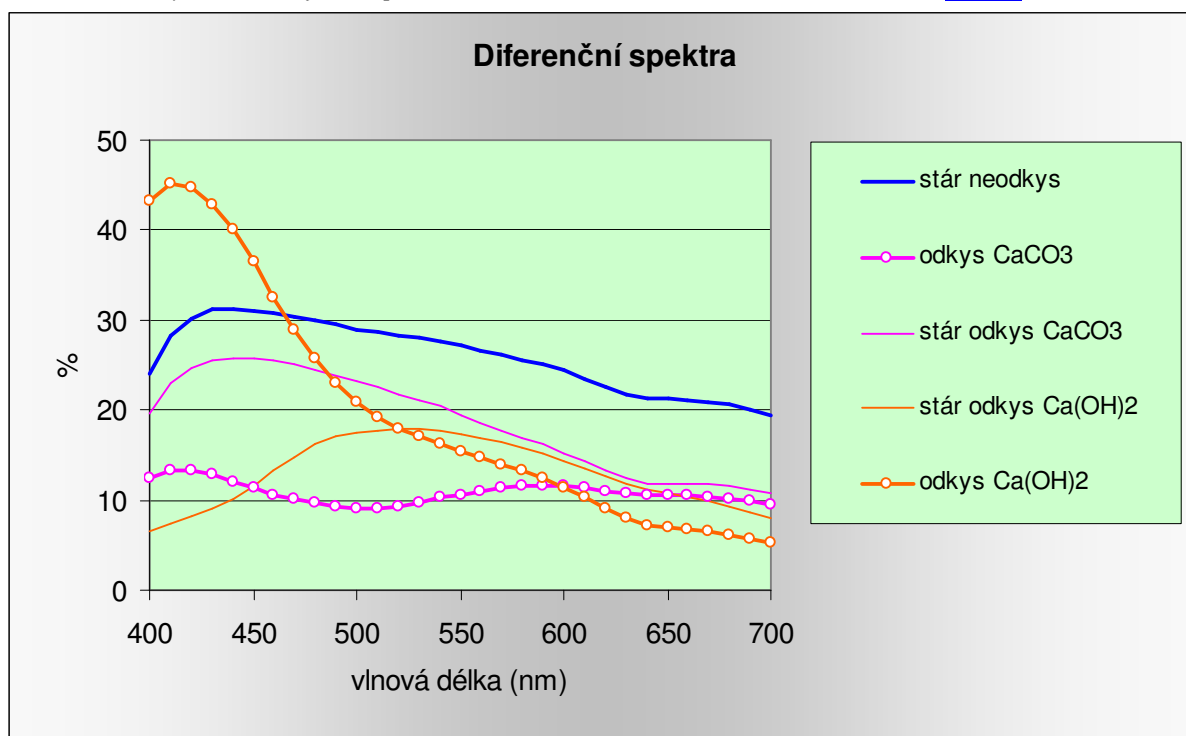
Doba odkyselení 5 dní, voda 16%

[ZPĚT](#)



Obr. 9: Vliv odkyselení na reflexní spektrum.

[ZPĚT](#)



Obr. 10: Vliv podmínek stárnutí na reflexní spektra odkyselených a neodkyselených vzorků.

[ZPĚT](#)

