

Závěrečná zpráva a přehled aktivit za rok 2008

Výzkumný úkol v rámci výzkumného záměru NK ČR
Petra Vávrová, Martina Ohlidalová



- V letošním roce byly dokončeny započaté experimenty z loňského roku v bakalářské práci Šárky Jonáškové na VŠCHT Praha.

Bakalářská práce je uložena v knihovně VŠCHT Praha a v této zprávě jsou pouze shrnuty nejdůležitější výsledky dokončených experimentů provedených v roce 2008. Bude vypracována závěrečná zpráva, kde budou uvedeny, shrnuty a diskutovány všechny získané výsledky a analýzy.

1. Popis experimentu

Z velkého množství fólií volně dostupných na trhu byly k účelu testování vlivu vakuového balení na archiválie vybrány tři fólie. Konkrétně hliníková fólie (Tropack), polyvinylalkoholová fólie (Archipress - Conservation by Design) a hliníková fólie „PEL-seal archival microclimate“ (Preservation equipment Ltd). Obě hliníkové fólie byly dodány ve formě rolí a polyvinylalkoholová fólie ve formě sáčků. Vlastnosti testovaných fólií shrnuje tabulka 1.

označení	typ fólie	počet vrstev	chemické složení	tloušťka [μm]	propustnost pro O_2 při 50°C [$\text{ml}/(\text{den}.\text{m}^2)$]
A	Branopac III.	3	Al, PE, PET	110	< 0,0037
P	PVOH	2	Kopolymer PE/VAL,PE	146	2,31
L	PEL-seal	3	dodavatel neuvádí	90	nezjištěna

Tabulka 1: Základní vlastnosti testovaných fólií

Zkoušky vakuového balení byly aplikovány na dva druhy papírů z vyřazeného fondu Národní knihovny ČR. Vybrán byl kyselý novodobý papír (Spisy Jana Husa z roku 1903) a novinový papír (Ukrajinské pracovní listy vydané v roce 1932-1933). Vlastnosti testovaných papírů shrnuje tabulka 2.

označení	popis	gramáž [g.m ⁻²]	tloušťka [mm]	vláknité složení
H	kyselý novodobý papír (Spis Jana Husa r. 1903)	86,43	0,05	dřevovina, hadrovina
N	noviny (Ukrajinské pracovní listy r. 1932-33)	56,00	0,03	dřevovina, hadrovina

Tabulka 2: Základní vlastnosti testovaných papírů

Část testovaných papírů byla vakuově zabalena do vybraných folií pomocí vakuové baličky typu MVS65 minipack-torre. Doba svařování byla 2-4 s podle typu folie.

Zabalené i nezabalené vzorky papírů byly uměle stárnuti suchým teplem (označení SS) a vlhkým teplem (označení VS) po dobu 90 dní. Suché stárnutí probíhalo v sušárně typu KCW-100 s regulovanou teplotou. Při volbě vhodných podmínek umělého stárnutí suchým teplem jsem musela zohlednit chemickou stabilitu testovaných fólií. Z tohoto důvodu jsem nemohla pro tento typ umělého stárnutí využít vhodných podmínek pro papír. Byly zvoleny podmínky umělého stárnutí při teplotě 70 ± 2 °C a relativní vlhkosti vzduchu 0-5 %. Vlhké stárnutí probíhalo v klimatizační komoře HCC019.C.F1. V tomto případě byly podmínky umělého stárnutí byly zvoleny standardně podle normy ISO 5630/3-1981. Jedná se o umělé stárnutí při teplotě 80 ± 2 °C a relativní vlhkosti vzduchu 65 ± 3 %.

Po ukončení umělého stárnutí byly všechny vzorky čtyři dny klimatizovány za podmínek balení (tj. teplotě 23 ± 3 °C a relativní vlhkosti vzduchu 60 ± 3 %).



Obr. 1: Ukázka umělého stárnutí zabalených a nezabalených papírů.

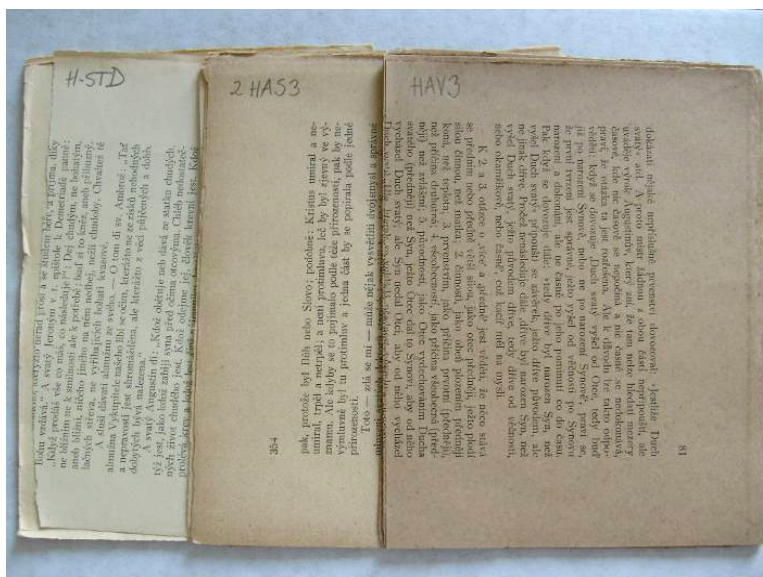
2. Metody vyhodnocení změn vlastností papírů a folií

- změna hmotnosti zavakuovaných balíčků (tj. systémů papír-folie)
- změna pH studeného výluhu papíru podle normy ISO 6588
- totální barevná diference v barevném prostoru CIE Lab
- změny v mechanických vlastnostech testovaných papírů a fólií
- změny v propustnosti testovaných fólií pro kyslík (Ústav makromolekulární chemie AV ČR)

3. Výsledky

Hmotnost balíčků zabalených v polyvinylalkoholové fólii se během umělého stárnutí výrazně mění (viz grafy 1 a 2). U systému papírů zabalených do této folie dochází k výměně vlhkosti s okolím, čímž mohou v papíru dále probíhat nechtěné oxidační a hydrolytické reakce. V případě umělého suchého stárnutí se výrazně lepší jeví obě hliníkové folie. Ale během umělého vlhkého stárnutí došlo i u papírů zabalených do folie Branopac III ke změnám v jejich hmotnosti. Pouze tedy u papírů zabalených do hliníkové folie PEL-seal nedošlo během experimentu k výměně vlhkosti s okolím a jeví se tedy z tohoto pohledu jako jediná vhodná k dlouhodobějšímu uložení archiválií.

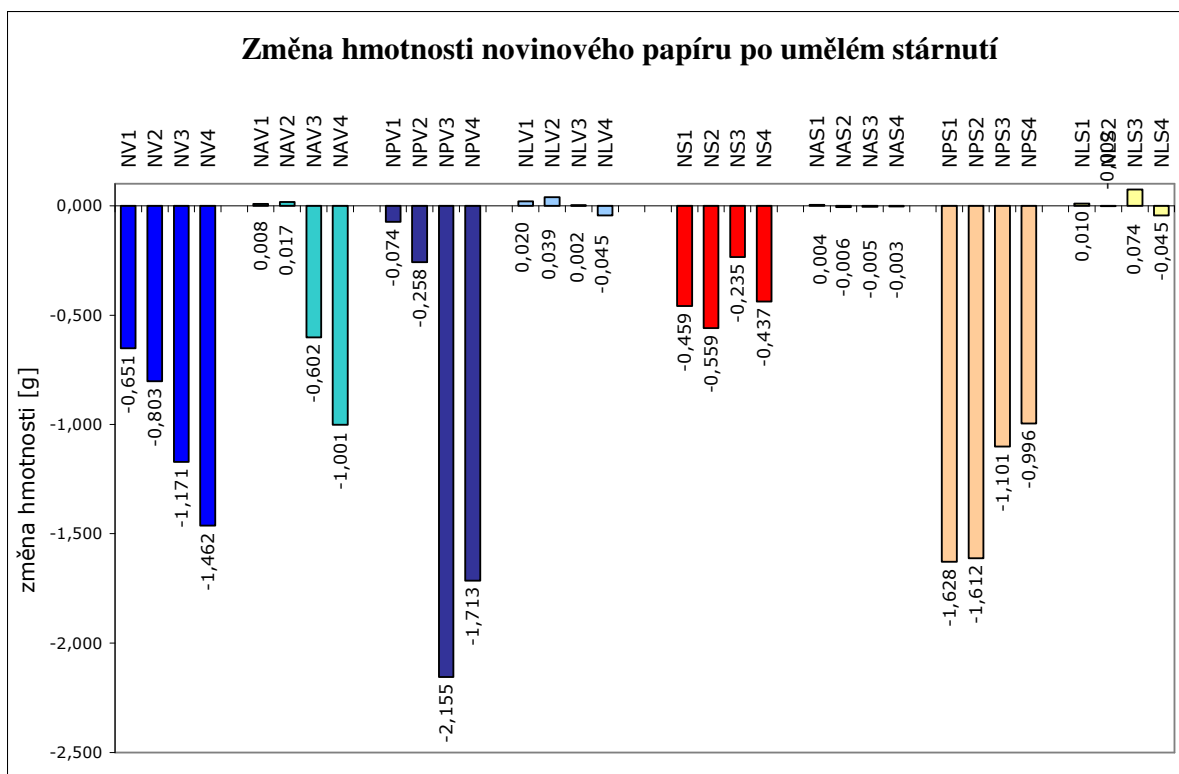
Největší změny barevnosti byly zaznamenány vždy u papírů uměle stárnutých vlhkým teplem (viz graf 3). Se zvyšující se dobou umělého stárnutí dochází u obou papírů k výraznějším barevným změnám zabaleného a nezabaleného papíru. Vliv balení papírů se ale nejvíce projevil ve změně barevnosti u kyselého novodobého papíru (viz Obr 2). U zabalených papírů patrně vzniká v balíčku mikroklíma a vzniklé degradační produkty vstupují do dalších reakcí, které probíhají i bez přístupu kyslíku.



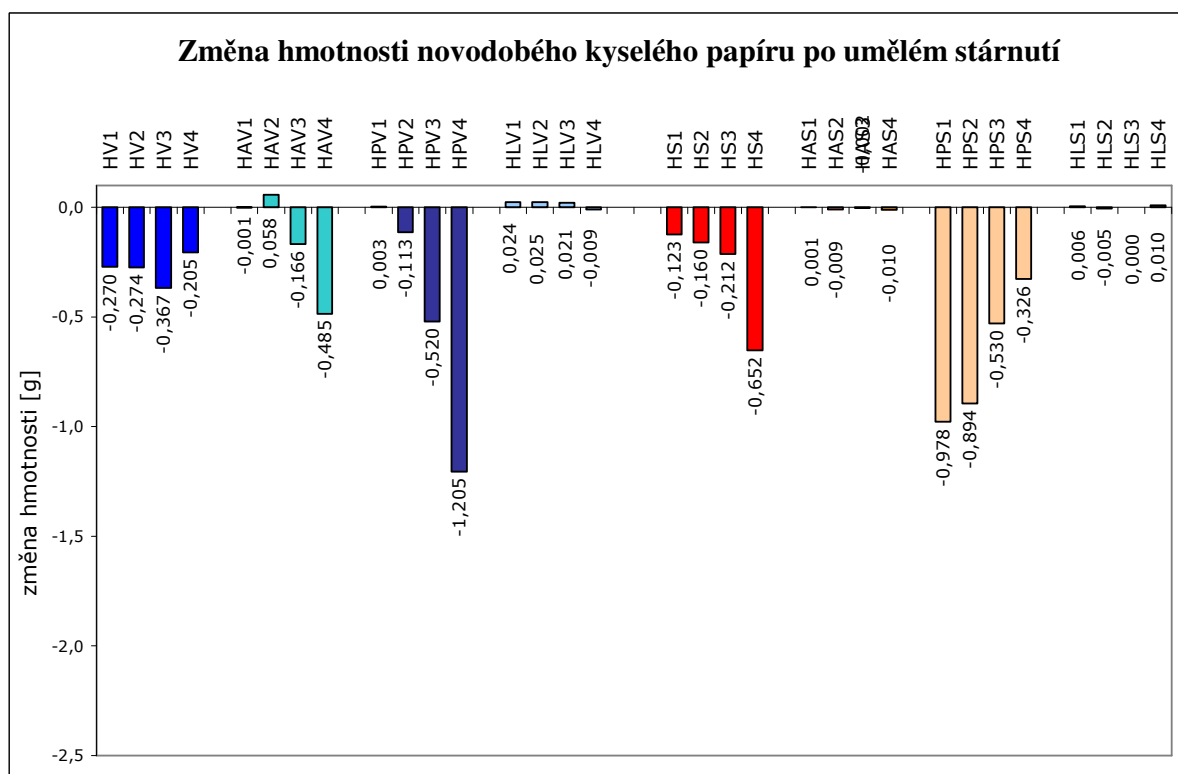
Obr. 2: Ukázka barevných změn novodobého kyselého papíru (vzorek nestárnutý a vzorky umělé stárnuté suchým a vlhkým teplem zabalené v hliníkové folii Branopac III)

Obdobný trend byl zaznamenán také u vyhodnocení změn hodnot pH studeného výluhu papírů (viz graf 4). Tyto hodnoty s dobou umělého stárnutí klesají a opět byl největší pokles pozorován u papírů stárnutých vlhkým teplem. Dále se zde znovu projevil trend, že v případě novodobého kyselého papíru dochází k největším změnám v hodnotách pH. Celkově ale změny hodnot pH studeného výluhu papírů nejsou nijak výrazné.

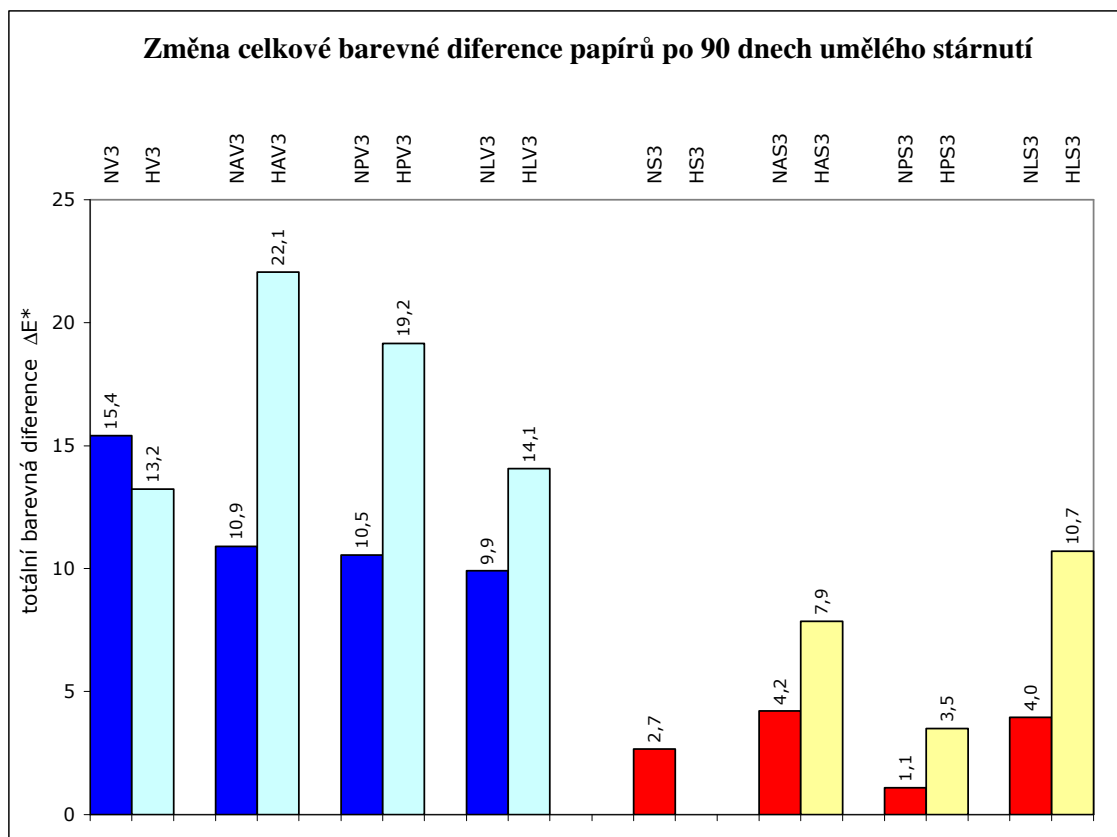
Největší pokles tržného zatížení papírů nastal opět u vzorků, které byly uměle stárnuty vlhkým teplem. Rozdílné hodnoty v příčném a podélném směru výroby jsou důsledkem anizotropie papíru. Pokles tržného zatížení zabalených vzorků je po 90 dnech umělého stárnutí v rámci chyby měření srovnatelný se vzorky nezabalenými.



Graf 1: N - noviny, A - zabaleno do hliníkové fólie Branopac III, P - zabaleno do polyvinylalkoholové fólie, L - zabaleno do hliníkové fólie PEL-seal, S - stárnuo suchým teplem, V - stárnuo vlhkým teplem, 1 - stárnuo 30 dní, 2 - stárnuo 60 dní, 3 - stárnuo 90 dní, 4 - stárnuo 120 dní)



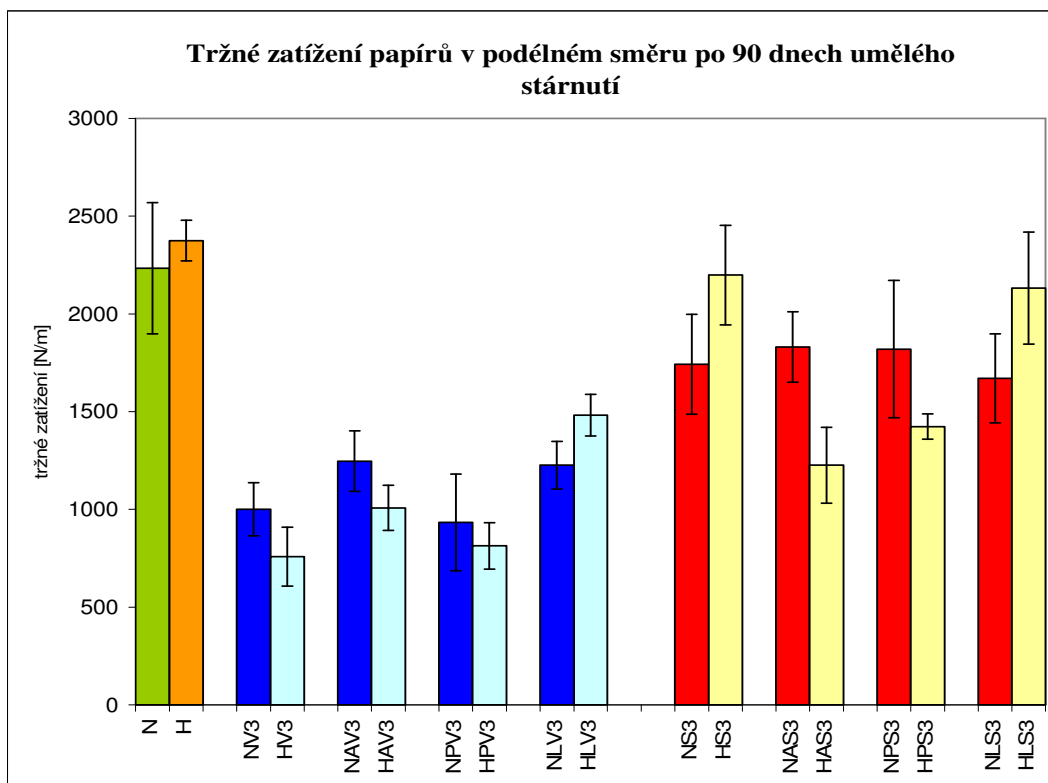
Graf 2: H – kyselý novodobý papír, A - zabaleno do hliníkové fólie Branopac III, P - zabaleno do polyvinylalkoholové fólie, L - zabaleno do hliníkové fólie PEL-seal, S - stárnuo suchým teplem, V - stárnuo vlhkým teplem, 1 - stárnuo 30 dní, 2 - stárnuo 60 dní, 3 - stárnuo 90 dní, 4 - stárnuo 120 dní)



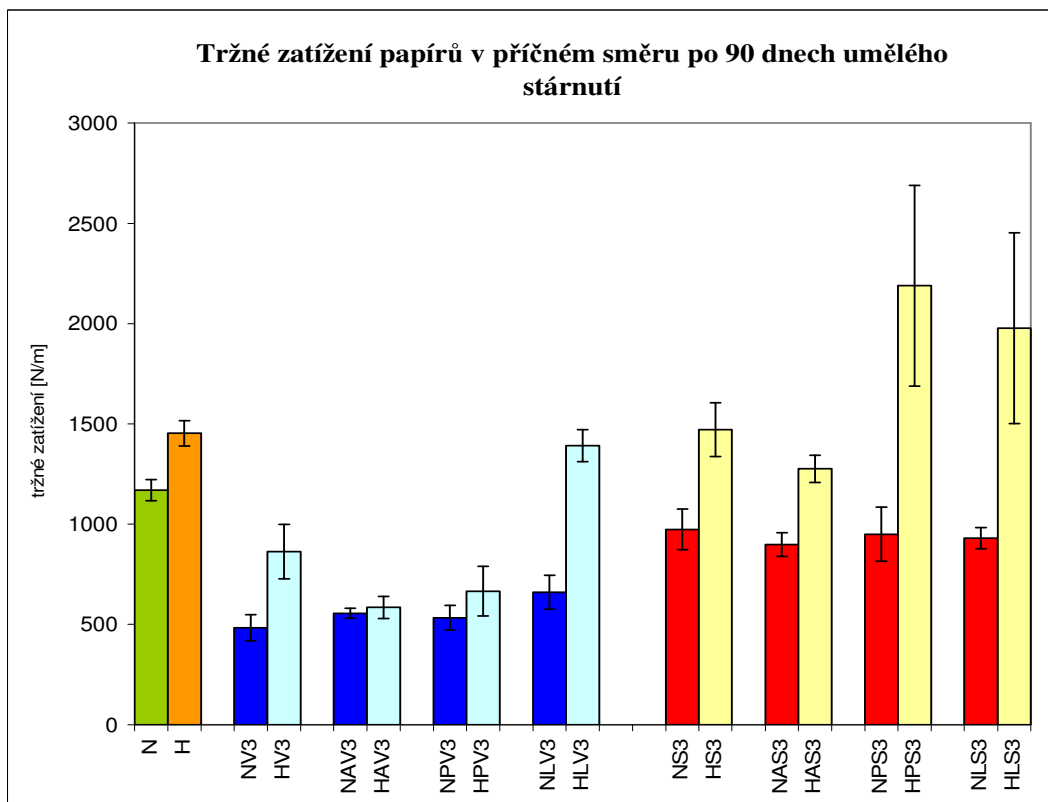
Graf 3: N – noviny, H – kyselý novodobý papír, A - zabaleno do hliníkové fólie Branopac III, P - zabaleno do polyvinylalkoholové fólie, L - zabaleno do hliníkové fólie PEL-seal , S - stárnuo suchým teplem, V - stárnuo vlhkým teplem, 3 - stárnuo 90 dní

Chyba! Chybné propojení.

Graf 4: N – noviny, H – kyselý novodobý papír, A - zabaleno do hliníkové fólie Branopac III, P - zabaleno do polyvinylalkoholové fólie, L - zabaleno do hliníkové fólie PEL-seal , S - stárnuo suchým teplem, V - stárnuo vlhkým teplem, 3 - stárnuo 90 dní



Graf 5: N – noviny, H – kyselý novodobý papír, A - zabaleno do hliníkové fólie Branopac III, P - zabaleno do polyvinylalkoholové fólie, L - zabaleno do hliníkové fólie PEL-seal , S - stárnuo suchým teplem, V - stárnuo vlhkým teplem, 3 - stárnuo 90 dní



Graf 5: N – noviny, H – kyselý novodobý papír, A - zabaleno do hliníkové fólie Branopac III, P - zabaleno do polyvinylalkoholové fólie, L - zabaleno do hliníkové fólie PEL-seal , S - stárnuo suchým teplem, V - stárnuo vlhkým teplem, 3 - stárnuo 90 dní

4. Závěr

Závěrem lze tedy říci, že pro uložení archiválií v atmosféře bez kyslíku je z testovaných folií vhodná pouze hliníková folie (PEL-seal), přes kterou jedinou neprochází vlhkost v průběhu dlouhodobějšího uložení. Přes PVOH fólii migruje vlhkost dovnitř balíčku a ani dlouhodobé uložení papíru ve folii Branopac III nezajistí archiválii (zejména ve vlhkém prostředí) bezkyslíkatou atmosféru.

Rozdíly hodnot pH studeného výluhu a tržného zatížení papírů uměle stárnutých ve speciálních foliích nejsou nijak výrazné odlišné od hodnot získaných pro uměle stárnuté nezabalené vzorky. U systému uložení papírů v testovaných foliích ale dochází k výrazným změnám barevnosti. Míra této změny barevnosti záleží na typu uloženého papíru (na množství dřevoviny a absorpčních schopnostech papíru). V případě novodobého kyselého papíru došlo u vzorků zabalených v testovaných foliích k jejich většímu ztmavnutí než u nezabalených papírů (naopak u novin byly tyto změny menší nebo srovnatelné). V evakuovaném systému se patrně vytváří mikroklima, kde degradační produkty papíru vstupují do hydrolytických a oxidačních reakcí i bez přístupu kyslíku. Uložený archivní materiál tedy není v tomto systému uložení ochráněn před chemickou degradací.

Výsledky experimentů ukázaly, že vakuové balení není jednoznačně vhodnou metodou pro dlouhodobé uložení archiválií s vysokým obsahem dřevoviny (tzn. novodobých materiálů vyráběných po roce 1850).

- **Prezentace výsledků výzkumného úkolu na seminářích a konferencích** (prezentované postery a příspěvek ze sborníku konference jsou přiloženy v příloze této zprávy).
 - Jonášová Š., Vávrová P., Ohlídalová M.: Konference Muzea, památky a konzervace 2008, 16.-17. 4 2008, Brno.
 - Vávrová P., Jonášová Š., Ohlídalová M.: **POSTER** Vakuové balení novodobých papírů – možnost ochrany před degradačními vlivy? Konference konzervátorů-restaurátorů 2008, 9 -11. 10 2008, Příbram.
 - Vávrová P., Jonášová Š., Ohlídalová M.: **POSTER** Vakuové balení novin jako možnost dlouhodobého uložení – ano či ne? Ochrana a využívání kulturního dědictví, 28-29. 10. 2008, Martin.

5. Měření permeability kyslíku u folií pro uchovávání a ochranu archiválií – Ing. Libuše Brožová (Ústav makromolekulární chemie, AV ČR)

Byly změřeny teplotní závislosti permeabilit kyslíku u folií, které byly vystaveny umělému stárnutí a u nových typů folií.

Měřené vzorky folií

Vzorek 1

Melindex - polyethylentereftalát, nestárnutá originální průhledná fólie tloušťky 100µm

Vzorek 2

NPS1 - EVOH fólie, ve které byly zabaleny noviny, stárnutí bylo prováděno suchým teplem po dobu 1 měsíce. Vnitřní strana v kontaktu s archiválií. Tloušťka fólie 148 µm

Vzorek 3

NPS2 - EVOH fólie, ve které byly zabaleny noviny, stárnutí bylo prováděno suchým teplem po dobu 2 měsíců. Vnitřní strana v kontaktu s archiválií. Tloušťka fólie 167 μm

Vzorek 4

NPS3 - EVOH fólie, ve které byly zabaleny noviny, stárnutí bylo prováděno suchým teplem po dobu 3 měsíců. Vnitřní strana v kontaktu s archiválií. Tloušťka fólie 157 μm

Vzorek 5

NPS4 - EVOH fólie, ve které byly zabaleny noviny, stárnutí bylo prováděno suchým teplem po dobu 4 měsíců. Vnitřní strana v kontaktu s archiválií. Tloušťka fólie 155 μm

Vzorek 6

NAS1- Třívrstvá fólie PET/Al/PE (polyethylentereftalát, hliníková fólie, polyetylen), ve které byly zabaleny noviny, stárnutí bylo prováděno suchým teplem po dobu 1 měsíce.

Vzorek 7

NAS2- Třívrstvá fólie PET/Al/PE (polyethylentereftalát, hliníková fólie, polyetylen), ve které byly zabaleny noviny, stárnutí bylo prováděno suchým teplem po dobu 2 měsíce.

Vzorek 8

NAS3- Třívrstvá fólie PET/Al/PE (polyethylentereftalát, hliníková fólie, polyetylen), ve které byly zabaleny noviny, stárnutí bylo prováděno suchým teplem po dobu 3 měsíce.

Vzorek 9

NAS4- Třívrstvá fólie PET/Al/PE (polyethylentereftalát, hliníková fólie, polyetylen), ve které byly zabaleny noviny, stárnutí bylo prováděno suchým teplem po dobu 4 měsíce.

Vzorek 10

Al.č.st. - nestárnutá hliníková fólie s jednou stranou černou

Použité metody

Analýza povrchu stárnutých fólií pomocí IČ spekter a porovnání s originální fólií

IČ analýza povrchů fólií byla prováděna na přístroji PARAGON 1000 PC FT-IR spektrometr Perkin Elmer reflexním měřením ATR - Specac MKII Golden Gate Single Reflection ATR System s diamantovým krystalem, úhel dopadu paprsku 45°. Výsledná spektra byla porovnána se spektry naměřenými na nezatížené fólii.

Měření propustnosti fólií pro kyslík

Transportní vlastnosti fólií byly měřeny na laboratorní vysokovakuové permeační aparatuře se statickou permeační celou. Studovaná fólie oddělovala nástříkový a produktový prostor aparatury. Po dosažení vysokého vakua v celé aparatuře byl do nástříkové části přiveden měřený plyn pod konstantním tlakem p_i , který byl vyšší než atmosférický. Permeabilita plynu byla zjišťována z nárůstu tlaku Δp_p plynu prošlého fólií do kalibrovaného objemu V_p v produktové části aparatury za časový interval Δt . Permeabilita plynu byla vypočítána podle následujícího vzorce

$$P = \frac{\Delta p_p}{\Delta t} \cdot \frac{V_p l}{S p_i} \cdot \frac{1}{RT} \quad (1)$$

kde l je tloušťka fólie, S je plocha fólie, T je teplota a R plynová konstanta.

Měření byla prováděna při teplotách 30, 40 a 50°C pro každou fólii. Transportní vlastnosti fólií byly studovány pro kyslík. Čistota plynu byla 99,95 %.

Výpočty

Z naměřených dat byla vypočítána permeabilita P [mol/(m.s.Pa)] podle rovnice (1) a z ní propustnost fólií pro kyslík L [cm³/(den.m²)] vztažená na parciální tlak kyslíku ve vzduchu. Dále byl změřen time lag Θ [s] a z něho vypočítán difusní koeficient D podle vzorce

$$D = \frac{l^2}{6\Theta} \quad (2)$$

kde l je tloušťka fólie v metrech.

Rozpustnost kyslíku S [mol/m³.Pa] ve fólii byla vypočítána podle následující rovnice

$$S = \frac{P}{D} \quad (3)$$

Z ln závislosti koeficientu permeability (P), difusního koeficientu (D), rozpustnosti (S) a propustnosti (L) na $1/T$ byly vypočítány hodnoty jejich aktivačních energií a preexponenciálních faktorů podle následujících rovnic:

$$P = P_0 \times \exp(-E_{AP}/RT) \quad (4)$$

$$D = D_0 \times \exp(-E_{AD}/RT) \quad (5)$$

$$S = S_0 \times \exp(-E_{AS}/RT) \quad (6)$$

$$L = L_0 \times \exp(-E_{AL}/RT) \quad (7)$$

kde P_0 , D_0 , S_0 a L_0 jsou preexponenciální faktory; E_{AP} , E_{AD} , E_{AS} a E_{AL} jsou aktivační energie; R je plynová konstanta (8,314 J/[deg . mol]) a T je teplota v K.

Výsledky

- Hodnoty transportních veličin pro kyslík u fólie MELINEX jsou uvedeny v tabulce 1 a hodnoty preexponenciálních faktorů a aktivačních energií v tabulce 2. Propustnost fólie MELINEX je ve srovnání s dvouvrstvou fólií EVOH 4x až 5x vyšší, ale teplotní strmost propustnosti je menší.
- Hodnoty transportních veličin pro kyslík u fólií NPS1 až NPS4 jsou uvedeny v tabulce 3 až 6 a hodnoty preexponenciálních faktorů a aktivačních energií jsou shrnuty v tabulce 7.
- Podle trendu křivek permeabilit a propustností (viz obrázek 1 a 2) dochází při stárnutí fólií k poklesu propustnosti pro kyslík. Tento jev lze vysvětlit krystalizací a síťováním polymerů vlivem radikálů. Tím dochází ke snížení pohyblivosti řetězců a volného objemu mezi řetězci. Při delší době stárnutí může vlivem krystalizace, síťování a degradace dojít ke zkřehnutí materiálu a potom k následné zvýšení propustnosti. Tomu nasvědčuje vývoj hodnot permeabilit a propustností, které procházejí minimem při stárnutí 2 až 3 měsíce. Po čtyřech měsících stárnutí fólie byl již zaznamenán nárůst hodnot propustností pro všechny měřené teploty. Pro ověření tohoto trendu by bylo

vhodné změřit hodnoty transportních veličin pro kyslík u fólií s delší dobou stárnutí t.zn. pět a více měsíců.

- Hodnoty označené modře jsou zatíženy poměrně velkou chybou. Permeability fólií jsou velice nízké. Je velice složité přesně odečíst time lag, z kterého se pak počítá difusní koeficient a následně rozpustnost. Proto tyto hodnoty je nutné brát spíše jako orientační.
- IR spektra neukázala změny ve složení stárnutých fólií. Pokud došlo k rozpuštění nějakých komponent do PE vrstvy (nažloutlá barva fólie), jejich množství je tak malé, že je pod hranicí detekce pomocí IR.
- Fólie NAS1 až NAS4, jejichž součástí je hliníková vrstva jsou pro plyny prakticky nepropustné a stárnutí bude mít spíše vliv na PE vrstvu fólie. Permeabilita pro kyslík je při 50°C menší než $1 \cdot 10^{-20}$ [mol/(m.s.Pa)] a tedy propustnost je menší než 0,0037 ml/(den.m²). Fólie se může stát propustnou pro kyslík jen tehdy, když dojde k mechanickému poškození hliníkové vrstvy nebo k degradaci sváru na polymerní vrstvě.

Tabulka 1 Transportní vlastnosti fólie MELINEX

Transportní vlastnost	Teplota [°C]		
	30	40	50
Permeabilita [mol/(m.s.Pa)]	$8,88 \cdot 10^{-18}$	$1,54 \cdot 10^{-17}$	$2,36 \cdot 10^{-17}$
Propustnost [ml/(den.m ²)]	3,61	6,25	9,57
Difusní koeficient [m ² /s]	$3,69 \cdot 10^{-13}$	$5,34 \cdot 10^{-13}$	$1,08 \cdot 10^{-12}$
Rozpustnost [mol/(m ³ .Pa)]	$2,41 \cdot 10^{-5}$	$2,88 \cdot 10^{-5}$	$2,18 \cdot 10^{-5}$

Tabulka 2 Hodnoty preexponenciálních faktorů a aktivačních energií

Vzorek Veličina	Melinex
P ₀ [mol/(m.s.Pa)]	$6,532 \cdot 10^{-11}$
E _P [kJ/mol]	39,814
D ₀ [m ² /s]	$1,033 \cdot 10^{-5}$
E _D [kJ/mol]	43,448
S ₀ [mol/(m ³ .Pa)]	$6,138 \cdot 10^{-6}$
E _S [kJ/mol]	3,628
L ₀ [ml/(den.m ²)]	$2,619 \cdot 10^7$
E _L [kJ/mol]	39,782

Tabulka 3 Transportní vlastnosti NPS1

Transportní vlastnost	Teplota [°C]		
	30	40	50
Permeabilita [mol/(m.s.Pa)]	$1,532 \cdot 10^{-18}$	$3,485 \cdot 10^{-18}$	$6,305 \cdot 10^{-18}$
Propustnost [ml/(den.m ²)]	0,42	0,957	1,731
Difusní koeficient [m ² /s]	$1,692 \cdot 10^{-12}$	$3,195 \cdot 10^{-12}$	$4,127 \cdot 10^{-12}$
Rozpustnost [mol/(m ³ .Pa)]	$9,055 \cdot 10^{-7}$	$1,091 \cdot 10^{-6}$	$1,528 \cdot 10^{-6}$

Tabulka 4 Transportní vlastnosti NPS2

Transportní vlastnost	Teplota [°C]		
	30	40	50
Permeabilita [mol/(m.s.Pa)]	$2,171 \cdot 10^{-18}$	$3,096 \cdot 10^{-18}$	$4,579 \cdot 10^{-18}$
Propustnost [ml/(den.m ²)]	0,528	0,753	1,114
Difusní koeficient [m ² /s]	$9,014 \cdot 10^{-13}$	$1,291 \cdot 10^{-12}$	$1,281 \cdot 10^{-11}$
Rozpustnost [mol/(m ³ .Pa)]	$2,409 \cdot 10^{-6}$	$2,398 \cdot 10^{-6}$	$3,575 \cdot 10^{-7}$

Tabulka 5 Transportní vlastnosti NPS3

Transportní vlastnost	Teplota [°C]		
	30	40	50
Permeabilita [mol/(m.s.Pa)]	$1,055 \cdot 10^{-18}$	$2,140 \cdot 10^{-18}$	$4,197 \cdot 10^{-18}$
Propustnost [ml/(den.m ²)]	0,273	0,554	1,086
Difusní koeficient [m ² /s]	$1,16 \cdot 10^{-12}$	$3,01 \cdot 10^{-12}$	$6,13 \cdot 10^{-12}$
Rozpustnost [mol/(m ³ .Pa)]	$9,11 \cdot 10^{-7}$	$7,12 \cdot 10^{-7}$	$6,85 \cdot 10^{-7}$

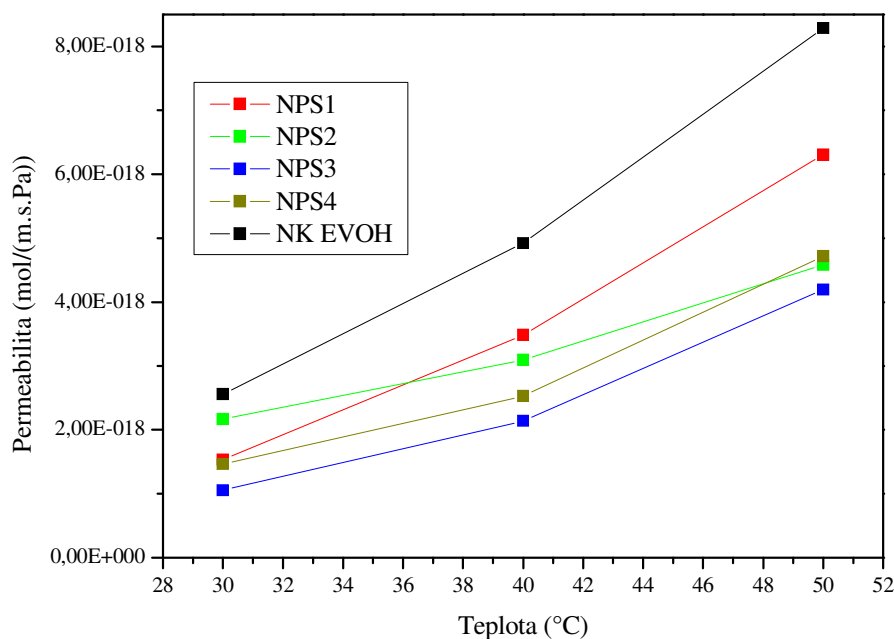
Tabulka 6 Transportní vlastnosti NPS4

Transportní vlastnost	Teplota [°C]		
	30	40	50
Permeabilita [mol/(m.s.Pa)]	$1,464 \cdot 10^{-18}$	$2,529 \cdot 10^{-18}$	$4,720 \cdot 10^{-18}$
Propustnost [ml/(den.m ²)]	0,384	0,663	1,24
Difusní koeficient [m ² /s]	$9,32 \cdot 10^{-13}$	$1,49 \cdot 10^{-12}$	$7,25 \cdot 10^{-12}$

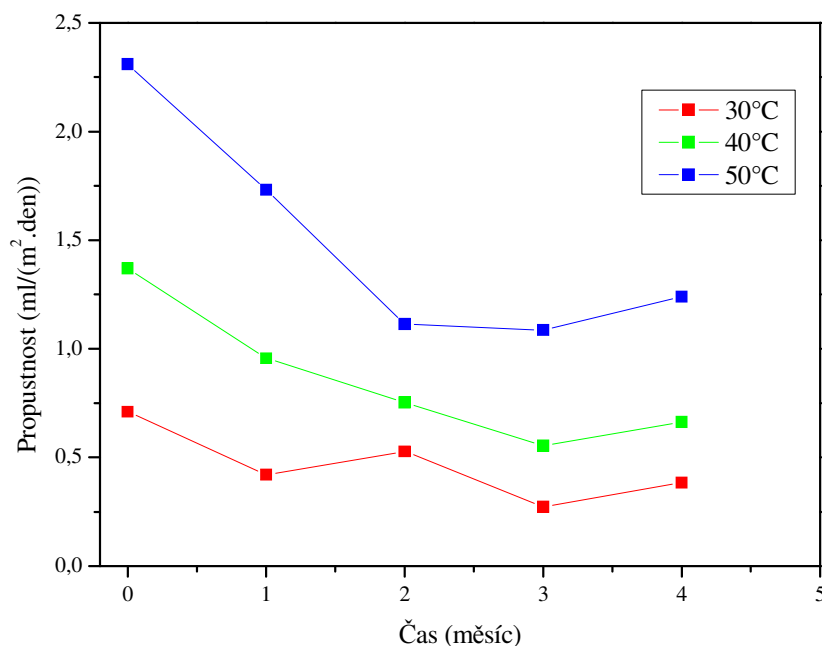
Roypustnost [mol/(m ³ .Pa)]	1,57.10 ⁻⁶	1,69.10 ⁻⁶	6,51.10 ⁻⁷
--	-----------------------	-----------------------	-----------------------

Tabulka 7 Hodnoty preexponenciálních faktorů a aktivačních energií pro fólie NPS1 - 4

Vzorek Veličina	NPS1	NPS2	NPS3	NPS4
P ₀ [mol/(m.s.Pa)]	1,276.10 ⁻⁸	3,391.10 ⁻¹³	5,075.10 ⁻⁹	2,225.10 ⁻¹⁰
E _P [kJ/mol]	57,501	30,163	56,196	47,531
D ₀ [m ² /s]	3,442.10 ⁻⁶	1,011.10 ⁶	0,614	117,24
E _D [kJ/mol]	36,474	105,538	67,967	82,284
S ₀ [mol/(m ³ .Pa)]	3,705.10 ⁻³	3,357.10 ⁻¹⁹	8,13.10 ⁻⁹	1,899.10 ⁻¹²
E _S [kJ/mol]	21,026	-75,366	-11,814	34,753
L ₀ [ml/(den.m ²)]	3,383.10 ⁹	8,33.10 ⁴	1,313.10 ⁶	5,979.10 ⁷
E _L [kJ/mol]	57,558	30,188	56,194	47,589



Obr. 1 Teplotní závislost permeability fólie NPS1 až NPS4 pro kyslík



Obr. 2 Vliv stárnutí fólie NPS1 až NPS4 na hodnoty propustnosti pro kyslík

6. Vliv vakuového zabalení na zachování pevnostních vlastností dřevitých papírů – Ing. Jiří Neuvirt (firma CHEMTECH)

Cílem této části úkolu bylo zjistit, zda vakuové zabalení novin do folií, které původně mělo usnadnit manipulaci a uskladnění nesvázaných novin, nemůže přinést další pozitivum a to snížení rychlosti degradace. Na jiném místě této zprávy se řeší nezbytné vlastnosti folie, aby zajistila dlouhodobou ochranu zabaleného materiálu. V této kapitole jsou shrnuty výsledky porovnání vakuového a nevakuového (*do obalu je uzavřeno určité množství vzduchu*) zabalení novin z první třetiny 20. století.

Postup experimentu

Vybrané archy novin (formátu zhruba A2) byly rozříznuty na 4 části a patřičně označeny, aby v budoucnu byly porovnávány výsledky odpovídající konkrétnímu archu. První část po klimatizaci při 23 °C a 45 % RH byla zatavena do folie buď vakuově, nebo s obsahem vzduchu a vystaveny umělému stárnutí při teplotě 80 °C. Druhá sloužila pro porovnání, třetí byla odkyselena a čtvrtá ponechána jako rezerva.

Pro bližší porozumění mechanismu degradace byl proveden též pokus, kdy byl do folie zataven spolu s testovaným papírem též různý podíl listů alkalického papíru používaného na odkyselování metodou „in situ“. Byl použit podíl 1:1, 1:2, 1:4 a bez alkalického papíru (tedy podíl 1; 0,5; 0,25 a 0). Zabalení bylo vakuové nebo s obsahem vzduchu.

Postup stanovení hodnoty pH a měření pevnostních vlastností jsou uvedeny v kapitole Odkyselování „in situ“.

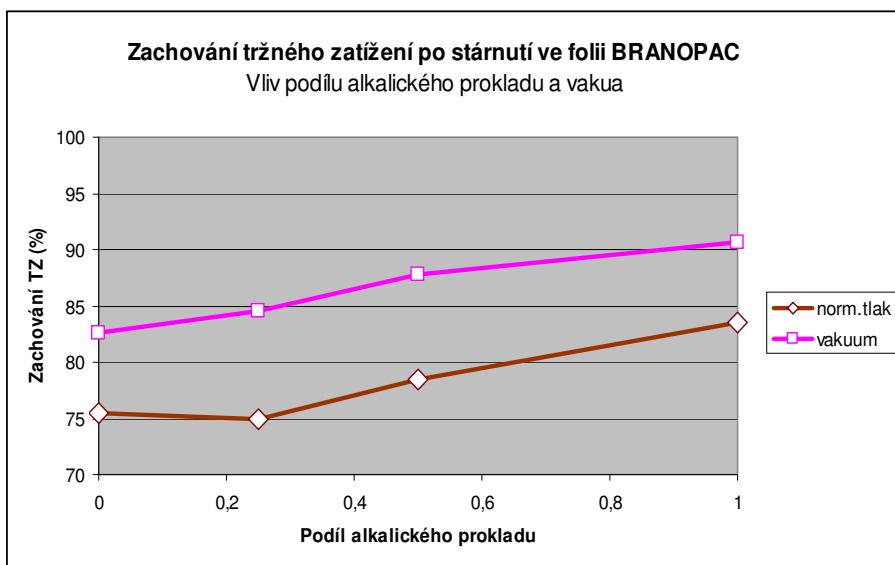
Použitá folie: BRANOPAC III – třívrstvá fólie tloušťky 110µm. Vnější vrstvu tvoří polyetyléntereftalát (PET), který je bariérovým polymerem pro kyslík, střední vrstvou je hliníková (Al) fólie, která je pro plyny nepropustná a vnitřní vrstvou je polyetylén (PE), který umožňuje svařování.

Výsledky.

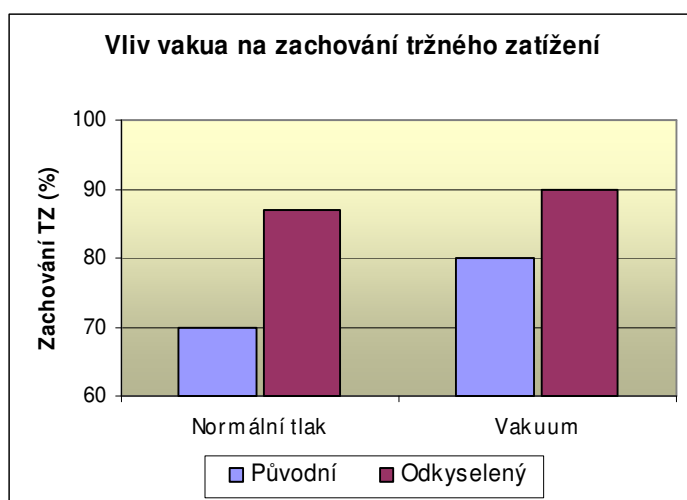
Na *obr. 3* vidíme, že přítomnost alkalického papíru v obalu při stárnutí neodkyseleného papíru, prokazatelně zpomaluje rychlost degradace a aplikace vakua zpomalení ještě prohloubí. Při poměru alkalického a kyselého papíru 1:1 dokonce dochází v podmínkách vakuového zabalení k mírnému odkyselení (hodnota pH stoupla z hodnoty 4,18 na hodnotu 4,88). To je umožněno velmi těsným vzájemným kontaktem listů díky stlačení evakuovaného obalu atmosférickým tlakem.

Z *obr. 4* je zřejmé, že vakuové zabalení ve srovnání s nevakuovým podstatně lépe chrání zabalený dřevitý papír jak původní (neodkyselený) tak odkyselený. To potvrzuje i *obr. 5*, který znázorňuje závislost zachování tržného zatížení na hodnotě pH po 30 dnech stárnutí ve vakuovém i nevakuovém zabalení. Samozřejmě s klesající hodnotou pH roste rychlost degradace v obou zabaleních, ale ve vakuovém zabalení je při dané hodnotě pH vždy pomalejší. Důležité je si uvědomit, že v uzavřeném prostoru je stárnutí kyselých papírů absolutně velmi rychlé. Na *obr. 5* vidíme, že kolem hodnoty pH=4,1 je u vakuového zabalení zachování tržného zatížení jenom 60 %. Pokud byl stejný vzorek stárnut suchým teplem v sušárně s cirkulací vzduchu, bylo zachování tržného zatížení 70 %.

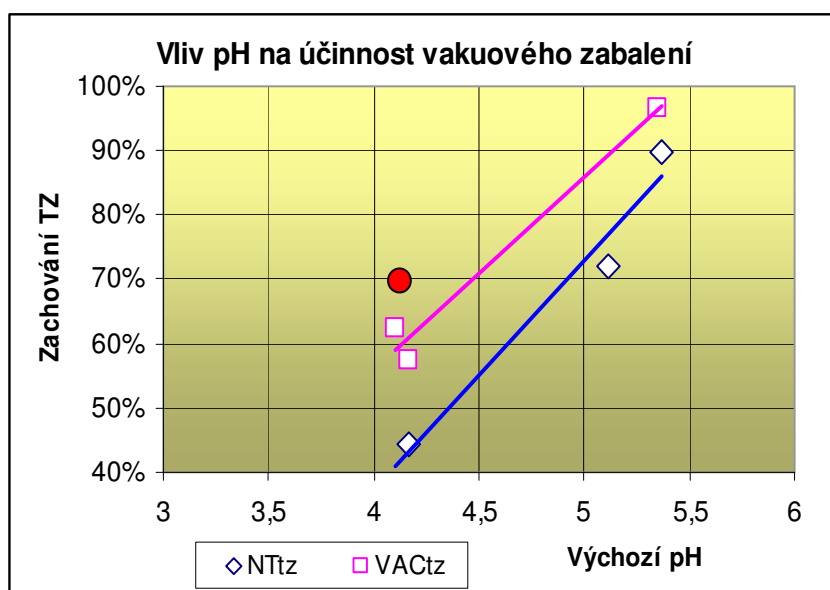
Závěrem lze říci, že pokud není hodnota pH novin alespoň 5, tak vakuové zabalení nebude přínosné ale naopak. Proto není vhodné používat vakuové balení pro dlouhodobé uložení papírů (novin, časopisů, dokumentů, knih), které obsahují kyselé látky.



Obr. 3:
Účinek vakuového zabalení a prokladu alkalickým papírem na zpomalení degradace dřevitého papíru o plošné hmotnosti 58g/m², pH=4,46. Teplota stárnutí 80°C. Doba stárnutí 30 dní.



Obr. 4:
Vliv vakuového zabalení na zpomalení degradace kyselého (pH=4,3) a odkyseleného (pH=6,01) papíru. Teplota stárnutí 80°C. Doba stárnutí 30 dní.



Obr. 5:
Vliv výchozího pH na degradaci novin během stárnutí ve vakuovém a nevakuovém zabalení. Teplota stárnutí 80°C. Doba stárnutí 30 dní. Červený bod znázorňuje zachování tržného zatížení při volném stárnutí při 105°C. NT je normální tlak VAC je vakuum

- **Plány v rámci dokončení výzkumného úkolu.**

- získání výsledků analýzy atmosféry balíčku pomocí metody GC-MS (Centrální laboratoře VŠCHT Praha)
- sepsání závěrečné zprávy
- publikace výsledků v odborných časopisech