

# 1 Vliv atmosféry se sníženým obsahem kyslíku na rychlost degradace papíru

Zpráva o výsledcích grantového projektu MK00002322103 za rok 2010

Ing. Marie Benešová

## 1.1 Úvod

Oxidace vzdušným kyslíkem jako degradační proces má velký vliv na stabilitu organických materiálů, z kterých jsou vytvořeny vzácné památky kulturního dědictví. Z teoretického hlediska při snížení koncentrace kyslíku v atmosféře, v které jsou objekty uchovávány, se sníží i rychlost oxidace tzn. degradace.

První experimentální výzkumy byly prováděny v uzavřených sáčcích bez přítomnosti vzduchu. Při těchto experimentech často docházelo ke zkreslení výsledků z důvodu probíhající autodegradace a degradace vlivem vznikajících plynných sloučenin v hermeticky uzavřeném prostoru. Z toho důvodu byly experimenty posunuty k promývání objektů bezkyslíkatou atmosférou. Díky počátečním experimentům byly podrobně vysvětleny důsledky působení oxidů síry, dusíku a ozonu na organické materiály.

Dále se využití hypoxické ventilace rozšířilo do oblasti protipožární ochrany, nebo desinsekce. Organické materiály historických objektů jsou snadno zničitelné ohněm. V takovém případě, pokud se podaří zachránit některé objekty pouze z části poškozené ohněm, je jejich umělecká nebo vypovídající hodnota navždy ztracena. Proto jsou používány různé hasicí systémy využívající atmosféru se sníženým obsahem kyslíku. Například Národní archiv v Praze má své depozitáře opatřeny stabilním hasicím zařízením využívající INERGEN.

V oblasti desinsekce organickým materiálů jsou v dnešní době vedeny výzkumný projekt ohledně využití víceúčelové vakuové komory v Národní knihovně v Praze nebo bezkyslíkového boxu ve Valašském muzeu v přírodě v Rožnově pod Radhoštěm. Úkolem projektu je ověření efektivnosti netoxických metod – na základě využití atmosféry se sníženým obsahem kyslíku – hubení škodlivého hmyzu na muzejní a knihovní objekty s využitím uvedených zařízení.

Výzkum zkoumající průběh degradace organických materiálů v prostoru, který je promýván nebo naplněn inertním plynem je složitý z hlediska technického vybavení

při dosažení zvolených podmínek. V praxi jsou již dostupné výstavní vitríny a depozitární trezory v celém objemu promývané inertními plyny, ovšem jejich náklady na pořízení a provoz jsou velice vysoké. Vzhledem k tomu, že většina historických objektů je složena z několika druhů materiálů, které vyžadují různé optimální podmínky uložení, je tento způsob dlouhodobého ukládání historicky cenných objektů používán v málo případech.

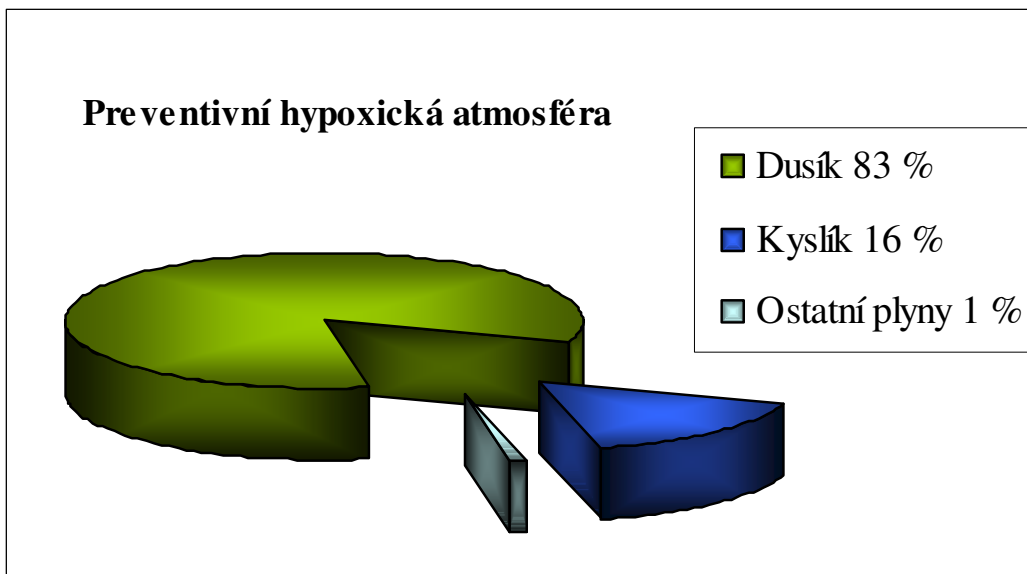
V dnešní době jsou k dispozici komerčně vyráběné výstavní vitríny využívající promývání inertními plyny. Jejich provoz je ovšem také vysoce nákladný. Trend v oblasti zapůjčování kulturních památek na výstavy se vyvíjí tak, že lze předpokládat v blízké době objevení podmínek o uložení v atmosféře bezkyslíkaté nebo s nízkým obsahem kyslíku. Bude se to zřejmě týkat pouze půjčování nejcenějších objektů kulturního dědictví.

## 1.2 Atmosféra se sníženým obsahem kyslíku

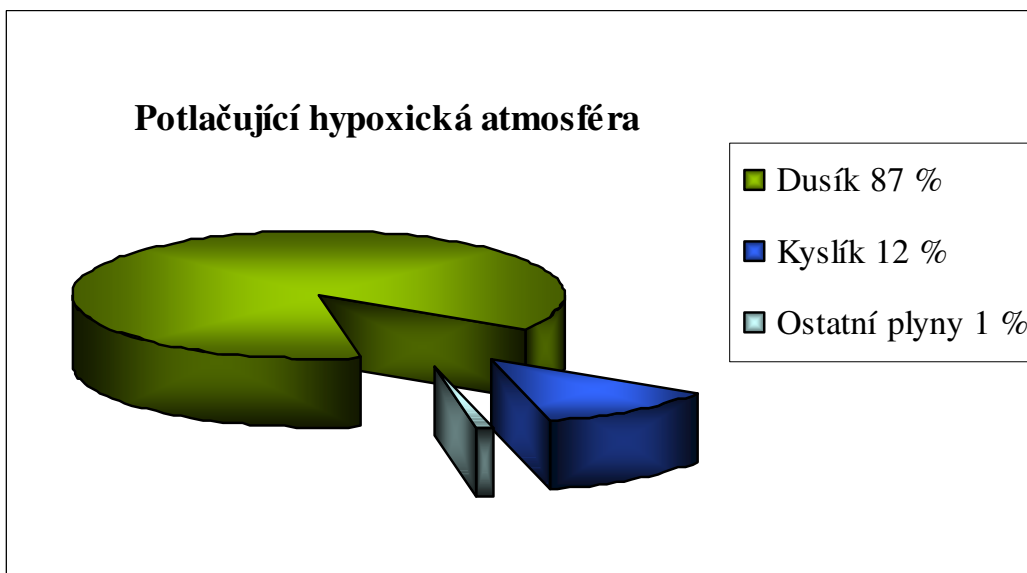
Vzduch je směs kyslíku a dusíku s malým množstvím doprovodných plynů. Kyslík je v této směsi klíčovou látkou jak pro život tak například pro proces hoření. Vzduch s relativní koncentrací ostatních plynů upravenou tak, aby koncentrace kyslíku byla snížena, se nazývá **hypoxický vzduch** (hypoxic air), v případě snížení kyslíku pod 0,1 % **inertní vzduch** (inert air). Tato uměle vytvořená atmosféra může být vytvořena pro uzavřené prostory pomocí speciálního zařízení. Při předem určené a nepřetržitě udržované koncentraci kyslíku v atmosféře uzavřeného prostoru, lze docílit toho, aby v tomto prostoru člověk mohl dýchat, ale materiály byly chráněny před vzplanutím či shořením.[1]

### 1.2.1 Běžné typy atmosféry se sníženým obsahem kyslíku

Hypoxický vzduch se sníženou koncentrací kyslíku na 16 obj % lze použít jako tzv. **Preventivní hypoxická atmosféra** (viz Graf 1). Jedná se o atmosféru, v které je koncentrace kyslíku zredukována. Tato atmosféra trvale udržovaná v patřičně přizpůsobeném prostoru vylučuje vznik požáru a není zdravotně závadná pro zdravé lidi po omezenou dobu. Dále se používá atmosféra s nižším obsahem kyslíku než 1 %. Tato atmosféra lze nazývat téměř inertní a používá se jako dezinfekční a desinfekční metoda pro různé materiály nejen památkových objektů. V případě **Potlačující hypoxické atmosféry** (viz. Graf 2) je koncentrace kyslíku snížena na 10 – 12 obj % a používá se hlavně jako tzv. stabilní hasicí zařízení (dále SHZ). [1, 2]



Graf 1 Složení preventivní hypoxické atmosféry



Graf 2 Potlačující hypoxická atmosféra

## 1.2.2 Vliv sníženého obsahu kyslíku v atmosféře na rychlost degradace papíru

Keller [2] jako první zveřejnil myšlenku, že degradace organických látek napříč reakcemi, kterými je způsobována bez omezeného přístupu kyslíku, by měla být základní otázkou vědecké preventivní péče. Tato otázka týkající se ukládání památkových objektů do atmosféry se sníženým obsahem kyslíku je komplikována faktem, že většina historických předmětů je tvořena z různých druhů materiálů. Proto je nutné v praxi přistupovat ke každému objektu individuálně. Různé materiály vyžadují různé podmínky, mezi které patří intenzita záření,

teplota a relativní vlhkost (nevyjímaje kolísání jejich hodnot) a koncentrace kyslíku v prostředí.

Dalším faktorem významně ovlivňující rychlost a průběh degradačních reakcí je přítomnost vzdušných polutantů v atmosféře. Oxidy síry a dusíku, známé jako kyselinotvorné oxidy, reagují s vlhkostí přítomnou v materiálu za vzniku kyseliny sírové a kyselin dusité a dusičné. Stejný vliv na rychlost degradace má ozón vznikající v atmosféře různými mechanismy. Z tohoto důvodu byly vypracovány na základě výsledků projektu „The museum environment“ doporučené hranice obsahu oxidů síry a dusíku pod  $10 \mu\text{m}^3$  a ozonu  $0-2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . [2, 3]

## 1.3 Experiment

Míra zpomalovacích účinků atmosféry se sníženým obsahem kyslíku na degradaci celulózových materiálů byla testována na dvou druzích papíru. Pro umělé stárnutí v atmosféře se sníženým obsahem kyslíku byla vytvořena speciální aparatura s monitorováním vlhkosti i obsahu kyslíku během umělého stárnutí. Poté byly vzorky vyhodnoceny výše uvedenými analytickými a fyzikálními metodami.

### 1.3.1 Použité materiály

Pro porovnání chování papíru s odlišným složením byly vybrány dva druhy papíru. S ohledem na výchozí materiály papíru používané v průběhu jeho vývoje byl zvolen filtrační papír Whatman 1 a dřevitý průmyslově vyráběný papír.

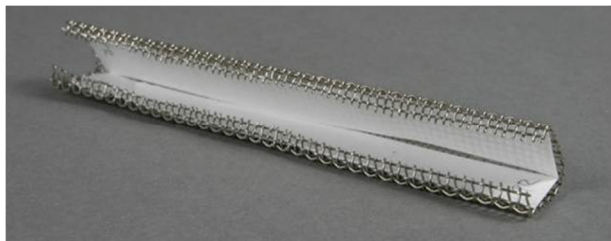
- *chromatografický papír Whatman No. 1 (Cat. No. 10001917), 90 g/m<sup>2</sup>*
- *dřevitý papír, jednostranně hlazený, 60 g/m<sup>2</sup>, Olšanské papírny n. p.*

### 1.3.2 Kontejnery na vzorky papíru

Vzhledem k tomu, že byl vyhodnocován vliv atmosféry během umělého stárnutí, bylo důležité, aby jednotlivé vzorky papíru byly stejnou měrou a v celé ploše v kontaktu s danou atmosférou. Proto byly pro tyto účely zkonstruovány speciální kontejnery, které jednak zabránily přímému kontaktu vzorků mezi sebou, a dále umožnily umístění co největšího počtu vzorků do promývačky plynu.

Kontejnery byly vyrobeny z nerezové drátěné síťoviny. Síťo s rovným úpletem se čtvercovými oky o velikosti 1,5 mm bylo profilováno do tvaru „V“ se zahnutými hranami dovnitř. Do takto připraveného kontejneru o délce 140 mm byly zasouvány dva proužky

papíru určené pro tahové zkoušky, nebo jeden proužek papíru o šířce 25 mm pro spektroskopické metody (viz Obrázek 1 a Obrázek 2)



Obrázek 1 Kontejner z nerezové síťoviny se dvěma vzorky



Obrázek 2 Kontejner z nerezové síťoviny s jedním vzorkem

## 1.4 Aparatura pro umělé stárnutí atmosférou se sníženým obsahem kyslíku

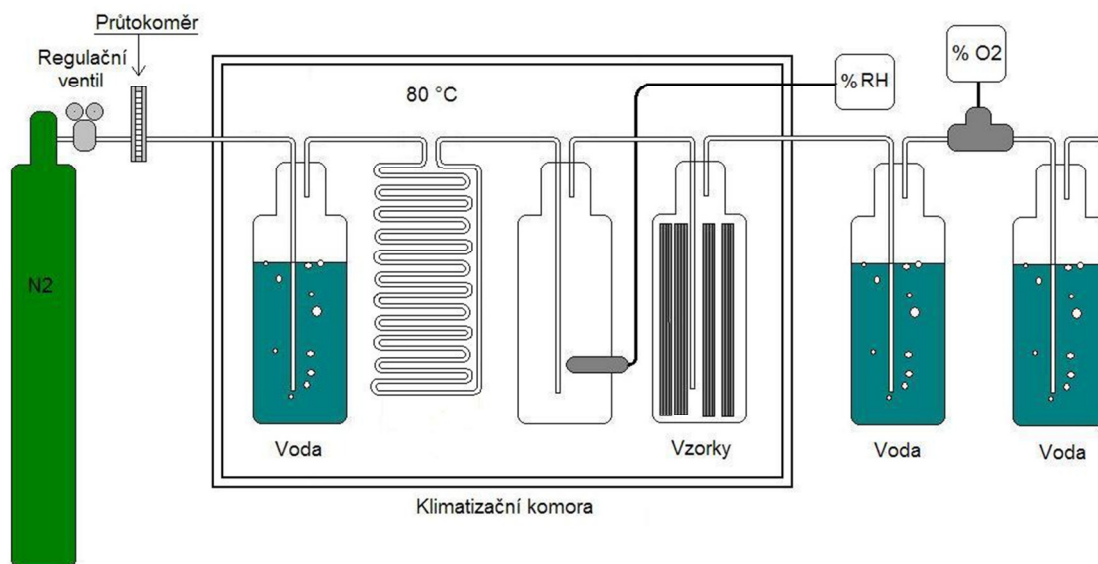
Aby bylo možné porovnávat vlastnosti dvou druhů papíru, bylo nutné zajistit hermeticky uzavřený prostor, kterým by protékal plyn s přesně definovaným složením. Průtok různých druhů atmosfér musel být rovnocenný, aby byly potlačeny jakékoliv výchyly při umělém stárnutí. Pro umělé stárnutí byla použita norma ISO 5630/3, která uvádí následující podmínky umělého stárnutí: 80 °C a 65 % relativní vlhkosti.

Hermeticky uzavřený prostor, který byl kontinuálně promýván atmosférou o definovaném složení, byl umístěn do klimatizační komory. V komoře byla nastavena teplota 80°C. Potřebný prostor byl utvořen z promývaček plynů (dále promývačky), které sloužily jako zásobní nádoby pro vodu pro ovlhčování, čidla a vzorky papíru. Promývačky byly v krátkých úsecích propojeny trubičkami z PVC a na dlouhých úsecích skleněnými trubičkami. Konstantní průtok plynu – atmosféry – byl zajišťován průtokoměrem a byl stanoven na 100 ml/min. Jako horní hranice obsahu kyslíku byl použit vzduch, který byl do aparatury čerpán čerpadlem. Jako dolní hranice byl použit dusík s obsahem 1 % kyslíku.

Zajištění vlhkosti, během umělého stárnutí, bylo testováno několika způsoby, které byly na závěr vyhodnoceny. Nejpraktičtější z nich byl použit pro samotné umělé stárnutí vzorků. Umělé stárnutí vzorků proběhlo dle normy ISO 5630/3 v normální atmosféře obsahující 21 % kyslíku a atmosféře o koncentraci kyslíku 1 % po dobu 30 dnů.

V aparatuře, která byla použita na samotné umělé stárnutí papírových vzorků, bylo využito vlastnosti silikonu. Silikonové hadice jsou za normální teploty propustné pro vodní páry. Při zvýšení teploty se tato vlastnost exponenciálně zvyšuje. Po několika experimentech bylo stanoveno, že délka 4,5 m silikonové hadice sníží relativní vlhkost ze 100 % na požadovaných

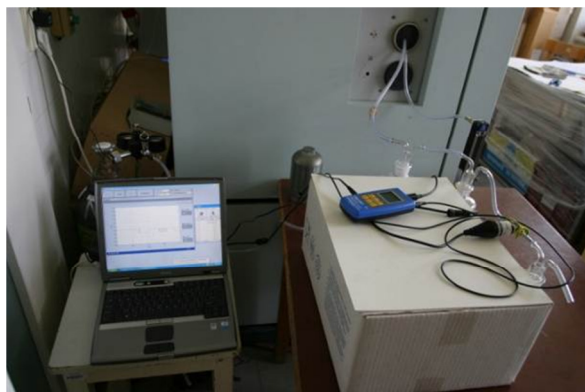
65 %. Z tohoto důvodu byla odstraněna promývačka s PROSorbem, která v předchozích vývojových stupních aparatury, zajišťovala udržení požadovaného množství relativní vlhkosti. Důsledkem toho, že samotné umělé stárnutí trvalo 30 dní, obsah promývačky nestačil na zvlhčování protékajícího plynu po celou dobu umělého stárnutí. Během experimentu bylo zapotřebí vodu třikrát doplňovat.



Obrázek 3 Aparatura s ovlhčováním uvnitř klimatizační komory s použitím silikonové hadice



Obrázek 4 Část aparatury s ovlhčováním vodou 80 °C a silikonovou hadicí vně klimatizační komory

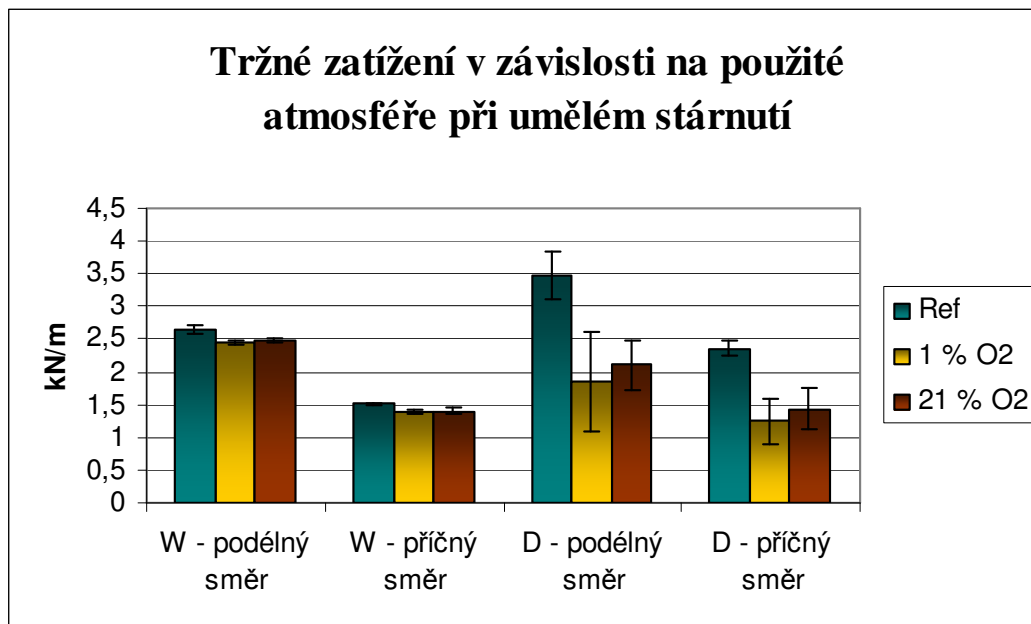


Obrázek 5 Část aparatury s ovlhčováním vodou 80 °C a silikonovou hadicí vně klimatizační komory

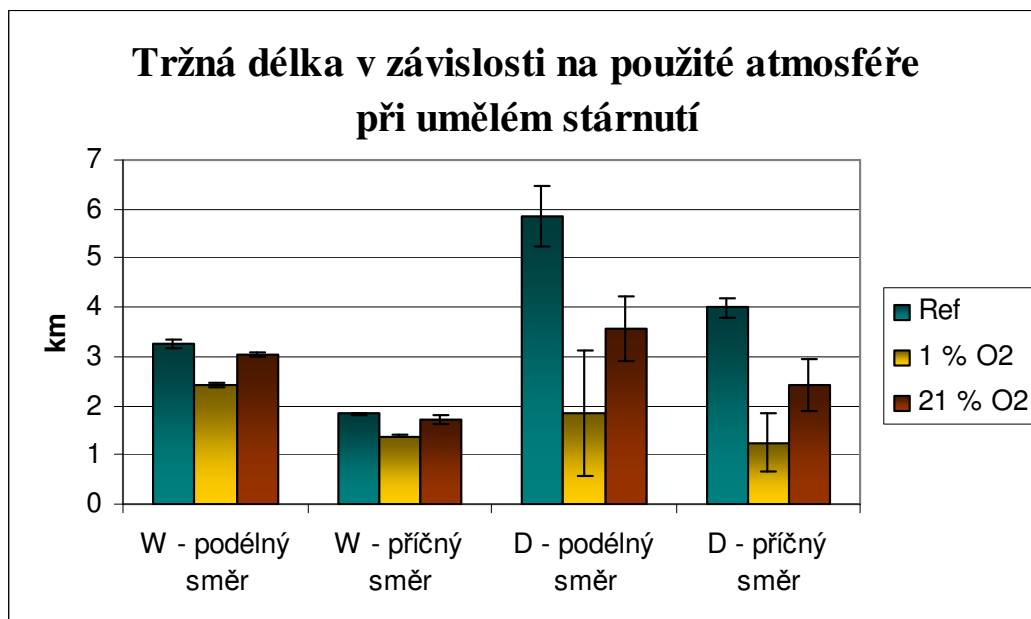
## 1.5 Výsledky a diskuze

### 1.5.1 Mechanické vlastnosti

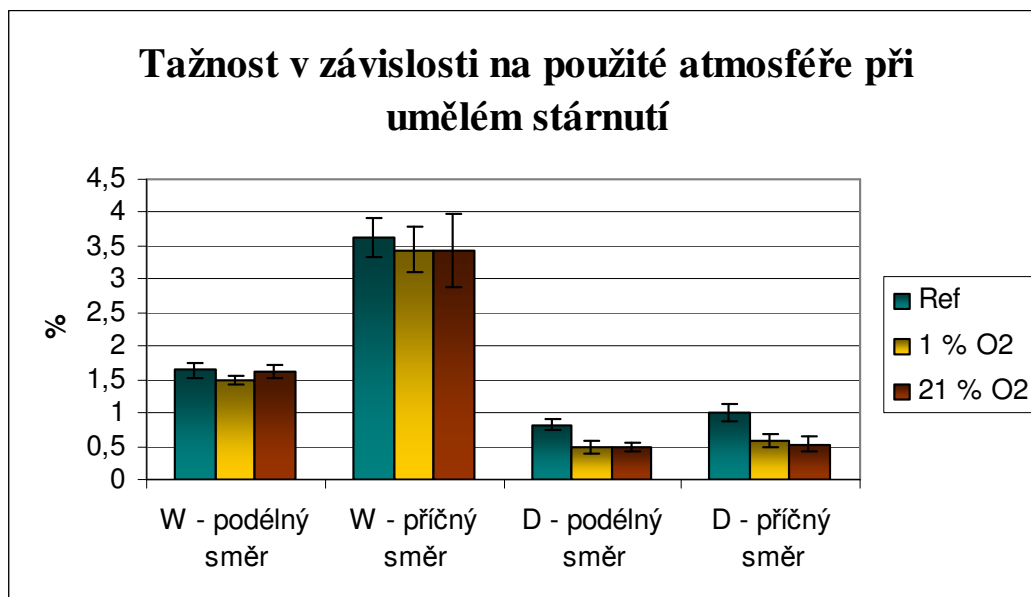
Na Grafu 3, 4 a 5 jsou zobrazeny hodnoty tržného zatížení, tržné délky a tažnosti nestárnutých vzorků papíru a vzorků uměle stárnutých v atmosféře obsahující 1 % kyslíku a v atmosféře obsahující 21 % kyslíku.



Grag 3 Hodnoty tržného zatížení vzorků papíru Whatman 1 (W) a dřevitého papíru (D) nestárnutých referenčních vzorků (Ref) a uměle stárnutých v atmosféře obsahující 1 % kyslíku (1 % O<sub>2</sub>) a v atmosféře obsahující 21 % kyslíku (21 % O<sub>2</sub>)



Graf 4 Hodnoty tržné délky vzorků papíru Whatman 1 (W) a dřevitého papíru (D) nestárnutých referenčních vzorků (Ref) a uměle stárnutých v atmosféře obsahující 1 % kyslíku (1 % O<sub>2</sub>) a v atmosféře obsahující 21 % kyslíku (21 % O<sub>2</sub>)



Graf 5 Hodnoty tažnosti vzorků papíru Whatman 1 (W) a dřevitého papíru (D) nestárnutých referenčních vzorků (Ref) a uměle stárnutých v atmosféře obsahující 1 % kyslíku (1 % O<sub>2</sub>) a v atmosféře obsahující 21 % kyslíku (21 % O<sub>2</sub>)

### 1.5.1.1 Whatman 1

U filtračního papíru Whatman 1 došlo v podélném směru při umělém stárnutí v atmosféře obsahující 1 % kyslíku k poklesu tržného zatížení zhruba o 8 % ve srovnání s referenčním vzorkem (viz Graf 3). V příčném směru došlo k poklesu tržného zatížení o 8,5 %. U stejných vzorků stárnutých v atmosféře obsahující 21 % kyslíku došlo k velice podobné změně, a to v podélném i příčném směru, k poklesu tržného zatížení o zhruba o 7 %.

Oproti tomu měření tržné délky (viz Graf 4) ukazují, že tato mechanická vlastnost se statisticky významně snížila v obou směrech výroby především po umělém stárnutí v atmosféře obsahující 1 % kyslíku.

Nejvyšší tažnost byla naměřena u vzorků nestárnutých i uměle stárnutých papíru Whatman 1 v příčném směru. Vzorky v podélném směru mají zhruba o 50 % menší tažnost. Závislost změny tažnosti v příčném i podélném směru po umělém stárnutí není nijak výrazná, nepřesahuje rozdíl 0,25 %.

### 1.5.1.2 Dřevitý papír

Vzorky z dřevitého papíru se vyznačují větší heterogenitou oproti filtračnímu papíru Whatman 1, proto jsou vypočtené intervaly spolehlivosti průměru ve srovnání s papírem



Whatman 1 větší. Dále je patrné že, tržná délka v podélném směru dřevitého papíru byla u nestárnutých vzorků o 80 % vyšší a v příčném směru dokonce více než o 110 % větší (viz Graf 3) oproti uměle stárnutým vzorkům. Tento rozdíl je způsoben konečnými úpravami dřevitého papíru (především klížením).

Tržné zatížení (viz Graf 3) v podélném směru po umělém stárnutí v atmosféře 1 % kyslíku pokleslo o 46 % a v příčném směru o 47 %. Po umělém stárnutí v atmosféře s obsahem 21 % kyslíku došlo k poklesu v podélném směru o 39 % a v příčném směru o 40 %, tyto rozdíly však je nutné považovat za statisticky významné. Z Grafu 7 je patrné, že není rozdílu mezi stárnutí vzorků v obou studovaných atmosférách (intervaly spolehlivosti průměrů se překrývají).

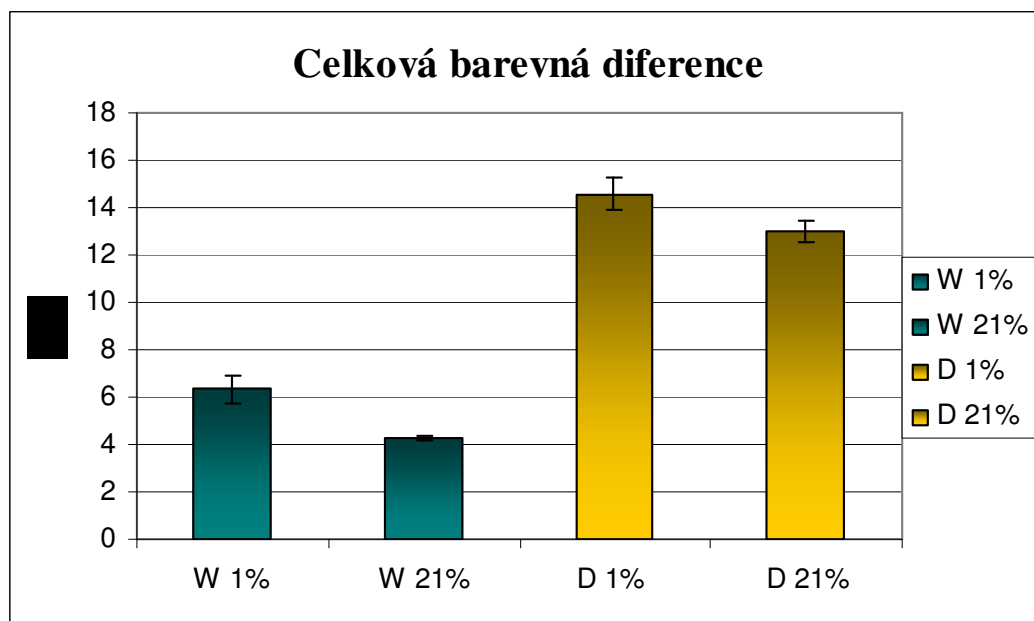
Měření tržné délky (viz Graf 4) vzorků uměle stárnutých v obou atmosférách předchozí závěry potvrzují.

Tažnost nestárnutého dřevitého papíru v podélném směru je o 65 % menší oproti tažnosti vzorku papíru Whatman 1 ve stejném směru. V příčném směru je dokonce o více než 70 % nižší. Rozdíly tažnosti vzorků v závislosti na typu použité atmosféry při umělém stárnutí v obou směrech nebyly statisticky významné. Rozdíly v tažnosti mezi nestárnutými a uměle stárnutými vzorky v podélném směru nebyly větší než 0,4 % a ve směru příčném nebyly větší než 0,5 %.

Vzhledem k tomu, že oproti očekávání nebyly zjištěny významné rozdíly ve sledovaných mechanických vlastnostech při umělém stárnutí vzorků v atmosféře obsahující 21 % a 1 % kyslíku, lze se domnívat, že dominantní degradační reakcí v atmosféře s nízkým obsahem kyslíku je hydrolytický rozpad glykosidické vazby makromolekuly celulózy. Druhým možným vysvětlením tohoto jevu může být fakt, že 1 % kyslíku v atmosféře je dostatečné množství pro oxidaci celulózy.

## 1.5.2 Změna celkové barevné difference

Graf 6 znázorňuje hodnoty celkové změny barevnosti tzv. celkové barevné difference papíru Whatman 1 a dřevitého papíru uměle stárnutých v atmosférách s různým obsahem kyslíku.



Graf 6 Celková barevná diference ( $\Delta E^*$ ) vzorků papíru Whatman 1 (W) a dřevitého papíru (D) po umělém stárnutí v atmosféře obsahující 1 % kyslíku (W 1% a D 1%) a obsahující 21 % kyslíku (W 21% a D 21%)

### 1.5.2.1 Whatman 1

Celková barevná diference filtračního papíru v obou druzích atmosféry při umělém stárnutí odpovídá velmi významné barevné změně. U vzorků uměle stárnutých v atmosféře obsahující 1 % kyslíku (dále W 1%) došlo k větší změně barevnosti než u vzorků uměle stárnutých v atmosféře obsahující 21 %  $O_2$  (dále W 21%) a to přibližně o 30%. Pro toto zjištění zatím nebylo nalezeno uspokojivé vysvětlení. S přihlédnutím na posuny v jednotlivých barevných osách došlo u vzorku W 1% k trojnásobnému poklesu parametru jas ( $\square L^*$ ) a více než dvojnásobnému zežloutnutí ( $\square b^*$ ) oproti vzorku W 21%.

### 1.5.2.2 Dřevitý papír

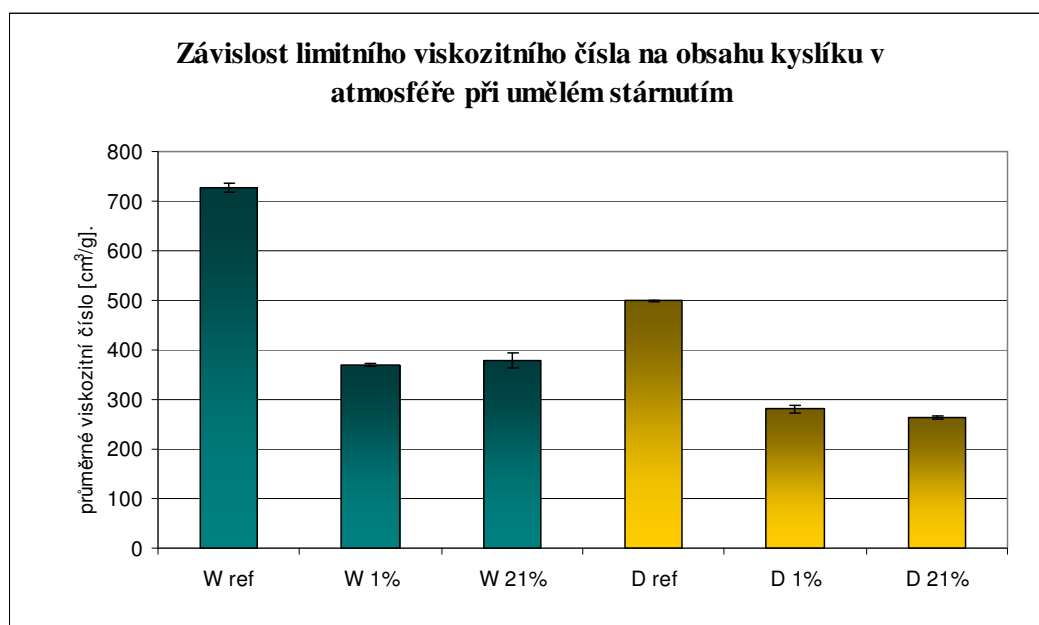
Celková barevná diference vzorků dřevitého papíru v porovnání se vzorky filtračního papíru Whatman 1 po umělém stárnutí v použitých atmosférách byla více než dvojnásobná. Tento fakt lze vysvětlit přítomností nestabilního ligninu ve vzorcích a oxidačními produkty již z výroby.

U dřevitého papíru byl zjištěn obdobný trend změny celkové barevné diference v závislosti na koncentraci kyslíku jako u vzorků papíru Whatman 1. Rozdíl v celkové barevné diferenci mezi vzorky papíru uměle stárnutými v atmosféře, která obsahovala 21 % kyslíku (dále D 21%) a 1 % kyslíku (dále D 1%) činil zhruba 12 %. Tento rozdíl nebyl tak výrazný jako u vzorků W 1% a W 21%. Oba vzorky D 1% a D 21% po umělém stárnutí ztmavly. U vzorku D 1% však došlo k poklesu hodnoty jas (parametr  $L^*$  barevného prostoru) zhruba o 40 %

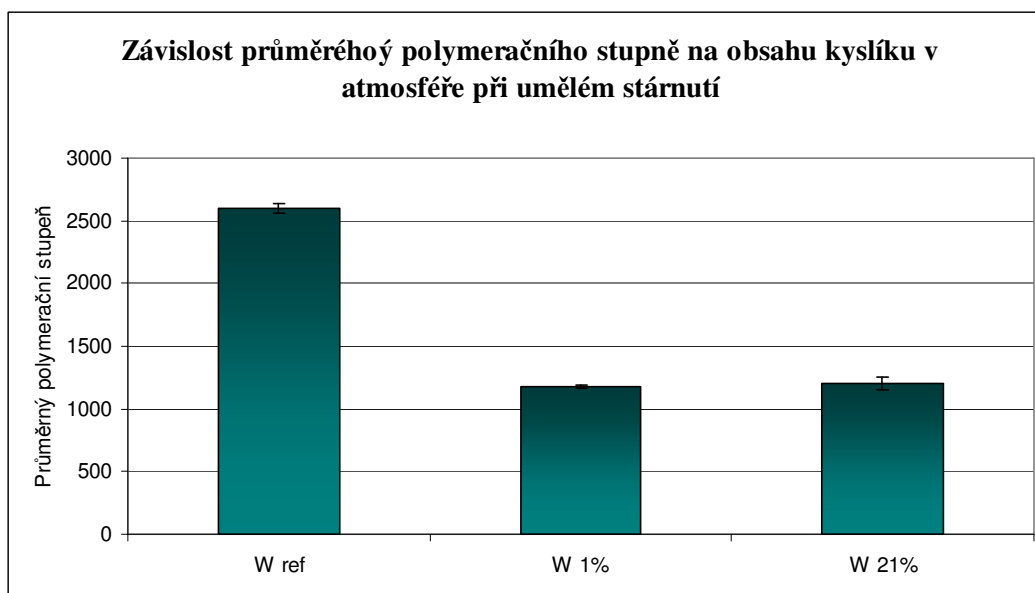
více, ve srovnání se vzorkem D 21%. Parametr  $a^*$  dřevitého papíru po obou typech umělého stárnutí se posunul po ose do oranžové oblasti. Tento posun byl u vzorku D 1% téměř dvojnásobný oproti vzorku D 21%. Dále u vzorku D 1% došlo po umělém stárnutí k posunu parametru  $b^*$  do modré oblasti a u vzorku D 21% k posunu do žluté oblasti a to prakticky čtyřnásobně ve srovnání se vzorkem D 1%.

### 1.5.3 Limitní viskozitní číslo

Na sloupcovém Grafu 7 jsou znázorněny hodnoty limitního viskozitního čísla obou druhů papíru po umělém stárnutí. Na Grafu 8 jsou zobrazeny hodnoty průměrného polymeračního stupně papíru Whatman 1 po umělém stárnutí.



Graf 7 Absolutní hodnoty limitního viskozitního čísla vzorků papíru Whatman 1 (W) a dřevitého papíru (D) nestárnutých referenčních (W ref a D ref) a umělé stárnutých v atmosféře obsahující 1 % kyslíku (W 1% a D 1%) a 21 % kyslíku (W 21% a D 21%)



Graf 8 Absolutní hodnoty průměrného polymeračního stupně vzorků papíru Whatman 1 referenčních nestárnutých (Wref) a uměle stárnutých v atmosféře obsahující 1 % kyslíku (W1%) a 21 % kyslíku (W 21%)

### 1.5.3.1 Whatman 1

LVČ nestárnutého papíru Whatman 1 (dále W ref) mělo téměř dvojnásobnou hodnotu oproti vzorkům po umělém stárnutí (viz Graf 7). Tento výsledek ukazuje na probíhající degradační reakce během umělého stárnutí, mající za následek štěpení 1,4-glykosidickou vazbu a tudíž krácení makromolekuly celulózy. Rozdíl u LVČ vzorků uměle stárnutých v atmosféře obsahující 1 % kyslíku (dále W 1%) a 21 % kyslíku (dále W 21%), byl zanedbatelný.

U papíru Whatman 1 bylo možné limitní viskozitní číslo přepočítat na průměrný polymerační stupeň (dále PPS) celulózy. Průběh závislosti PPS na umělém stárnutí (viz Graf 8) byl stejný jako u závislosti LVČ na umělém stárnutí. Rozdíly PPS vzorků uměle stárnutých v obou studovaných atmosférách byl rovněž zanedbatelný.

### 1.5.3.2 Dřevitý papír

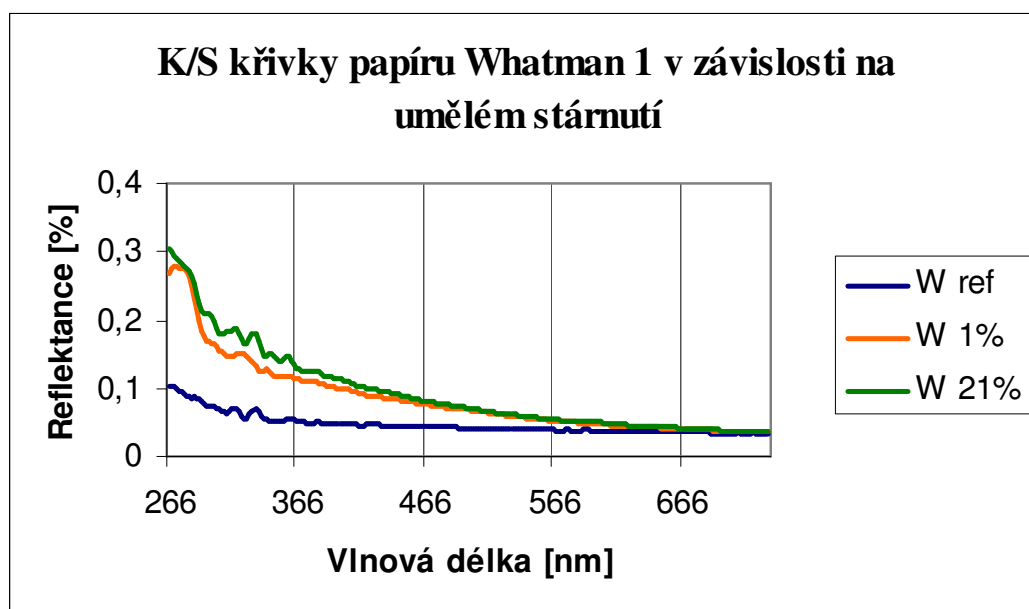
Vzorky nestárnutého dřevitého papíru měli po naměření LVČ zhruba o 30 % menší hodnotu než vzorky W ref (viz Graf 7). Po umělém stárnutí v obou použitých atmosférách došlo obdobně jako u vzorků W 1% a W 21% k poklesu hodnoty LVČ. U vzorku dřevitého papíru uměle stárnutého v atmosféře obsahující 1 % kyslíku došlo k poklesu zhruba o 44 % a u vzorku uměle stárnutého v atmosféře obsahující 21 % kyslíku došlo k poklesu o 4 % většímu, tj. 48 %. Tento trend by odpovídal vlivu atmosféry se sníženým obsahem kyslíku

na potlačení oxidace (tzn. štěpení 1,4-glykosidické vazby), ovšem rozdíl je statisticky nevýznamný a proto to nelze považovat za směrodatný.

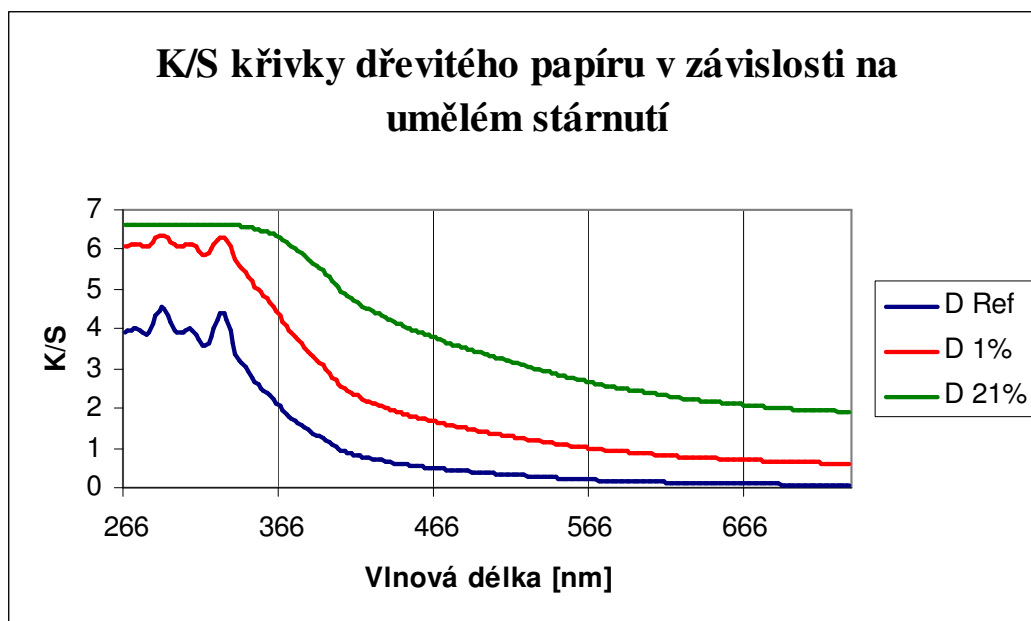
Z důvodu vysokého obsahu ligninu v dřevitém papíru nebyl dále z limitního viskozitního čísla vypočten průměrný polymerační stupeň. Měření limitního viskozitního čísla vzorků papíru Whatman 1 i dřevitého papíru jsou v souladu s měřením jejich mechanických vlastností.

### 1.5.4 UV-VIS reflexní spektroskopie

Na Grafech 9 a 10 jsou zobrazeny závislosti poměrového faktoru na vlnové délce tzv. K/S křivky jednotlivých druhů studovaných papírů. Dále jsou zobrazeny na Grafech 11 a 12 jejich dekolorační křivky.



Graf 9 K/S křivky vzorků papíru Whatman 1, nestárnutých referenčních (Ref) a uměle stárnutých v atmosféře obsahující 1 % kyslíku (1 %) a 21 % kyslíku (12 %)



Graf 10 K/S křivky vzorků dřevitého papíru, nestárnutých referenčních (Ref) a uměle stárnutých v atmosféře obsahující 1 % kyslíku (1 %) a 21 % kyslíku (21 %)

#### 1.5.4.1 Whatman 1

K/S křivka referenčního vzorku nestárnutého filtračního papíru Whatman 1 (dále W ref) nevykazuje významně vyšší intenzity poměrových faktorů (viz Graf 8) ve viditelné oblasti spektra absorpance ve srovnání s uměle stárnutými vzorky v atmosféře obsahující 1 % kyslíku (dále W 1%) a 21 % kyslíku (dále W 21%).

Vlivem oxidace celulóзовé makromolekuly v průběhu umělého stárnutí vznikají pásy okolo 260 nm a 282 nm (karbonylové skupiny vzniklé oxidací primárních i sekundárních skupin celulóзовé makromolekuly). Vlivem umělého stárnutí vznikají další nové pásy například s maximem při vlnové délce 360 nm. Vzhledem k tomu, že absorpance úzce souvisí s kvantitou chromoforů stávajících a nově vzniklých, zvýšení absorpance naznačuje vznik nových chromoforů typu konjugovaného systému dvojných vazeb. Tento průběh je zřejmý na pásech v oblasti 260, 280 a 320 nm. Podrobně je popsán v literatuře [4] jako rozklad na více produktů s konjugovanými dvojnými vazbami z ketonických a enolických forem.

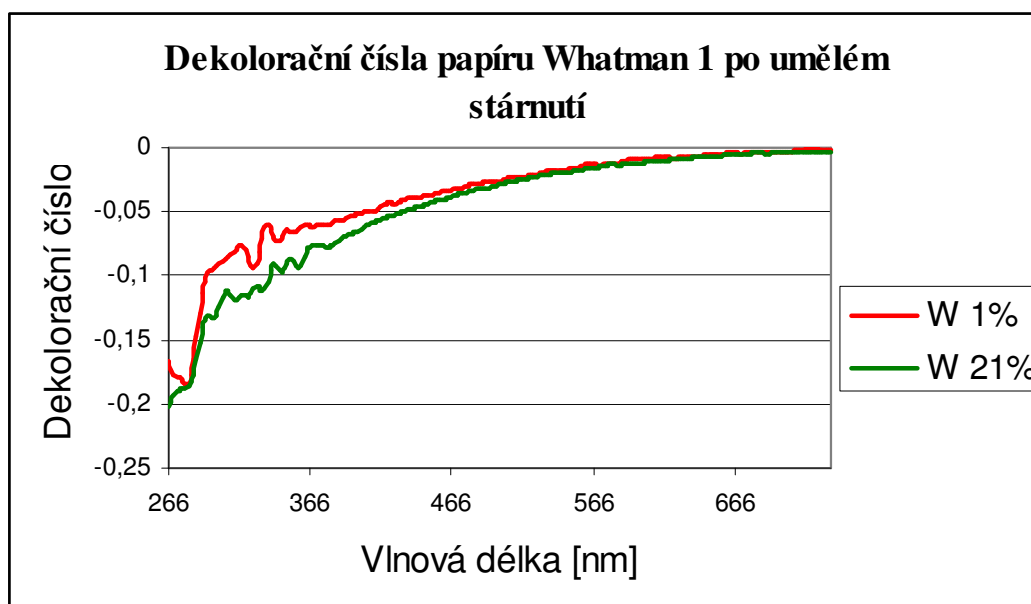
#### 1.5.4.2 Dřevitý papír

Spektrum referenčního nestárnutého vzorku dřevitého papíru – směs sulfitové buničiny a dřevoviny - (dále D ref) vykazuje mnohonásobně větší absorpaci oproti vzorku Wref – čisté celulózy. Tento fakt je způsoben přítomností ligninové makromolekuly v papíru. Benzenové jádro ligninové makromolekuly oxysubstituované hydroxylovou nebo alkoxylovou skupinou absorbuje především při 280 nm. V oblasti 320 nm a 360 nm absorbují

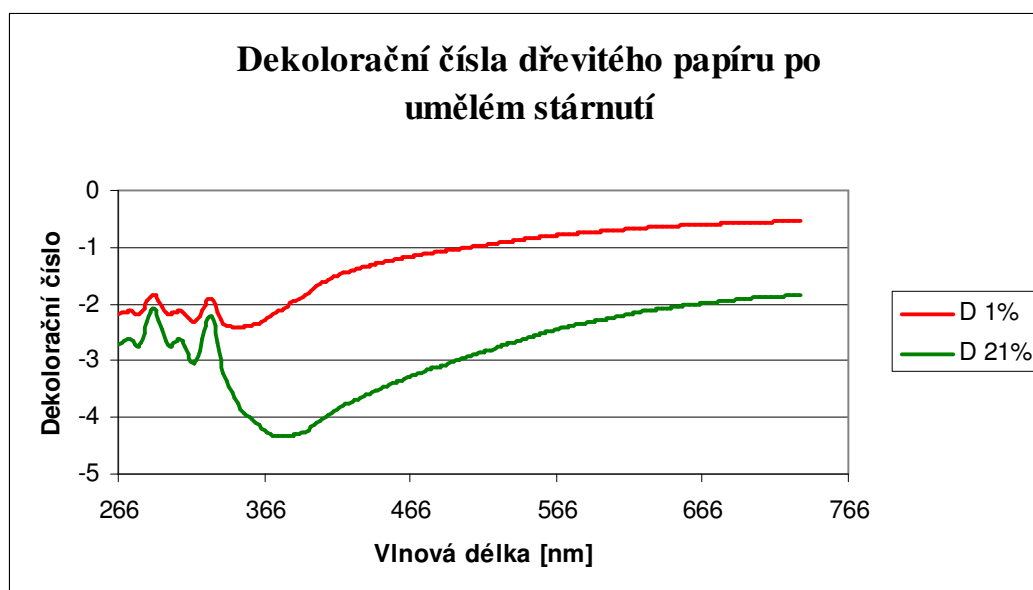
nenasycené struktury – karbonylové skupiny a dvojná vazba, chinonové, hemichinonové a chinonmetidové struktury, popřípadě flavonoidy [5].

Po umělém stárnutí v atmosféře obsahující 1 % kyslíku (dále D 1%) a 21 % kyslíku (dále D 21%) došlo k dalšímu nárůstu absorbance K/S, což je pravděpodobně způsobeno vznikem dalších oxidačních produktů obsahující dvojnou vazbu jak celulózy, tak ligninu.

Ve spektru vzorku D ref jsou zřetelné pásy v oblasti vlnové délky 292 a 230 nm. Pásy s menší intenzitou se nacházejí při vlnových délkách 276 nm a 321 nm. Ve spektru vzorku D 1% je patrný celkový nárůst absorbance jak v ultrafialové oblasti tak i viditelné oblasti spektra. Po umělém stárnutí s vyšším obsahem kyslíku u vzorku D 21% je patrné, že poměrový faktor se zvýšil, ale tvar spektra se výrazně změnil (jednotlivé absorpční pásy zmizely).



Graf 11 Dekolorační křivky papíru Whatman 1 uměle stárnutého v atmosféře obsahující 1 % kyslíku (DC 1%) a 21 % kyslíku (DC 21%)



Graf 12 Dekolorační křivky dřevitého papíru uměle stárnutého v atmosféře obsahující 1 % kyslíku (DC 1%) a 21 % kyslíku (DC 21%)

Dekolorační křivky stárnutých vzorků papíru (viz Graf 11 a 12) potvrzují tmavnutí vzorků (negativní dekolorační číslo především v ultrafialové oblasti spektra) způsobeného vznikem nových chromoforových struktur.

### 1.5.5 IR spektrometrie s Fourierovou transformací

Absorpční pásy odpovídající jednotlivým vibračním atomů na vazbě v makromolekule celulózy, které byly naměřené v referenčních a uměle stárnutých vzorců obou druhů papíru jsou uvedeny v Tabulce 1. V Tabulce 2 jsou uvedeny procentuální zastoupení jednotlivých složek v papíru, jmenovitě Celulózy I a II, popřípadě ligninu a oxidačních produktů. Na Grafu 13 jsou zobrazeny FTIR spektra papíru Whatman 1 před a po umělém stárnutí a na Grafu 18 stejná spektra dřevitého papíru.

Celulóza I vlnčet $\text{cm}^{-1}$	Celulóza II vlnčet $\text{cm}^{-1}$	Odpovídající skupina
897	893	valenční vibrace na glykosidickém kruhu
979	957	Valenční vibrace primárního alkoholu nebo glykosidického kruhu
1000		
1025	1017	
1054	1035	
1109	1125	Valenční asymetrická vibrace glykosidického kruhu (C-O-C)
1111	1090	Valenční asymetrická vibrace (C-O-C) můstku
1163	1156	
1200	1200	Deformační rovinná vibrace (OH)

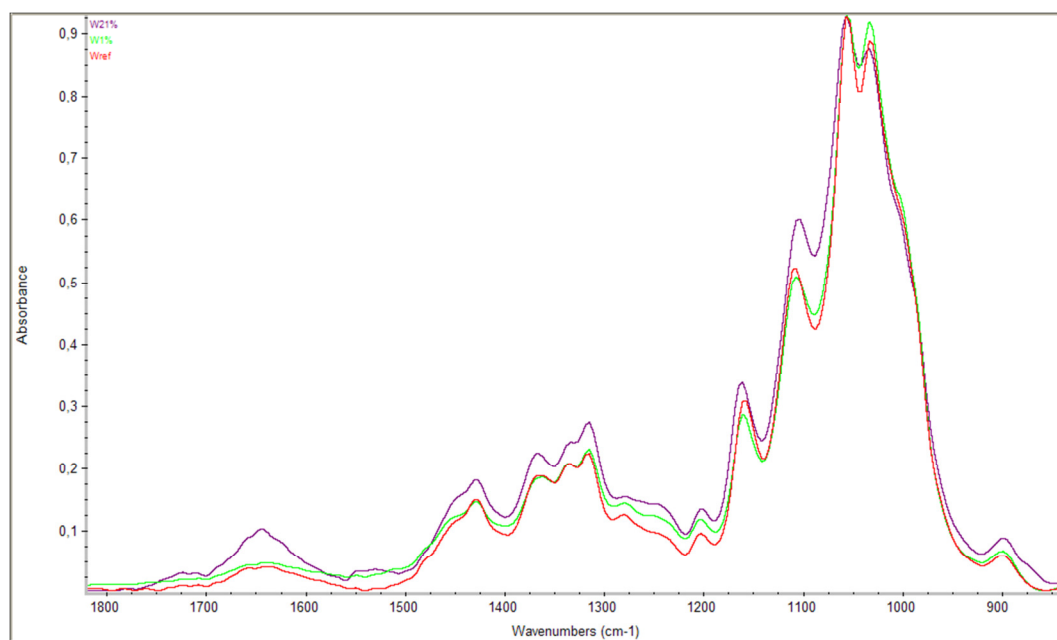


1244	1260	Vibrace (CH)
1278	1275	
1314	1316	Mírovinná deformační vibrace (CH <sub>2</sub> )
1333	1335	Rovinná deformační vibrace (OH)
1360	1365	Rovinná deformační vibrace (CH)
1368	1375	
1429	1420	Rovinná deformační vibrace (CH <sub>2</sub> )
1453	1440	Rovinná deformační vibrace (OH)
1478	1470	
1505-1515		C=C vibrace v aromatickém jádru ligninu
1593-1605		Vibrace aromatického jádra a C=O v ligninu
1617		Vibrace dvou ketonových skupin na glykosidické kruhu
1665		Vibrace jedné ketonové a jedné hydroxylové skupiny na glykosidické kruhu
1713		Vibrace ketonové skupiny
1732		Vibrace aldehydové skupiny
1745		Vibrace karboxylové skupiny

Tabulka 1 Charakteristické absorpční pásy celulózy a ligninu

Vzorek	Celulóza I	Celulóza II	Lignin	Oxidační produkty
W ref	61 %	4,5 %	0 %	0 %
W1%	43 %	17 %	0 %	1,5 %
W21%	32 %	17 %	0 %	2,7 %
SBref	50 %	7 %	0,5 %	0,6 %
SB1%	36 %	15 %	1,6 %	1,2 %
SB21%	36 %	10 %	2,5 %	2,3 %

Tabulka 2 Procentuální zastoupení jednotlivých složek – Celulóza I a II, lignin a oxidační produkty – v papírových vzorcích



Graf 13 FTIR spektrum vzorků papíru Whatman 1. Spektrum zobrazené červenou linkou odpovídá nestárnutému vzorku W ref, zelenou linkou uměle stárnutému vzorku v atmosféře obsahující 1 % kyslíku a fialovou linkou uměle stárnutému vzorku v atmosféře obsahující 21 % kyslíku

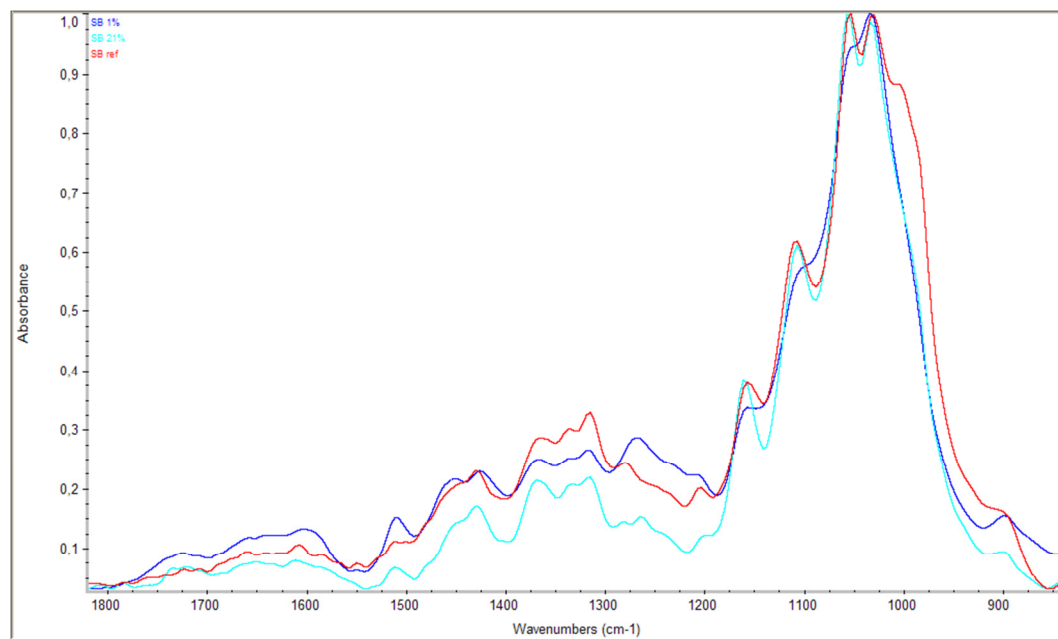
### 1.5.5.1 Whatman 1

Procentuální zastoupení v referenčním nestárnutém vzorku papíru Whatman 1 (dále Wref) celulózy I je 61 % a celulózy II 4,5 % (viz Tabulka 2). Charakteristické pásy ligninu ani oxidačních produktů celulózy nebyly ve spektrech zastoupeny. To vypovídá o kvalitních surovinách tohoto papíru. Ve vzorku tohoto papíru po umělém stárnutí v atmosféře obsahující 1 % kyslíku (dále W 1%) se již charakteristické pásy oxidačních produktů celulózy vyskytují. Tento fakt vypovídá o probíhající oxidaci, i při velice nízkém obsahu kyslíku v atmosféře při umělém stárnutí.

V oblasti kolem  $1665\text{ cm}^{-1}$  jsou patrné zvýšené absorpční pásy, které odpovídají vibracím ketonových skupin na glykosidickém kruhu. Další absorpční pásy, které vznikly v důsledku umělého stárnutí při obou studovaných atmosférách, jsou kolem  $1713\text{ cm}^{-1}$  a  $1732\text{ cm}^{-1}$ . Ty odpovídají ketonovým a aldehydovým skupinám na celulózové makromolekule. Procentuální zastoupení oxidačních produktů je 1,5 %.

Dále došlo umělým stárnutím k úbytku celulózy I zhruba o 20 % a nárůstu celulózy II zhruba o 13 %. K takovýmto strukturálním změnám dochází vlivem probíhající oxidace. U téhož vzorku papíru uměle stárnutého v atmosféře s obsahem 21 % kyslíku (dále W 21%) došlo k dalšímu poklesu procentuálního zastoupení celulózy I a to oproti referenčnímu vzorku o 30 %, tzn. o 10 % oproti vzorku W 1%. Pravděpodobně se projevuje vliv vyšší koncentrace kyslíku. Procentuální zastoupení celulózy II ve vzorku W21 se nezměnilo. Zastoupení

oxidačních produktů celulózy se opět zvýšilo zhruba o 1%, což odpovídá většímu rozsahu oxidace celulóзовých makromolekul.



Graf 14 FTIR spektrum vzorků dřevitého papíru. Spektrum zobrazené červenou linkou odpovídá nestárnutému vzorku W ref, tyrkysovou linkou uměle stárnutému vzorku v atmosféře obsahující 1 % kyslíku a modrou linkou uměle stárnutému vzorku v atmosféře obsahující 21 % kyslíku

### 1.5.5.2 Dřevitý papír

V referenčním nestárnutém vzorku dřevitého papíru (dále D ref) se vyskytují všechny identifikované složky ve měřených spektrech. Celulóza I je zastoupená 50 %, celulóza II 7%, lignin 0,5 % a oxidační produkty 0,6 % (tyto produkty pravděpodobně vznikly již během sulfitového delignifikačního procesu). Množství celulózy I je menší a celulózy II větší oproti papíru Whatman 1. Je to zřejmě důsledkem použitého zdroje pro výrobu tohoto papíru – jehličnaté dřevo.

Po umělém stárnutí v atmosféře s obsahem 1 % kyslíku (dále D 1%) došlo v papíru k poklesu množství celulózy I a k nárůstu množství celulózy II. Obsah celulózy I se snížil zhruba o 15 % a obsah celulózy II se zdvojnásobil na 15 %. Důvod těchto změn krystalinity je zřejmě opět probíhající oxidace. Z hodnot uvedených v tabulce 4 je patrné, že u vzorku dřevitého papíru uměle stárnutého v atmosféře s 21 % kyslíku (dále D 21%) se obsah celulózy I nezměnil. A obsah celulózy II se naopak snížil o 5 %.

### 1.5.6 Nukleární magnetická resonance

Na Grafu 15 jsou zobrazeny spektra v překryvu vzorků papíru Whatman 1 před a po umělém stárnutí v atmosférách obsahující 1 a 21 % kyslíku. Spektrum znázorněné černou

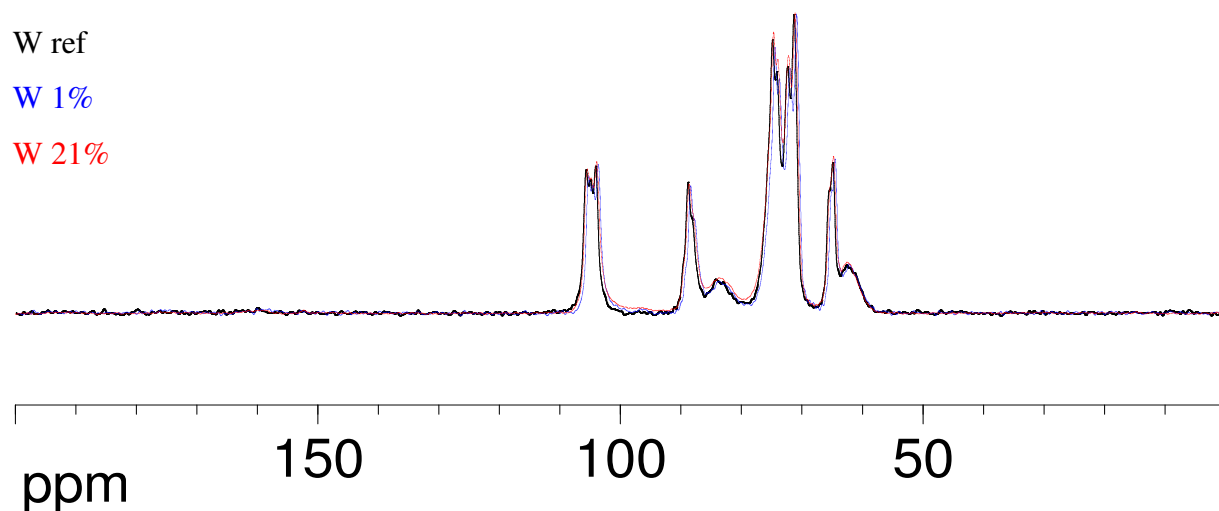
linkou zobrazuje referenční nestárnutý vzorek, modrá linka vzorek uměle stárnutý v atmosféře obsahující 1 % kyslíku a červená linka vzorek uměle stárnutý v atmosféře obsahující 21 % kyslíku.

Wathman 1

W ref

W 1%

W 21%



Graf 15  $^{13}\text{C}$  NMR CP:MAS spektra papíru Whatman 1. Černou linkou je znázorněné spektrum nestárnutého vzorku, modrou linkou spektrum uměle stárnutého vzorku v atmosféře obsahující 1 % kyslíku a červenou linkou spektrum uměle stárnutého vzorku v atmosféře obsahující 21 % kyslíku

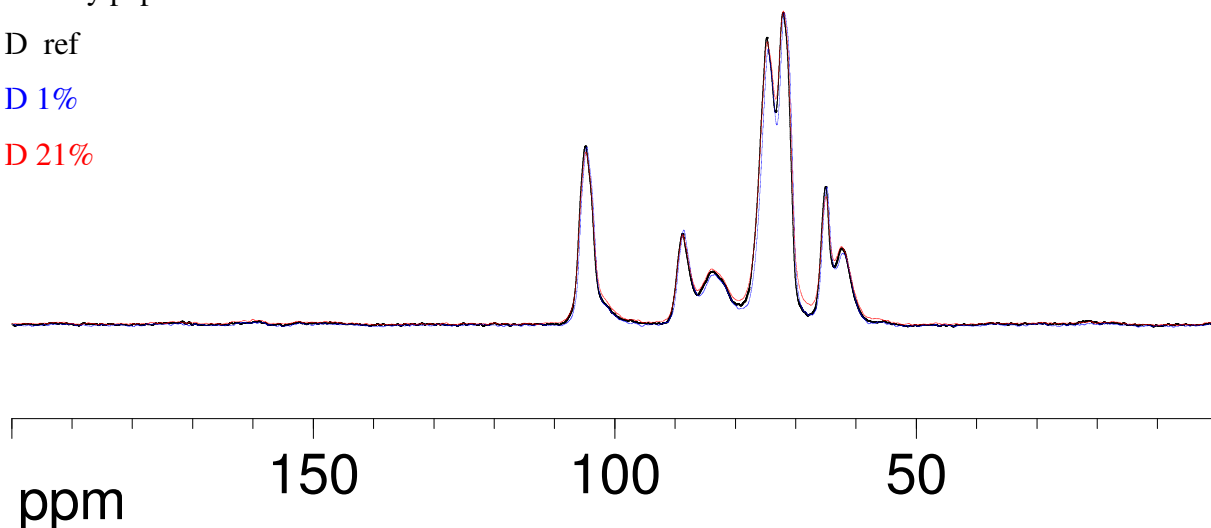
Na Grafu 16 jsou zobrazeny spektra v překryvu vzorků dřevitého papíru před a po umělém stárnutí v atmosférách obsahující 1 a 21 % kyslíku. Spektrum znázorněné černou linkou zobrazuje referenční nestárnutý vzorek, modrá linka vzorek uměle stárnutý v atmosféře obsahující 1 % kyslíku a červená linka vzorek uměle stárnutý v atmosféře obsahující 21 % kyslíku.

Dřevitý papír

D ref

D 1%

D 21%



Graf 16  $^{13}\text{C}$  NMR CP:MAS spektra dřevitého papíru. Černou linkou je znázorněné spektrum nestárnutého vzorku, modrou linkou spektrum uměle stárnutého vzorku v atmosféře obsahující 1 % kyslíku a červenou linkou spektrum uměle stárnutého vzorku v atmosféře obsahující 21 % kyslíku

### 1.5.6.1 Whatman 1

Ve spektrech papíru Whatman 1 jsou zřetelně vidět pásy v rozmezí od 110 do 60 ppm. Jedná se o charakteristické pásy celulózy. Sedm pásů se dělí na jeden triplet 104-105 ppm, dva dublety v oblastech 74-75 ppm a 71-72 ppm a čtyři jednoduché pásy. Triplet, oba dublety a jednoduché pásy v oblastech 89 a 65 ppm odpovídají krystalické celulóze. Amorfni celulóze odpovídají jednoduché pásy v oblastech 84 a 63 ppm. Oba tyto pásy mají znatelně menší intenzitu oproti spektru dřevitého papíru.

Ze spektra se všemi vzorky papíru Whatman je zřejmé, že v oblasti 84 ppm dochází ke zvýšené intenzitě u vzorku stárnutého v atmosféře, která obsahovala 21 % kyslíku. V ostatních částech spektra bohužel nedošlo k výrazným změnám intenzity před a po umělém stárnutí vzorků. Proto tyto spektra nemohla být použita pro detailní studium stárnutí papírových vzorků v atmosférách s různým obsahem kyslíku. Lze konstatovat, že tato instrumentálně-analytická metoda není příliš povrchově citlivá a tudíž není pro tento účel příliš vhodná.

### 1.5.6.2 Dřevitý papír

Dřevitý papír na spektrech  $^{13}\text{C}$  CP:MAS vykazuje 6 charakteristických pásů. Jako jediný pás v rozmezí 72-75 ppm je dublet, všechny ostatní pásy jsou jednoduché. Již zmíněný dublet a dále jednoduché pásy z oblastí 105, 89 a 65 ppm odpovídají krystalické celulóze. Maxima charakteristické pro celulózu amorfni se nacházejí v oblastech 84 a 62 ppm.

Tyto dva jednoduché pásy mají poměrně vyšší intenzitu ve srovnání se vzorky papíru Whatman 1. Je to způsobené pravděpodobně tím, že dřevitý papír díky delignifikačnímu procesu obsahuje menší podíl krystalické a větší podíl amorfni celulózy. Dále je na spektru nepatrně viditelný pás v oblasti 55 ppm, který odpovídá přítomnému ligninu ve struktuře papíru. Ze stejného důvodu jako u vzorku Whatmanu – čisté celulózy - se ve spektrech nestárnutých a uměle stárnutých vzorků v atmosférách s různým obsahem kyslíku, nevyskytly větší rozdíly.

## 1.5.7 SurveNIR

V Tabulce 3 jsou uvedeny naměřené vlastnosti papíru Whatman 1 pomocí systému SurveNIR, v Tabulce 4 jsou uvedeny hodnoty pro dřevitý papír.

Vlastnosti	W ref	W 1%	W 21%
pH	6	7	6
polymerační stupeň	3 800	3 800	3 700
molekulová hmotnost	1 660 000	1 320 000	1 370 000
pevnost v tahu [MPa]	60	67	66
pevnost v tahu po ohybu [MPa]	59	37	29
obsah ligninu [mg/g]	3	3	0
obsah proteinů [%]	0	0	0
obsah pryskyřic [mg/g]	0	0	0
optické zjasňující prostředky	ne	ne	ne

Tabulka 3 Vlastnosti papíru Whatman 1 získané pomocí přístroje SurveNIR

Vlastnosti	D ref	D 1%	D 21%
pH	3	5	5
polymerační stupeň	1 500	1 100	1 000
molekulová hmotnost	540 000	420 000	470 000
pevnost v tahu [MPa]	44	33	33
pevnost v tahu po ohybu [MPa]	24	19	22
obsah ligninu [mg/g]	54	49	47
obsah proteinů [%]	0	0	0

obsah pryskyřic [mg/g]	1	1	0
optické zjasňující prostředky	ne	ne	ano

Tabulka 4 Vlastnosti dřevitého papíru získané pomocí přístroje SurveNIR

### 1.5.7.1 Whatman 1

Přístroj SurevNIR vzhledem k tomu, že nemá ve své databázi uložená porovnatelná spektra novodobých papírů udává odlišné hodnoty vlastností oproti stejným vlastnostem, zjišťovaných pomocí standardních instrumentálně-analytických metod nebo metod na zkoušení papíru.

Papír Whatman 1 byl vyhodnocen jako papír vyrobený z hadroviny. Hodnota pH vzorku nestárnutého referenčního byla naměřena 6, zatímco u vzorku uměle stárnutého v atmosféře obsahující 1 % kyslíku (dále W 1%) se hodnota pH zvýšila na 7 a u vzorku uměle stárnutého v atmosféře obsahující 21 % kyslíku (dále W 21%) se hodnota nezměnila. Polymerační stupeň klesl pouze u vzorku W 21%. Dále došlo ke snížení molekulové hmotnosti u vzorků W 1% i W 21%. Pevnost v tahu se naopak u obou uměle stárnutých vzorků zvýšila, zatímco pevnost v tahu po ohybu se naopak u těchto vzorků snížila (u vzorku W 1% o 22 MPa a u vzorku W 21% o 30 MPa).

### 1.5.7.2 Dřevitý papír

Dřevitý papír přístroj SurveNIR vyhodnotil jako bělenou dřevovinu. U obou vzorků uměle stárnutých v atmosféře obsahující 1 % (dále D1) a 21 % (dále D21) kyslíku k zvýšení hodnoty pH ze 3 na 5. Polymerační stupeň u vzorku nestárnutého referenčního (dále Dref) byl stanoven na hodnotu 1500. U vzorku D 1% došlo k poklesu o zhruba 27 % a u vzorku D21 došlo k poklesu o 33 %. U obou stárnutých vzorků došlo také k mírnému poklesu molekulové hmotnosti. U dřevitého papíru na rozdíl od papíru Whatman 1 došlo k poklesu pevnosti v tahu z hodnoty 44 MPa u nestárnutého vzorku a na hodnoty 33 MPa u vzorků uměle stárnutých v obou studovaných atmosférách. K mírnému poklesu došlo i u pevnosti v tahu po ohybu. Vzorek D ref obsahoval dle této metody 54 mg ligninu na gram papíru, vzorek D 1% obsahoval pouze 49 mg/g a vzorek D 21% 47 mg/g ligninu.

## 1.6 Shrnutí a závěr

Vliv atmosféry se sníženým obsahem kyslíku na rychlost degradace papíru bylo možné vyhodnotit především na základě měření pomocí spektroskopických instrumentálně-

analytických metod – UV-VIS spektroskopie a FTIR spektroskopie. Naopak některé z dalších instrumentálně-analytických metod – NMR – se ukázaly jako nedostatečně citlivé a tudíž nevhodné pro tyto účely.

V této práci byl poprvé učiněn pokus použít metodu SurveNIR, která byla vyvinuta speciálně pro účely rychlé detekce fyzického stavu archivních a knihovních fondů. Z důvodu určení této metody pro celoplošný průzkum fondů hodnoty naměřených vlastností plně nekorespondují s hodnotami naměřenými ostatními instrumentálně-analytickými metodami.

Mechanické vlastnosti byly vyhodnocovány zkouškou v tahu. Papír se vyznačuje vysokou heterogenitou papíru, která musela být potlačena vyšším množstvím zkoušených vzorků. Z důvodu omezené kapacity aparatury na umělé stárnutí s regulovatelným množstvím kyslíku byla zvolena zkouška v tahu oproti zkoušce pevnosti v ohybu, která se vyznačuje větším rozptylem. Naměřené hodnoty mechanických vlastností korespondují s naměřenými hodnotami limitního viskozitního čísla. Rozdíly ve stupni degradace mezi vzorky uměle stárnutými v atmosféře obsahující 1 % a 21 % kyslíku nebyly výrazné a proto je tato metoda nebyla schopná zaznamenat.

Na základě výsledků měření barevnosti papíru před a po umělém stárnutí lze konstatovat, že při umělém stárnutí v atmosféře s nižším obsahem kyslíku došlo k větší barevné změně. Toto zjištění však nelze vysvětlit vyšší rychlostí degradace, protože není dostatečně znám mechanismus degradačních reakcí v průběhu umělého stárnutí v atmosféře se sníženým obsahem kyslíku. Nelze vyloučit, že dochází k termickému rozkladu celulózy z důvodu nepřítomných radikálů, nebo k hydrolýze způsobené vysokou relativní vlhkostí během umělého stárnutí.

Metoda viskozimetrického stanovení průměrného polymeračního stupně je standardizovaná metoda, která se běžně používá na vyhodnocování stupně degradace celulózových materiálů. U obou studovaných papírů po umělém stárnutí došlo k poklesu limitního viskozitního čísla. U papíru Whatman 1 byly hodnoty limitního viskozitního čísla dopočítány na průměrný polymerační stupeň. Z důvodu přítomnosti ligninu v dřevitém papíru, který je omezeně rozpustný v cupraethylendiaminu nebyl vyhodnocován průměrný polymerační stupeň, ale porovnávaly se změny limitního viskozitního čísla. Rozdíly mezi vzorky uměle stárnutými v odlišných atmosférách nebyl statisticky významný. Je zřejmé, že rozdíly míry zdegradování uměle stárnutých vzorků studovaných v této práci nejsou touto metodou detekovatelné.



Reflexní spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti spektra poskytla dostatečné informace o odlišném průběhu degradace v závislosti na použité atmosféře během umělého stárnutí, respektive o vlivu koncentrace kyslíku v této atmosféře. Z průběhu K/S křivek je zřetelný rozdíl v nárůstu absorpance u vzorků stárnutých v atmosféře obsahující 21 % kyslíku a to u obou druhů papíru. Na těchto křivkách se objevily absorpční pásy typických chromoforů (aldehydové a keto skupiny, dvojně vazby aj.). Jejich intenzita při umělém stárnutí se zvyšovala, což svědčí o probíhajících oxidačních procesech.

Měření dekoloračních křivek ukázalo, že tyto chromoforové systémy absorbují především v ultrafialové oblasti, ale u dřevitého papíru absorpce ligninových chromoforů zasahuje až do viditelné oblasti spektra. Intenzita poměrového faktoru (K/S) těchto chromoforů se zvyšovala v průběhu umělého stárnutí v závislosti na koncentraci kyslíku v atmosféře.

Na základě měření spekter infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací bylo možné vyhodnotit jednotlivé vzorky uměle stárnuté v rozdílných atmosférách a poté je porovnat. Rozdíly byly znatelné hlavně v klesajícím obsahu celulózy I a naopak rostoucího obsahu celulózy II. Změna krystalické modifikace celulózy bývá způsobována právě degradačními reakcemi v celulózové makromolekule. Dále byly znatelné nárůsty oxidačních produktů celulózy u vzorků, obou druhů testovaných papírů, stárnutých v atmosféře obsahující větší množství kyslíku. Na FTIR spektrech dřevitého papíru po umělém stárnutí došlo ke zvýšení intenzity charakteristických pásů ligninu. Tento jev, nebyl podrobně analyzován, ale pravděpodobně dochází k intenzivnější oxidaci hydroxylových skupin, keto skupin, popřípadě aldehydových skupin přítomných v ligninové makromolekule.

Spektra získaná z měření nukleární magnetické rezonance v pevné fázi dostatečně neprokázala vliv atmosféry se sníženým obsahem kyslíku na rychlost degradace papíru. V této práci bylo využito měření NMR spekter pouze povrchu papíru, což se ukázalo jako nedostatečně citlivé pro vyhodnocování strukturních změn probíhajících při oxidaci papíru Whatman 1 a dřevitého papíru v atmosféře obsahující 21 % a 1 % kyslíku po dobu 30 dnů.

Podle přístroje SurveNIR nelze spolehlivě vyhodnocovat vlastnosti papíru v absolutních hodnotách. Při porovnání vlastností vzorků před a po umělém stárnutí ovšem došlo k některým očekávaným změnám. U papíru Whatman 1 došlo k poklesu polymeračního stupně pouze u vzorku stárnutého v atmosféře obsahující 21 % kyslíku. K poklesu molekulové hmotnosti došlo u obou stárnutých vzorků téměř stejně. Nárůst pevnosti v tahu a zároveň pokles pevnosti v tahu po ohybu lze vysvětlit síťováním makromolekul (nárůst pevnosti v tahu) a zároveň křehnutím (pokles pevnosti v tahu po ohybu).

Je nutné však podotknout, že zvýšení pevnosti v tahu vzorků nebylo potvrzeno měřením tržného zatížení a tržné délky vzorků pomocí klasické zkušební metody (trhací přístroj) U dřevitého papíru došlo k poklesu polymeračního stupně u obou uměle stárnutých vzorků. U vzorku stárnutého v atmosféře obsahující 21 % kyslíku byl tento pokles větší. U tohoto testovaného papíru ke zvýšení hodnot pevnosti v tahu po umělém stárnutí nedošlo. U obou vzorků uměle stárnutých došlo k poklesu jak pevnosti v tahu tak pevnosti v tahu po ohybu.

Ze získaných výsledků experimentu lze závěrem konstatovat, že průběh degradace papíru v atmosféře se sníženým obsahem kyslíku na 1 % je odlišný od umělého stárnutí v atmosféře vzduchu odpovídající obsahu 21 % kyslíku.

Pomocí spektroskopických metod bylo prokázáno, že během umělého stárnutí v atmosféře s nízkým obsahem kyslíku vzniká menší množství oxidačních produktů celulózy, což znamená potlačení oxidačních reakcí v průběhu degradace papíru. Dále pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací bylo možné sledovat změny v zastoupení celulózy I a II ve struktuře uměle stárnutého papíru. Rovněž při umělém stárnutí v atmosféře s nízkým obsahem kyslíku dochází k menší přeměně krystalické modifikace celulózy I na celulózu II. Tato přeměna je charakteristická pro degradační reakce papíru. Oproti tomu z měření změn mechanických vlastností a limitního viskozitního čísla vyplynulo, že není rozdíl mezi umělým stárnutím v atmosféře obsahující 21 % nebo 1 % kyslíku.

Je nutné si uvědomit, že přirozené stárnutí papíru v archivech nebo knihovnách je komplex navzájem se ovlivňujících chemických procesů (hydrolýza, oxidace síťování). Evidentně snížený obsah kyslíku v atmosféře zpomaluje oxidační procesy, avšak hydrolytické procesy pravděpodobně probíhají v nezměněné míře.

Další výzkumy by se proto mohly zaměřit na dlouhodobé umělé stárnutí odkyselených vzorků papíru v atmosférách s různým obsahem kyslíku se zřetelem na obsah kyslíku v rozmezí 11 % - 16 % (hypoxická ventilace v depozitářích).

## Seznam použitých zdrojů

- [1] Víden, I. *Chemie ovzduší*, 1st ed.; VŠCHT Praha: Praha, 2005.
- [2] Jensen, G.; et al. *Hypoxic air venting for protection of heritage*, 1st ed.; Riksantikvaren, 2006.
- [3] Shin Maekawa; et al. *Oxygen-free museum cases*; J.Paul Getty Trust: USA, 1998.
- [4] Lojewski, T.; et al. *FTIR and UV/vis as method for evaluation of oxidative degradation of model paper*. 2010, (88), s. 370–375.
- [5] Malešič, J.; et al. *The use of halides for stabilisation of iron gall ink containing paper*. [www.e-PreservationScience.org](http://www.e-PreservationScience.org). 2005, 2, s. 13–18.