



VLIV „ODKYSELOVACÍHO PROCESU ZFB:2“ NA VLASTNOSTI PAPIÍRU

Oddělení péče o fyzický stav archiválií

Národní archiv

Praha, září 2013

Úvod

Zentrum für Bucherhaltung v Lipsku se již řadu let zabývá hromadným odkyselením vázaných i nevázaných dokumentů a knih. Metoda nazvaná Papersave byla již na našem pracovišti testována. V loňském roce ZFB začalo používat novou technologii odkyselení pod názvem ZFB:2. Odkyselovací látkou jsou nanočástice uhličitanu vápenatého ve směsi s oxidem hořečnatým rozptýlené v inertní kapalině (heptan). Odkyselování je označováno za velmi šetrné a je určeno pro vázané i nevázané materiály.

Vzhledem k tomu, že částice neutralizačního činidla jsou velmi malé, dobře se ukládají ve vláknech papíru.

Na www stránkách ZFB (www.zfb.com) jsou uvedeny přednosti této metody:

- Hodnoty pH po odkyselení jsou v rozmezí 7–9,5.
- Je doporučena pro archivní i knihovní materiál.
- Během procesu nedochází k mechanickému namáhání – knihy nejsou upínány svorkami ve hřbetu.
- Během procesu se odstraní povrchové nečistoty a prach.

Proces má slabě stabilizující účinek na papír. Na rozdíl od vodných metod nedochází ke zvětšení objemu a není nutné rozvazování svazků na jednotlivé listy.

Vzorky archivních materiálů

Vzorky pro zkušební odkyselení byly vybrány tak, aby představovaly typickou skladbu archivního papírového materiálu s nízkými hodnotami pH (především z období první poloviny dvacátého století). Soubor aktového archivního materiálu se vyznačuje různorodou skladbou záznamových prostředků, jako jsou razítkové barvy, tiskové barvy, kopírovací barvy, inkousty různých barev, dále záznamy tužkou, pastelkou atd.

Kromě vzorků vyskartovaného aktového materiálu byly odkyseleny také černobílé tiskoviny a knihy. Jednotlivé archy papíru i jednotlivé knihy byly rozděleny na dvě části, jedna část sloužila jako srovnávací vzorek a druhá byla odkyselena. V tabulce 1 jsou jednotlivé vzorky popsány podrobněji a jsou uvedeny výsledky floroglucinolového testu (důkaz dřevoviny).

Tab. 1 Seznam testovaných odkyselovaných dokumentů.

Číslo vzorku	Popis	Test s floroglucinolem
1	r. 1955, hlazený papír, dřevitý, tisk, červené razítko, červená tužka	pozitivní
2	r. 1950, bezdřevý, tiskopis, modrá a červená tužka, fialové razítko, modrý inkoust	negativní
3	r. 1914, hlazený papír, tiskopis, modrý průklep, fialové a černé razítko, modrý, černý a zelený inkoust	slabé zbarvení
4	r. 1922, hlazený papír, bezdřevý, tiskopis, psací stroj – černá páska, černé a fialové razítko, modrý, černý a červený inkoust	velmi slabé zbarvení
5	r. 1946, dřevitý papír, žlutý, psací stroj – černá páska, černé razítko, červený a modrý inkoust	pozitivní
6	r. 1951, bezdřevý papír, tiskopis – růžový formulář, červený a modročerný inkoust	negativní
7	r. 1937, dřevitý papír, formulář, psací stroj – černá páska, černý, modrý a červený inkoust, červená tužka	pozitivní
8	r. 1929, bezdřevý hlazený papír, rukopis – černý inkoust, fialové razítko, hnědá tužka	negativní
9	r. 1935, hlazený papír, bezdřevý, tiskopis, modrý inkoust	velmi slabé zbarvení
10	r. 1936, hlazený bezdřevý papír, modrý inkoust, kolek, modré a červené razítko	velmi slabé zbarvení
11	r. 1919, dřevitý papír, tisk – formulář, rukopis – černý a červený inkoust, červená a modrá tužka, červené razítko	pozitivní
12	r. 1919, bezdřevý papír, fialový průklep, černý inkoust, hnědá tužka,	negativní
13	r. 1949, dřevitý průklepový papír, psací stroj – černá páska, červená tužka	pozitivní
14	r. 1949, bezdřevý papír, psací stroj – černá a červená páska, černá tužka, zelené razítko	velmi slabé zbarvení
15	r. 1951, bezdřevý papír, psací stroj – černá páska, černý, modrý a červený inkoust, fialové razítko	velmi slabé zbarvení
16	r. 1950, dřevitý papír, psací stroj – černá páska, černý a modrý inkoust, červená tužka	pozitivní
17	1951, dřevitý hlazený papír, tiskopis, modrý inkoust, poznámky – červená tužka	pozitivní
18	r. 1938, bezdřevý papír, tiskopis, rukopis – černý inkoust, červená modré, fialové a červené razítko	velmi slabé zbarvení
19	r. 1931, dřevitý papír, rukopis – černý a zelený inkoust, červená a modrá tužka, modré razítko	pozitivní
20	r. 1930, dřevitý papír, rukopis – modročerný inkoust, fialová tužka, červený inkoust	pozitivní
21	r. 1939, dřevitý papír, tiskopis, modročerný inkoust, poznámky – tužka černá a červená, červené, fialové a černé razítko.	pozitivní
22	r. 1926, bezdřevý papír, psací stroj – černá páska, poznámky – hnědá a modrá tužka, modré, černé a fialové razítko	velmi slabé zbarvení
23	r. 1930, dřevitý papír, černý a červený inkoust, fialové razítko, červená tužka	pozitivní
24	r. 1940, dřevitý papír, tiskopis, rukopis – modrý inkoust, červené a fialové razítko, červená a modrá tužka černý inkoust	pozitivní
25	r. 1920, dřevitý hnědý papír, tiskopis, rukopis – černý inkoust, červená a černá tužka	pozitivní

26	r. 1936, dřevitý hlazený papír, psací stroj – černá páska, rukopis – černý inkoust, fialové razítko, fialová tužka	pozitivní
27	r. 1936, bezdřevý papír, rukopis – černý inkoust, černé razítko, hnědá tužka	velmi slabé zbarvení
28	bezdřevý hlazený papír, psací stroj – modrá páska, grafitová tužka, černý inkoust	negativní
29	r. 1917, bezdřevý průklepový papír, psací stroj – černá páska, černý inkoust	negativní
30	r. 1919, dřevitý papír, rukopis – černý inkoust, grafitová a červená tužka,	pozitivní
31	r. 1976, dřevitý papír, tisk	pozitivní
32	r. 1965, dřevitý papír, tisk	pozitivní
33	r. 1960, bezdřevý papír, modrý tisk	velmi slabé zbarvení
34	r. 1921, dřevitý novinový papír, černý tisk	pozitivní
35	r. 1967, dřevitý papír – černý tisk	pozitivní
36	průklepový papír, psací stroj – černá páska	velmi slabé zbarvení
37	r. 1944, dřevitý zahnědlý papír, tiskopis, černá, červená razítka, grafitová, modrá a červená tužka	pozitivní
38	r. 1879, kniha – zelený plátěný hřbet, dřevitý papír, tisk	pozitivní
39	r. 1990, kniha, růžové plátno, bezdřevý papír, černý tisk	negativní
40	r. 1933, plátno, kniha, dřevitý papír, tisk	pozitivní
41	r. 1968, kniha, dřevitý papír, tisk	pozitivní
42	Whatman 1, bavlna	negativní
43	průklepový papír 30g/m ²	negativní
44	dřevitý papír, jednostranně hlazený	pozitivní
45	dřevitý papír pro cyklostyl	pozitivní
46	r. 1967, kniha, modrý textil, bezdřevý papír, tisk	negativní

Pozn.: Všechny dokumenty jsou uloženy v oddělení péče o fyzický stav archiválií Národního archivu pro další pozorování.

Z odkyselených archiválií bylo dále vybráno několik typů papíru bez záznamu pro testy optických, mechanických i chemických vlastností po umělém stárnutí. Z nich uvádíme:

- Filtrační papír Whatman 1 (vzorek 42) – 100 % bavlněná buničina, 86 g/m².
- Průklepový papír (vzorek 43) – bezdřevý, 36 g/m².
- Dřevitý papír (vzorek 44) – jednostranně hlazený, 60 g/m².
- Dřevitý papír (vzorek 45) – málo klížený, 80 g/m².

Umělé stárnutí vzorků

Vzorky byly uměle stárnuty podle ISO 5630/1 – teplota 105 ± 2 °C po dobu 12 dnů (komora Sanyo Gallenkamp OMT OVEN) a podle ISO 5630/3 – teplota 80 °C a relativní vlhkost 65 % po dobu 24 dnů (komora Sanyo Gallenkamp).

Testované vlastnosti papíru

1 Barevnost vybraných archiválií v barevném prostoru CIELAB vyjádřena celkovou barevnou diferencí (ΔE^*)

Parametry barvového prostoru CIEELAB byly měřeny pomocí přenosného spektrofotometru CM-2600d (Minolta, Japonsko).

Podmínky měření:

Režim M/SCE – bez rozptýlených složek, UV 0 % – vyloučeno UV záření, zdroj světla: D65, teplota chromatičnosti 6 504 K, průměr měřené plochy – 8 mm, standardní úhel pozorovatele: 2° (CIE 1931).

2 Hodnoty pH studeného vodného výluhu

Hodnota pH vodného výluhu byla stanovena podle ČSN ISO 6588 pomocí PerpHecT-metru, model 310 (ORION, USA) za použití pH výluhové kombinované elektrody Sentek (Sentek, Velká Británie). Výsledné hodnoty jsou průměrem dvou měření.

3 Alkalická rezerva

Alkalická rezerva zkoušených papíru byla stanovena podle ČSN ISO 10716. Papír by měl obsahovat 1–2 % uhličitanu vápenatého.

4 Mechanické vlastnosti dané pevností v tahu a odolností v přehýbání

Vzorky o šířce $15 \pm 0,1$ mm byly před měřením kondicionovány dle ISO 187 při 23 °C a 50% relativní vlhkosti po dobu 24 hodin. Mechanické vlastnosti vzorků byly měřeny v podélném i příčném směru.

Tržné zatížení bylo stanoveno na přístroji Alvetron TH1 (výrobce Lorentzen & Wettre, Švédsko) podle ČSN EN ISO 1924-2, Papír a lepenka. Stanovení tahových vlastností. Vzdálenost klem byla $100 \pm 0,1$ mm. Pro každý směr bylo provedeno 10 měření.

Odolnost v přehýbání byla stanovena dle ČSN 50 0305 na zkušebním přístroji podle Schoppera (Frank-PTI, model F13.50500, Německo) při minimálním a maximálním tahu pružin 3,04–3,97 N.

Výsledky měření mechanických vlastností byly statisticky zpracovány. Byl vypočten aritmetický průměr, směrodatná odchylka a interval spolehlivosti při hladině významnosti $\alpha = 0,05$.

5 Průměrný polymerační stupeň

Stanovení průměrného polymeračního stupně bylo provedeno podle normy ISO 5351:2010. Hodnota průměrného polymeračního stupně byla vypočítána na základě limitního viskozitního čísla $[\eta]$ stanoveného viskozimetricky po převedení celulózy do roztoku kuprietylendiaminu. Limitní viskozitní číslo určuje extrapolovanou hodnotu redukované viskozity η_{red} pro koncentraci disperzního podílu $c \rightarrow 0$:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{rel} - 1}{c},$$

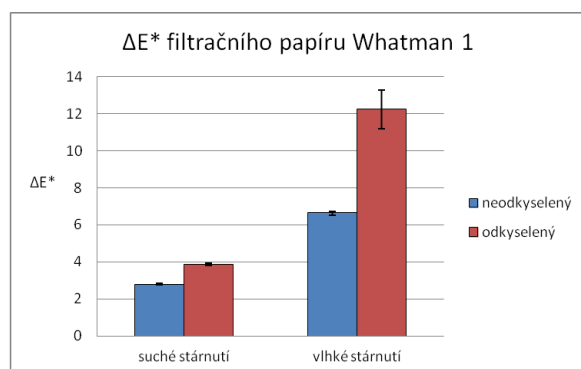
kde η_{rel} je poměr viskozity vzorku a rozpouštědla. Roztoky byly před měřením zbaveny pevných částic filtrací přes stříkačkové filtry (PVDF membrána, velikost pórů 0,45 μm). Hodnota polymeračního stupně DP byla vypočtena podle Markovy-Houwinkovy rovnice, kterou je možné po dosazení parametrů pro dvojici celulóza–kuprietylendiamin a úpravě zapsat ve tvaru:

$$DP^{0,85} = 1,1 \cdot [\eta].$$

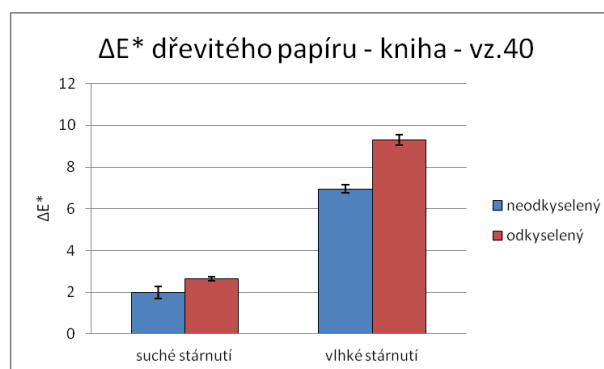
Hodnocení a diskuse výsledků

1 Barevnost vybraných archiválií v barevném prostoru CIELAB vyjádřena celkovou barevnou diferencí (ΔE^*)

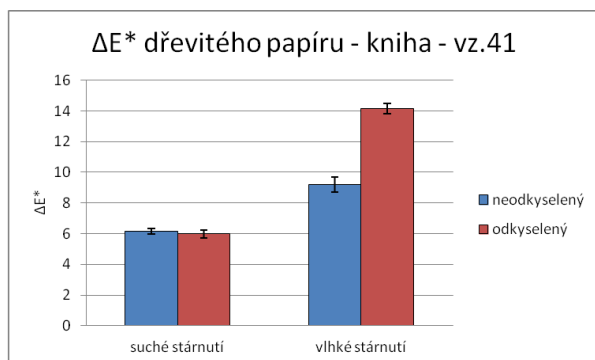
Na obr. 1–6 jsou graficky vyjádřené ΔE^* po umělém stárnutí různých papírů lišících se vlákninovým složením. Obecně lze říci, že vliv vlhkého stárnutí se projeví u odkyselených vzorků bez ohledu na složení papíru.



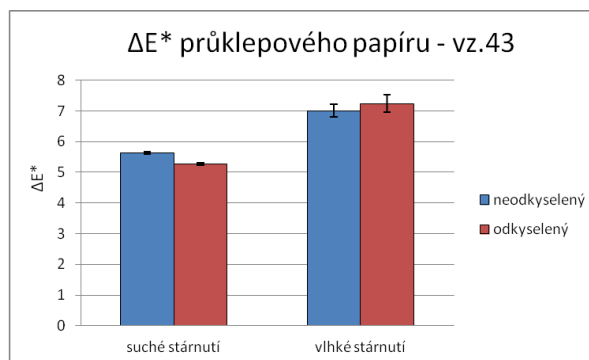
Obr. 1 Celková barevná diference ΔE^* Whatman 1



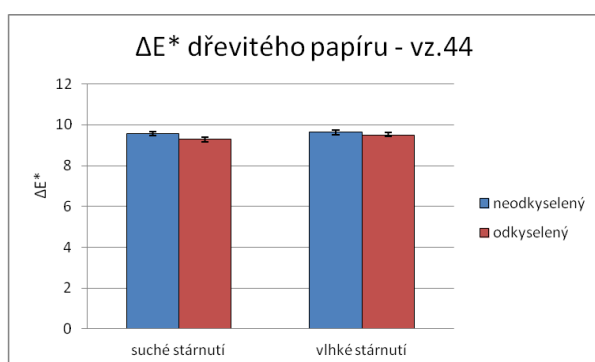
Obr. 2 Celková barevná diference ΔE^* vzorku 40



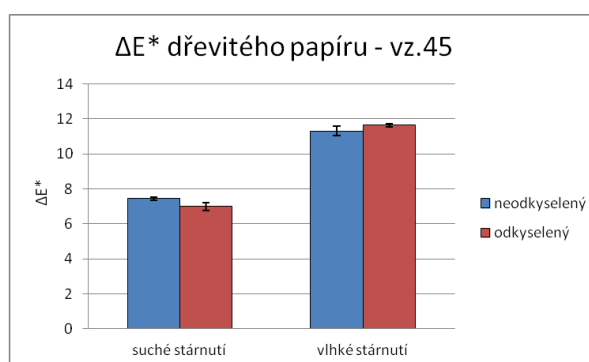
Obr. 3 Celková barevná diference ΔE^* vzorku 41



Obr. 4 Celková barevná diference ΔE^* vzorku 43



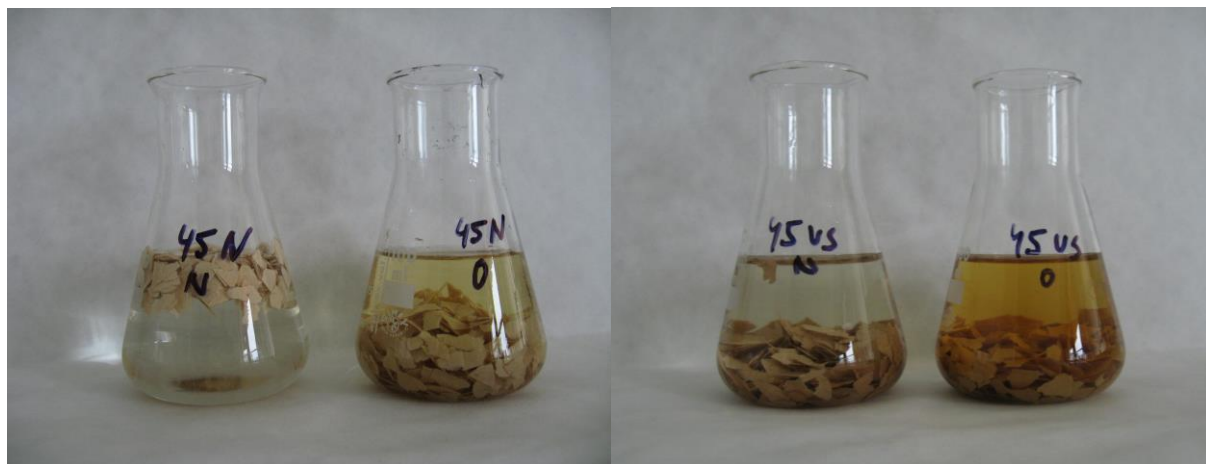
Obr. 5 Celková barevná diference ΔE^* vzorku 44



Obr. 6 Celková barevná diference ΔE^* vzorku 45

Po suchém stárnutí se neprojevuje vliv odkyselení na celkovou barevnou diferenci jak u neodkyseleného, tak odkyseleného papíru. Teprve v přítomnosti vlhkosti zaznamenáváme větší rozdíly v barevnosti některých neodkyselených a odkyselených papírů. Příkladem vyšších hodnot ΔE^* je odkyselený papír Whatman ($\Delta E^* = 12,24$) a dřevité papíry (vz. 40 a 41) po umělém stárnutí v přítomnosti vlhkosti. U vzorku 41 je po vlhkém stárnutí barevná změna nejvyšší ze všech studovaných vzorků – po odkyselení $\Delta E^* = 14,16$, zatímco neodkyselený papír má $\Delta E^* = 9,19$ (viz obr. 3). Ne u všech typů papíru jsou však rozdíly v barevnosti vlivem odkyselení tak výrazné (vz. 44 a 45).

Na obr. 7 jsou extrakty neodkyseleného a odkyseleného vzorku papíru 45 nestárnutého a stárnutého ve vlhké atmosféře. U nestárnutého vzorku je dobře viditelná změna schopnosti přijímat vodu po procesu odkyselení – papír podstatně více přijímá vodu. Barevné produkty objevující se po vlhkém stárnutí v odkyseleném dřevitém papíru jsou částečně rozpustné ve vodě.

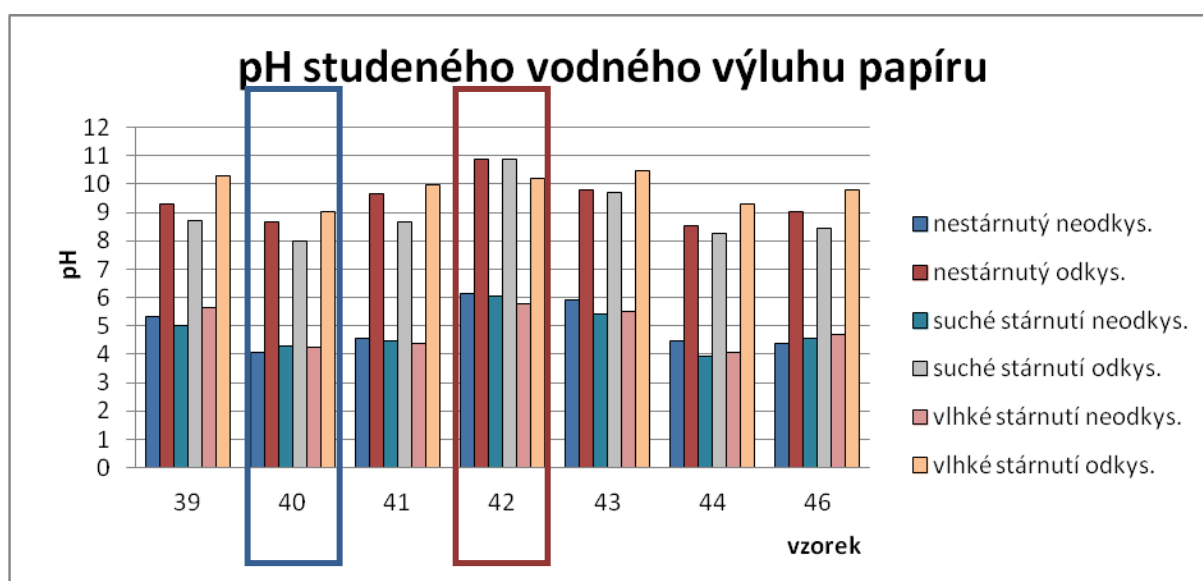


Obr. 7 Extrakty vzorku papíru 45 (N – nestárnutý, VS – vlhké stárnutí, N – neodkyselený, O – odkyselený)

2 Hodnoty pH studeného vodného výluhu

Dosažené hodnoty pH souvisejí s původními hodnotami pH papíru před odkyselením a dalšími vlastnostmi papíru. V obr. 8 je modře orámován vzorek 40, který vykazuje nejnižší počáteční hodnoty pH ze všech měřených vzorků, a červeně vzorek Whatman 1 s nejvyšší počátečním pH. Po odkyselení je rozdíl ve výsledných hodnotách pH více jak 2 jednotky. Nejvyšší naměřená hodnota pH ze všech studovaných vzorků papíru je 10,9.

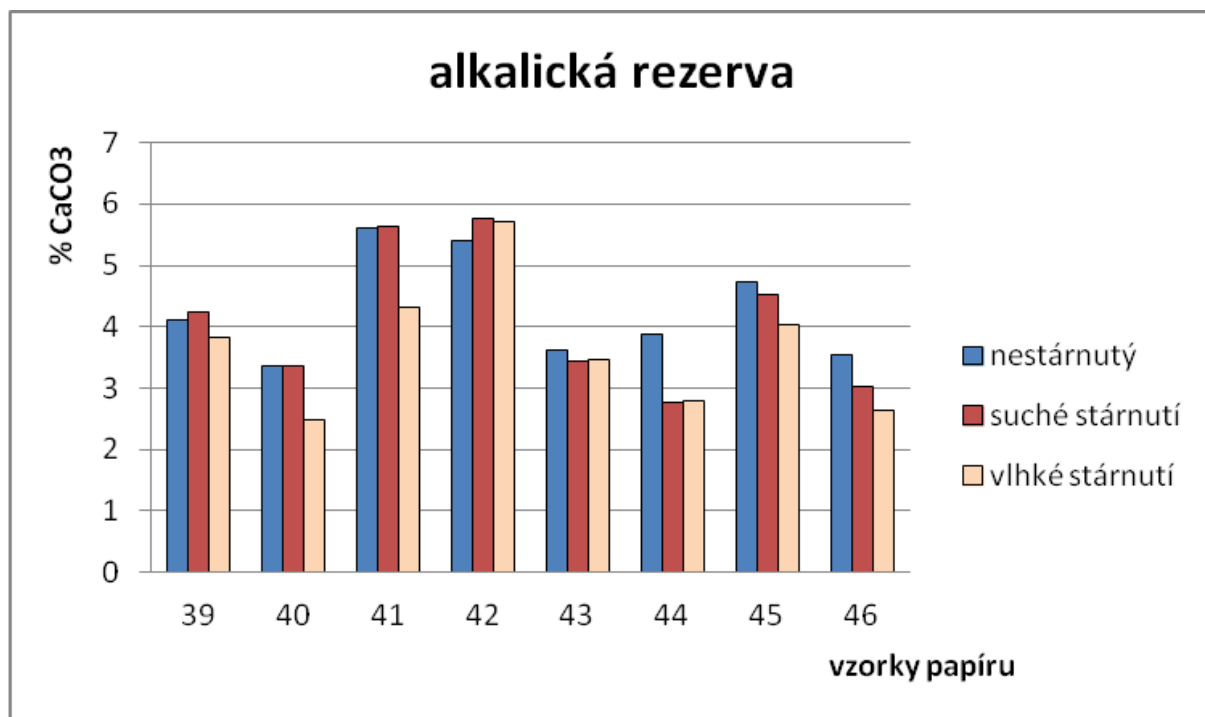
Pozn.: Ve vztahu k záznamovým prostředkům citlivým k alkalickému prostředí není žádoucí, aby pH bylo vyšší než 10.



Obr. 8 pH studeného výluhu papírových vzorků

3 Alkalická rezerva

Histogramy na obr. 9 zachycují alkalickou rezervu stanovenou v procentech uhličitanu vápenatého v několika typech papíru. Hodnoty přesahují minimální požadované množství, nejnižší naměřená hodnota je 2,5 % CaCO_3 , nejvyšší pak 5,75 %. Za uspokojivé jsou obecně považovány 1–2 % CaCO_3 .



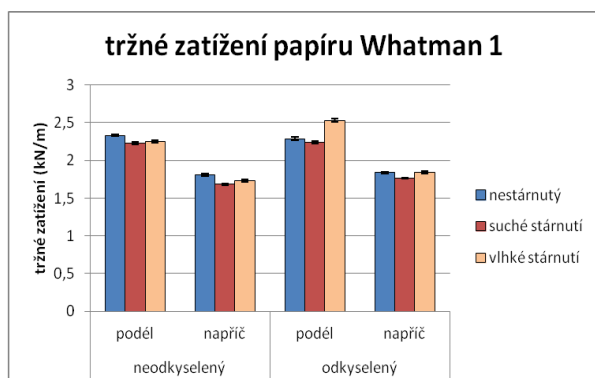
Obr. 9 Alkalická rezerva vyjádřená v procentech uhličitanu vápenatého

Výjimku ze zkoumaných vzorků tvoří filtrační papír Whatman 1 (vz. 42) a knižní dřevitý papír (vz. 41), u kterých jsou hodnoty alkalické rezervy velmi vysoké – až 5,7 %. Filtrační papír Whatman 1 není klížený, neobsahuje žádné plnivo a má velmi otevřenou strukturu a vyšší gramáž, dřevitý papír je také málo klížený. Zatímco alkalická rezerva papíru Whatman 1 se významně ani stárnutím nemění, stárnutím vzorků dřevitého papíru 41 ve vlhké atmosféře tyto hodnoty alkalické rezervy klesají pravděpodobně v důsledku probíhajících chemických reakcí v přítomnosti vody.

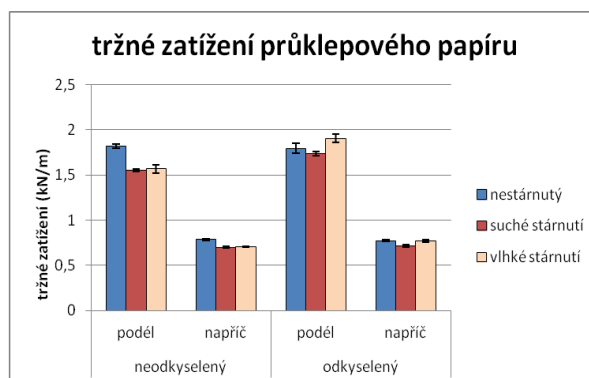
4 Mechanické vlastnosti dané pevností v tahu a odolností v přehýbání

Na obr.10–13 jsou zobrazeny hodnoty tržného zatížení (v kN/m) čtyř druhů zkoušených vzorků papíru. I když tržné zatížení nepatří mezi metody citlivě indikující změny mechanických vlastností, vliv odkyselovacího procesu na mechanické vlastnosti papíru je patrný. Po působení suchého umělého stárnutí je patrné, že se vliv přítomné alkalické látky nijak zásadně neprojevuje a naměřené hodnoty tržného zatížení odkyselených i neodkyselených vzorků jsou prakticky shodné.

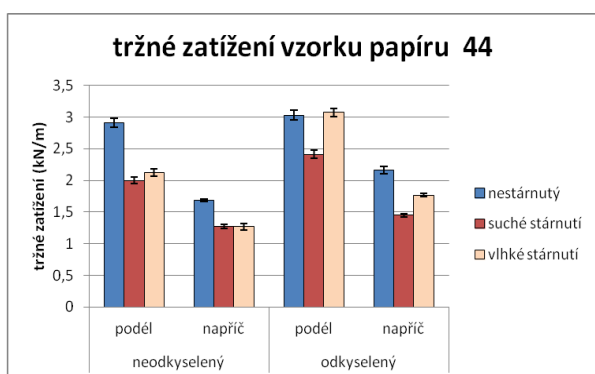
Po stárnutí ve vlhkém prostředí je situace rozdílná, odkyselené papíry vykazují vyšší pevnosti v tahu. Pravděpodobně dojde k chemickým reakcím odkyselovací látky vlivem přítomné vody. Tak se teprve projeví její význam v ochraně před degradací vlákna papíru.



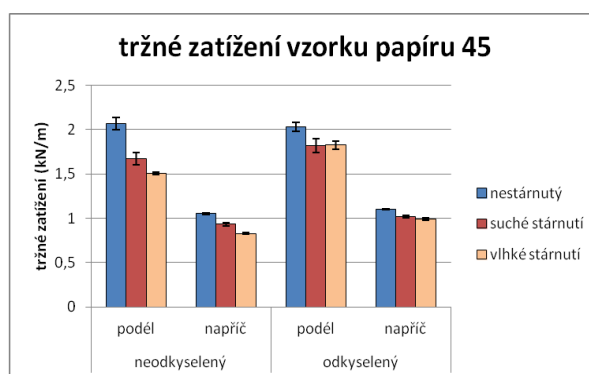
Obr. 10 Tržné zatížení (kN/m) papíru Whatman 1



Obr. 11 Tržné zatížení (kN/m) papíru 43

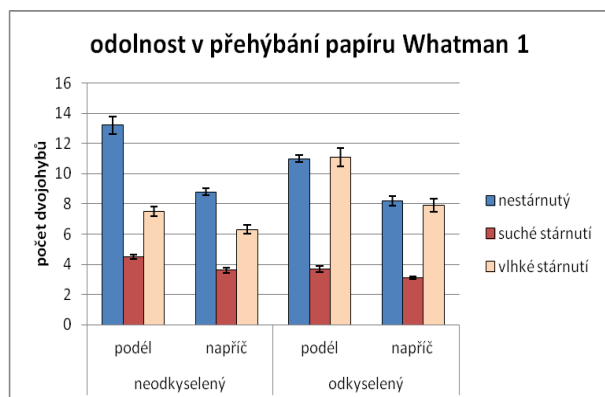


Obr. 12 Tržné zatížení (kN/m) papíru 44

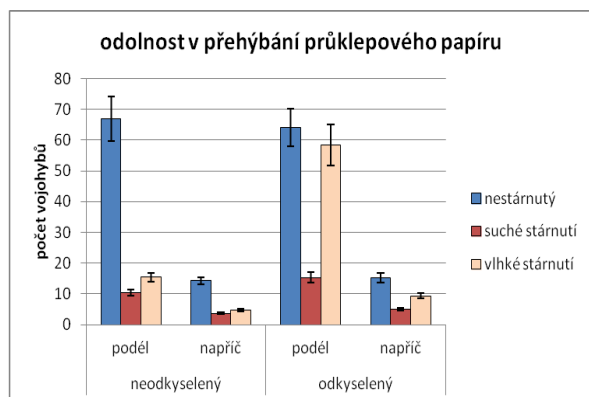


Obr. 13 Tržné zatížení (kN/m) papíru 45

Ještě zřetelněji je tento trend patrný při sledování odolnosti papíru v přehýbání (obr. 14–15).



Obr.14 Odolnost v přehýbání papíru Whatman 1



Obr.15 Odolnost v přehýbání papíru 43

5. Průměrný polymerační stupeň

Průměrný polymerační stupeň (PPS) byl stanoven pouze u papíru Whatman 1 po vlhkém stárnutí a porovnán se standardem (nestárnutý a neodkyselený Whatman 1). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2 (průměr ze dvou měření).

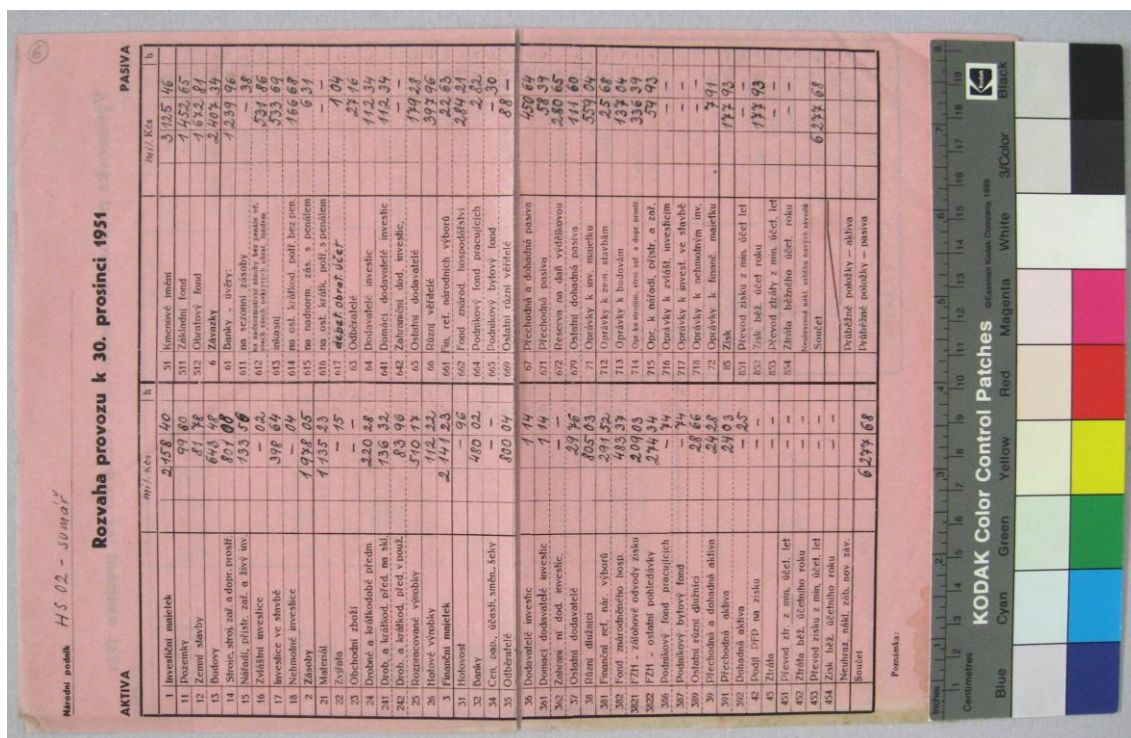
Tab. 2 Průměrný polymerační stupeň papíru Whatman 1.

Whatman 1	PPS (průměr)	PPS (R _{max})
standard (nestárnutý, neodkyselený)	2 845	7
vlhké stárnutí, neodkyselený	1 429	1
vlhké stárnutí, odkyselený	2 823	40

Po umělém stárnutí ve vlhké atmosféře je zaznamenán značný pokles průměrného polymeračního stupně neodkyseleného papíru ve srovnání s papírem po odkyselení. PPS stárnutého odkyseleného Whatmanu 1 se prakticky blíží původnímu vzorku.

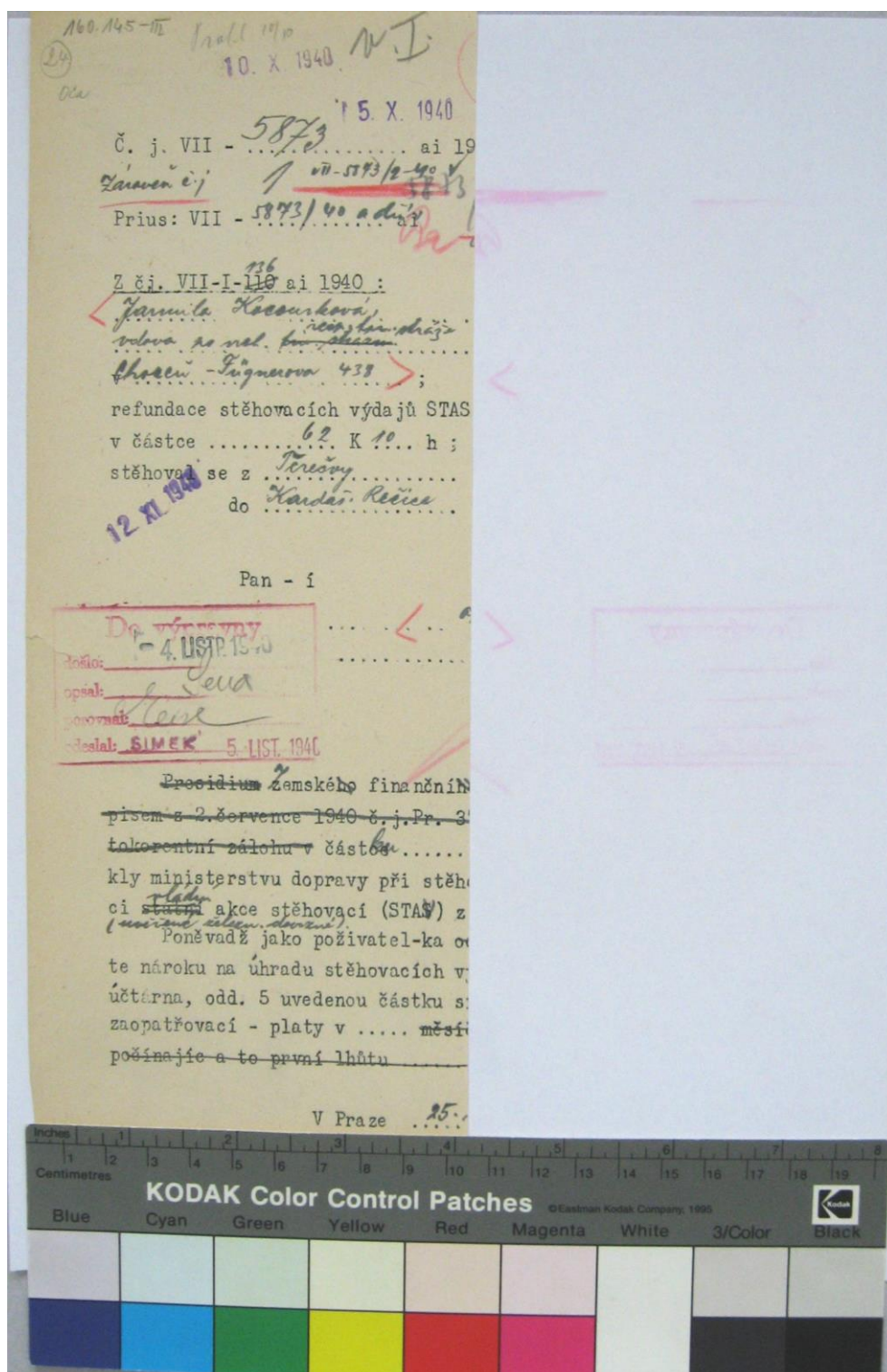
6 Vizuální hodnocení nežádoucích vlivů použité metody odkyselení na archiválie

Odkyselené dokumenty byly po odkyselení posouzeny i vizuálně. Na obr. 16 je zobrazený předtiskový a vyplněný formulář růžové barvy. Pravá polovina dokumentu je odkyselena bez zjevných změn.

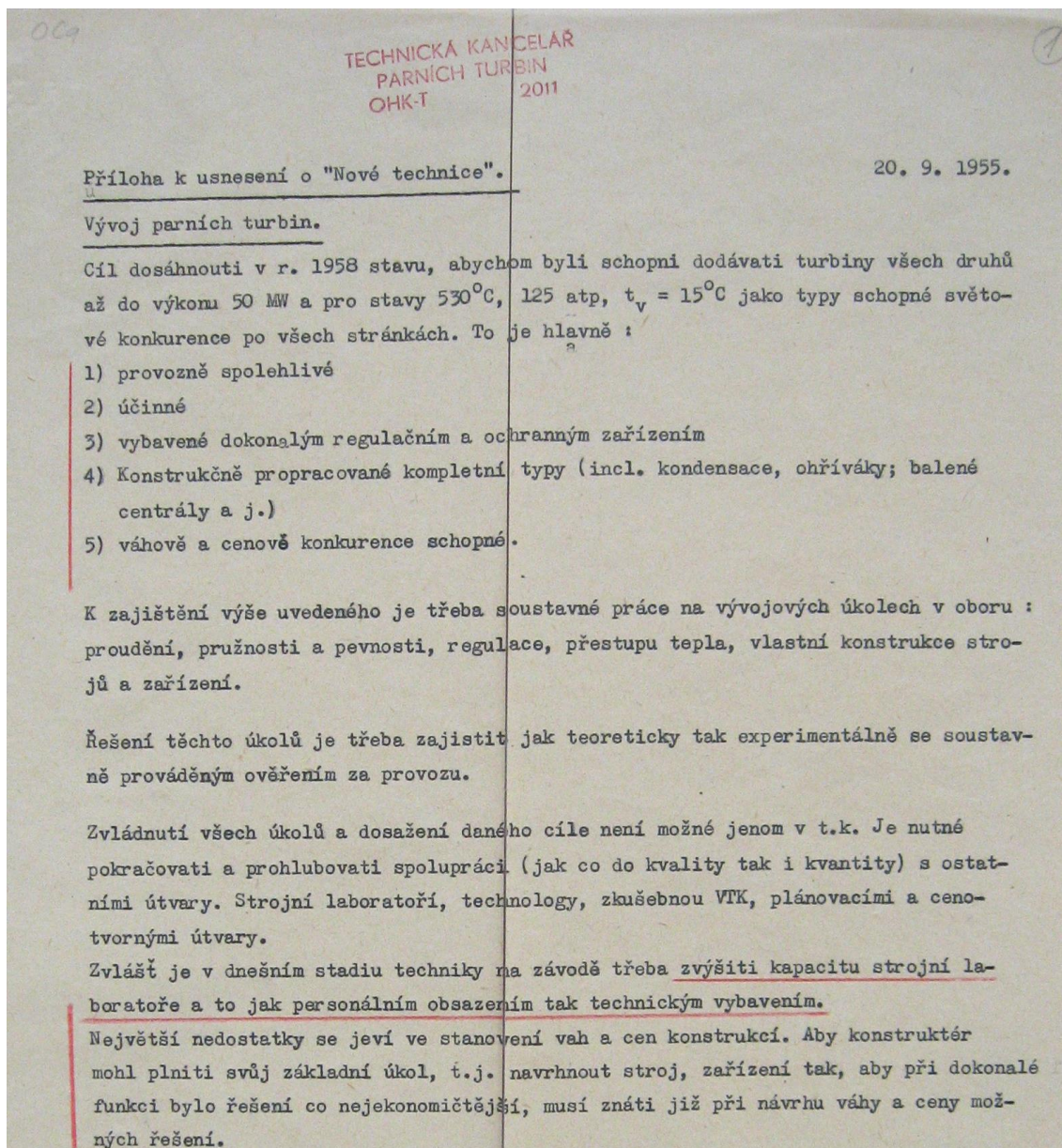


Obr. 16 Vzorek č. 6 – r. 1951, bezdřevý papír, tiskopis – růžový formulář – pravá polovina odkyselena

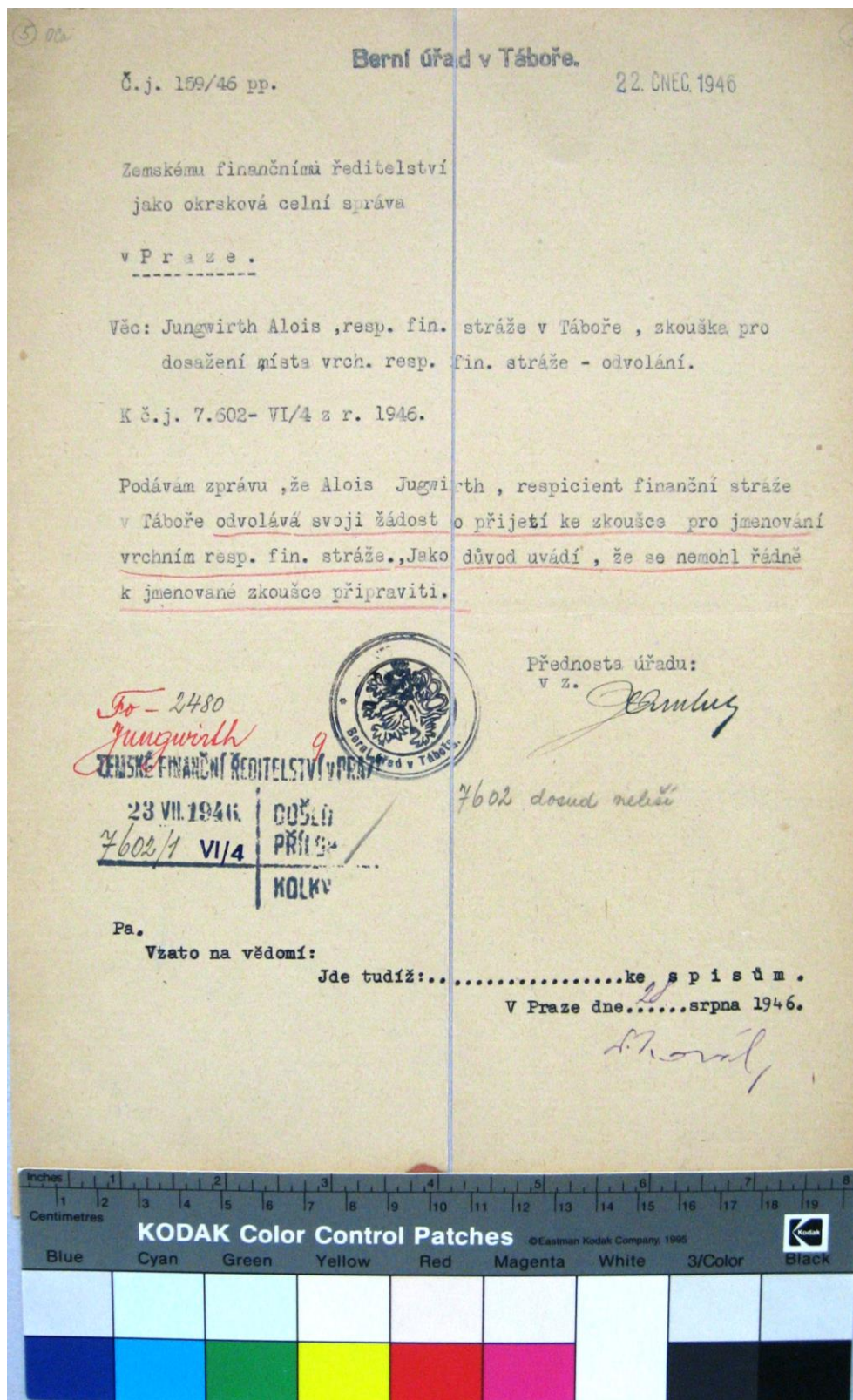
Na obr. 17 jsou viditelné otisky červené voskové tužky a fialového razítka na kontaktní straně bílého papíru. Jiné změny záznamových prostředků nebyly zaznamenány.



Obr. 17 Vzorečk. 24 – r. 1940, dřevitý papír; otisky červené voskové tužky a fialové razítkové barvy na bílý papír

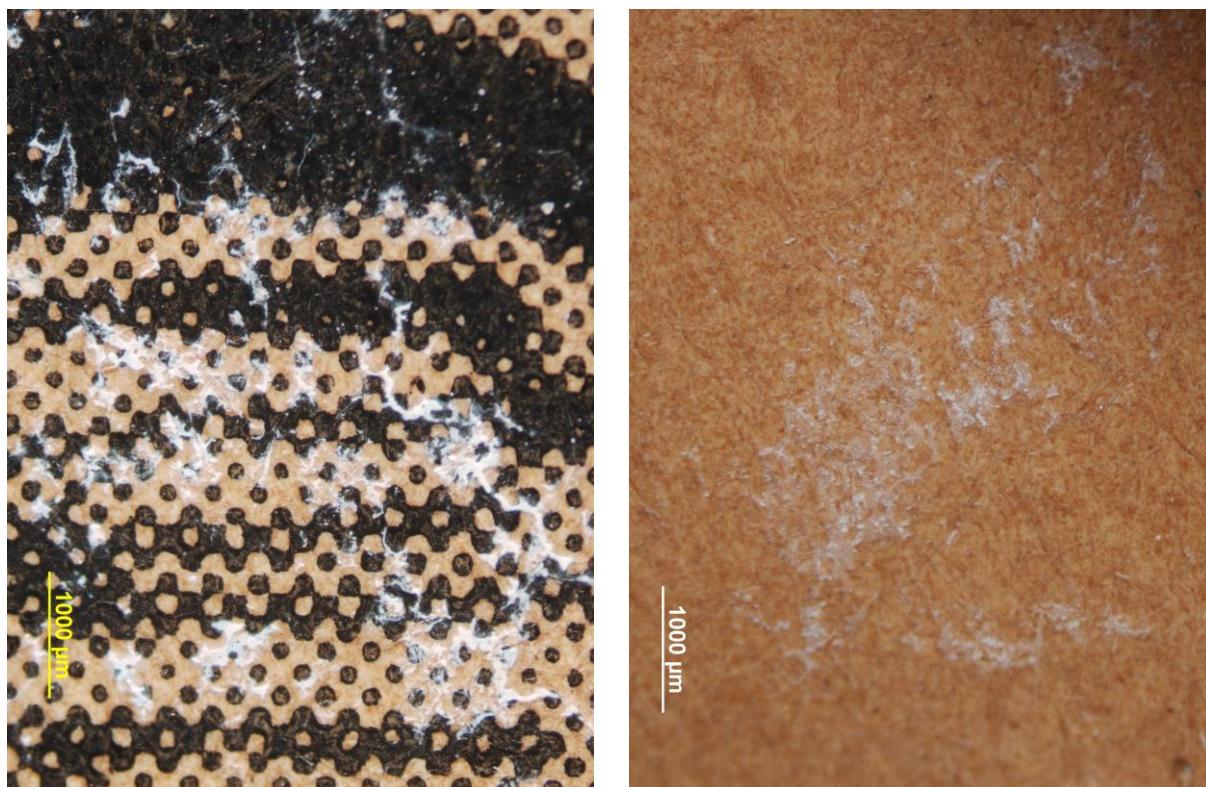


Obr. 18 Vzorek č. 1– r. 1955, hlazený papír, dřevitý; levá část po odkyselení – nejsou viditelné žádné změny



Obr. 19 Vzorek č. 5 – r. 1946, dřevitý papír, žlutý; levá strana po odkyselení – nejsou viditelné žádné změny

Po převzetí odkyselených dokumentů z Lipska byly na povrchu papíru pozorovány ojedinělé ostrůvky bílých depozit, které se vyskytovaly především uvnitř knižních bloků u hřbetů (obr. 20).



Obr. 20 Bílá depozita na povrchu odkyseleného papíru (stereomikroskop Nikon SMZ-U)

Závěr

- Získaná alkalická rezerva je vysoká, vyšší nežli je požadováno (2–5,7 % CaCO_3).
- pH papíru po odkyselení dosahuje hodnot odvislých od původních hodnot kyselého papíru – hodnoty pH po odkyselení jsou i vyšší než 10.
- Celková barevná změna je závislá na typu papíru, nejvyšších odchylek bylo dosaženo u odkyseleného bavlněného neplněného a neklíženého papíru Whatman 1 po umělém stárnutí.
- Bílá rezidua na povrchu papíru se na rozdíl od jiných metod objevují jen zřídka.
- Po umělém stárnutí dle ISO 5630/3 je viditelné zlepšení v mechanických vlastnostech odkyseleného papíru ve srovnání s neodkyseleným, zatímco po suchém stárnutí je pokles mechanických vlastností srovnatelný.

- Stanovení PPS vzorku papíru Whatman 1 po umělém stárnutí dle ISO 5630/3 prokázalo pozitivní vliv odkyselení na fyzický stav papíru.
- Po odkyselení nejsou pozorovatelné žádné zásadní změny záznamových prostředků na zkoušených dokumentech.