

Gabija Gužaitė, Janina Lukšėnienė
POPIERIAUS NEUTRALIZAVIMO METODŲ PALYGINAMOJI ANALIZĖ

IVADAS

Archyvuose, bibliotekose, muziejuose saugoma daugybė dokumentų ir meno kūrinių, kurių laikmena yra popierius. Bėgant laikui popierius, kaip ir bet kuri kita organinė medžiaga, keičia savo fizines, mechanines ir chemines savybes, sakoma, popierius sensta. Kuo lėčiau vyksta šis senėjimo procesas, tuo popierius, taigi, dokumentas ar meno kūrinys, yra ilgaamžiškesnis(1). Vidinių ir išorinių faktorių, įtakančių bei spartinančių popieriaus senėjimo procesus yra daug ir įvairių. Restauratorių bei kolekcijų saugotojų pastangos yra nukreiptos eliminuoti šiuos veiksnius lėtinant dokumentų ir meno kūrinių medžiaginės substancijos irimo procesus.

Pagrindinis vidinis veiksnys spartinantis popieriaus irimą yra jo rūgštingumas. Popieriuje esančios rūgštys ardo celiuliozės pluoštą, popierius tampa trapus, lūžus, pagelsta. Todėl vienas svarbiausių ir esminių dokumentų ar grafikos kūrinių restauravimo procesų yra rūgščių pašalinimas iš popieriaus, jas išplaunant, neutralizuojant ir įvedant į popierių šarminį rezervą, kuris ateityje neutralizuotų naujai popieriuje atsirandančias rūgštis. Šiam tikslui dažniausiai naudojami kalcio ir magnio hidroksidai bei druskos, boratiniai ir fosfatiniai buferiai, kartais bario ar cinko druskos. Literatūroje yra nemaža duomenų apie jų panaudojimo metodus, įtaką į popieriaus senėjimo procesus. Tačiau pasigendame duomenų apie labiau tikslingą ir diferencijuotą šių neutralizavimo medžiagų panaudojimą pagal popieriaus rūšis, ypač jo pluoštinę sudėtį.

Šio darbo tikslas – palyginti kelių neutralizavimo medžiagų įtaką į skirtingo pluošto popieriaus optines, mechanines savybes ir rūgštingumą bei jų kitimą popieriaus dirbtinio sendinimo procese.

LITERATŪROS APŽVALGA

Atimk iš žmogaus vandenį-
Jis numirs, atimk popierių-
Jis nustos būti žmogumi.

B.Grin

Popierius – vienas seniausių žmonijos išradimų. 105m. eunuchas ir kinų ministras Tsai Lunis (50-121) iš provincijos Hunan pranešė Kinijos kaizeriui Ho Ti apie savo išradimą: iš medžio žievės, kanapių pluošto, skudurų ir senų žuvų tinklų pagamino naują rašymo medžiagą – popierių, iki tol buvo žinomi papirusas ir pergamentas.

Popieriaus gamyba pamažu plito ir kitose pasaulio šalyse: 300m. popierių pradėjo gaminti Rytų Turkestane, 600m. - Korėjoje, 610m. – Japonijoje, 750/51m. – Samarkande, 784m. popieriaus gamyba pasiekė Damaską, 800m. – Afriką. Europoje popierius pradėtas gaminti 1100m., pirmiausia Ispanijoje, 1268m. – Italijoje ir vokiškai šnekančiose šalyse. Pirmas malūnas popieriaus masei gauti sukonstruotas 13a. Ispanijoje. Popierius buvo gaminamas iš linų, medvilnės skudurų, kinietišku nendrių, vėliau iš kanapių pluošto. Popieriaus sutvirtinimui (įkljinimui) Azijos ir daugelyje Europos šalių naudotas dažniausiai krakmolos, Italijoje – gyvulinės kilmės klijai(nuo 1294m.), nuo 1380m. minima želatina. 1673m. želatinos ar kitų gyvulinės kilmės klijų fiksavimui popieriaus pluošte pradėtas naudoti kalio-aluminio sulfatas. Nuo 1733m. į popieriaus masę įvedami užpildai, pirmasis panaudotas buvo kinietiškas molis. Apie spalvotą popierių žinoma nuo 1550m. (13).

Tiesioginių žinių, kada Lietuvoje pirmą kartą buvo panaudotas popierius dokumentams rašyti, nėra. Greičiausiai, jau 14a. vid. Didžiojo Kunigaikščio kanceliarija greta pergamento mažesnės svarbos raštams naudojo popierių. Manoma, kad Lietuvoje seniausi iki mūsų laikų išlikę originalūs popieriuje rašyti dokumentai – tai Vytauto laišakai. Remiantis šaltiniais galima teigti, kad 14a. pab. Vytauto kanceliarijoje buvo

naudojamas storas, grublėtas popierius, dažniausiai be vandenženklių. Nuo 1409m. Kunigaikščio kanceliarijoje jau buvo naudojamas geresnės rūšies popierius su vandenženkliais, pagal kuriuos galima nustatyti, kad popierius buvęs italų ir prancūzų gamybos. Pirmoji popieriaus dirbtuvė Vilniuje 1524 m. buvo įrengta šveicaro popierininko San Vernarto peie Vilnios upės Pilies rajone (4).

Labai svarbus etapas popieriaus gamyboje, turėjęs neigiamos įtakos jo ilgaamžiškumui, tai chloro panaudojimas popieriaus masei balinti. 1791m. Edinburge William Sidyrson užpatentavo skudurinės masės balinimą chloru.

1799m. prancūzas Nicolas-Louis Robert (1761-1828) užpatentavo popieriaus liejimo mašiną, tuo pradėdamas mašininę popieriaus gamybą. 1800m. popieriui gaminti pradėta naudoti popieriaus makulatūra.

Popieriaus poreikis sparčiai augo, todėl pradėta ieškoti naujų alternatyvių žaliavos šaltinių. 1843/44m. saksų audėjas Fridrich Gottlob Keller (1816-1895) popieriaus pagaminimui panaudojo drožtą medieną. 1845m. išėjo pirmas laikraštis pagamintas iš tokios masės. O jau 1846m. F.G. Keller kartu su popieriaus meistru Heinrich Voelter užpatentavo medienos masės malimo mašiną. Medienos masė buvo ir yra panaudojama gaminant laikraštinį popierių visame pasaulyje.

Tačiau greitai buvo suprasta, kad toks popierius stabilumu neprilygsta skuduriniam, greitai sensta ir suyra. Medienos, dedamos į popieriaus masę, kokybei pagerinti buvo pasiūlyti cheminiai medienos apdorojimo būdai, kuriuos taikant gaunama daugiau ar mažiau gryna celiuliozė, atskiriami neceliulioziniai medienos komponentai: ligninas, dervos ir kitos nepluoštinės medžiagos. Celiuliozei išskirti pasiūlyta keletas būdų (7). 1851m. minkštos medienos (liepos, alksnio, pušų, eglių ir kt.) masei apdoroti naudotas NaOH, o 1866m. įdiegtas sulfitinis celiuliozės išgavimo iš medienos (tuopos ir aglės) būdas. Susmulkinta minkšta mediena virinama su rūgščiais reagentais. Mediena suyra ir iš dalies ištirpsta, o pasilieka kieta celiuliozė, kurioje lieka apie 3% lignino (8). 1884m. vokiečių chemikas C.F. Dahl pasiūlė sulfatinį (šarminį) medienos masės apdorojimo procesą. Mediena buvo virinama natrio šarmo tirpale, kuriame yra nedideli natrio sulfito, sodos ir natrio sulfato priedai. Tokia chemiškai apdorota medienos masė naudota popieriui gaminti. Bet ir toks popierius rūgštėja dėl jame likusio lignino ir kitų nepilnai pašalintų medienos komponentų ar celiuliozės išgavimo ir gryninimo medžiagų.

Popieriaus savybės priklauso ne tik nuo pagrindinių žaliavų ir jų santykio, bet ir klijų, užpildų, priedų, bei gamybos technologijos ypatumų. Popieriaus lygumą, baltumą, minkštumą, skaidrumą, tankumą suteikia mineraliniai užpildai (svarbiausi jų – kaolinas, kreida, talkas, titano ir cinko oksidai, bario sulfatas), nelaidumą rašalui, vandeniniams tirpalams, stiprumą, tankumą – įklijinamosios medžiagos (gyvūninės kilmės klijai, kanifoliniai klijai, krakmolos, parafinas, dervos, lateksas, bitumas)(6).

Šitas trumpas popieriaus gamybos istorijos aprašymas parodė, kad restauratoriai susiduria su labai skirtingos sudėties ir savybių popiriumi, taigi, ir skirtingais restauravimo metodais ir medžiagomis.

Kas yra popierius? **Popierius** – vien tik gatavo produkto pavadinimas (dirbtinai pagamintas lapas), kuris gali būti padarytas iš aglomeruoto augalinio pluošto (5). Jį galima apibūdinti kaip plonalakštę medžiagą iš smulkių susipynusių augalinių plaušelių.

Popieriaus ir celiuliozės senėjimas. Bėgant laikui popierius sensta. Šis procesas negrįžtamas, nes pakinta popieriaus cheminė sudėtis bei susilpnėja jo mechaninis tvirtumas. Popieriui natūraliai senstant, jo plaišai pasidaro trapūs, o seni suirusio popieriaus lakštai gali subyrėti tiesiog rankose. Kai kurių rūšių popierius, ypač turintis medžio masės, žymiai pakeičia savo spalvą – pageltonuoja. Popieriaus senėjimas – ypatingai sudėtingas procesas, priklausantis nuo žaliavų ir gamybos būdo, nuo panaudotų įklijuojamųjų, pH reikšmės (H₂O ekstraktas), nuo popieriaus saugojimo sąlygų (12). Pagrindinis popieriaus žaliavų linų, medvilnės pluošto, medienos masės, cheminės celiuliozės – gamtinis polisacharidas, turintis tas pačias chemines ir fizines savybes, tačiau dėl skirtingos šių žaliavinių medžiagų morfologinės struktūros, yra skirtingas iš jų pagaminto popieriaus stabilumas, atsparumas aplinkos poveikiui, senėjimo proceso greitis, mechaninės savybės.

Medvilnės pluoštas – tai kapiliarinis vamzdelis, susidedantis iš celiuliozės ir ploniausios pirminės ląstelių sienelės, esančios išorinėje pusėje. Šioje sienelėje yra mažai celiuliozės, bet ji gan atspari rūgščių ir šarmų poveikiui. Nuo medvilnės pluošto subrendimo priklauso jo atsparumas ir plonumas bei celiuliozės kiekis jame (9). Medvilnės pluošte celiuliozė yra gryniausia, iki 98%(13).

Linų pluoštas gaunamas iš stiebelių, kurių plaušeliai storesni ir kitokios struktūros nei medvilnėje. Celiuliozės lino pluošte yra 80-90%(13).

Medienoje celiuliozės yra apie 38-42%, hemiceliuliozės 17-41%, lignino nuo 20 iki 28%(8) ir iki 2% priemaišų – riebalų, dervų, mineralinių medžiagų (9). Kiekybinė medžiagų sudėtis medienoje gali skirtis priklausomai nuo medžio rūšies, augimo ir klimatinių sąlygų, brendimo metų ir kitų faktorių. Chemiškai apdorota mediena yra vadinama **chemine celiulioze**.

Celiuliozė yra stambiamolekulinė medžiaga, polisacharidas, kurio molekulę sudaro D- gliukozės likučiai, susijungę tarpusavy β -1,4- glikozidine jungtimi. Celiuliozės pluošte gali būti amorfinės ir kristalinės sritys. Kai makromolekulės tarpusavy surištos daugybe kompaktiškų vandenilinių ryšių, tokios pluošto vietos yra vadinamos kristalitais. Kristalitų kiekis ir tūris lemia celiuliozės savybes. Kuo didesnis celiuliozės kristališkumo laipsnis tuo celiuliozės pluoštas mažiau chemiškai aktyvus, stabilesnis ir mechaniškai tvirtesnis. Popieriaus kristališkumo mažėjimas sąlygojo popieriaus fizinių senėjimą. Nors celiuliozė, kaip jau minėta, turi daug hidroksilinių grupių, bet vandenyje netirpsta. Ši anomali celiuliozės savybė siejama su jos mikrostruktūra. Nors ji yra higroskopinė, tačiau vandens molekulės neįsiskverbia į kristalito vidų, o prisitvirtina (fiksuoja) tik jo paviršiuje, geriausiu atveju nežymiai prasiskverbia į amorfines pluošto dalis (10). Didžiausias kristališkumo laipsnis yra popieriaus pagaminto iš skudurinės (medvilnės, linų) masės.

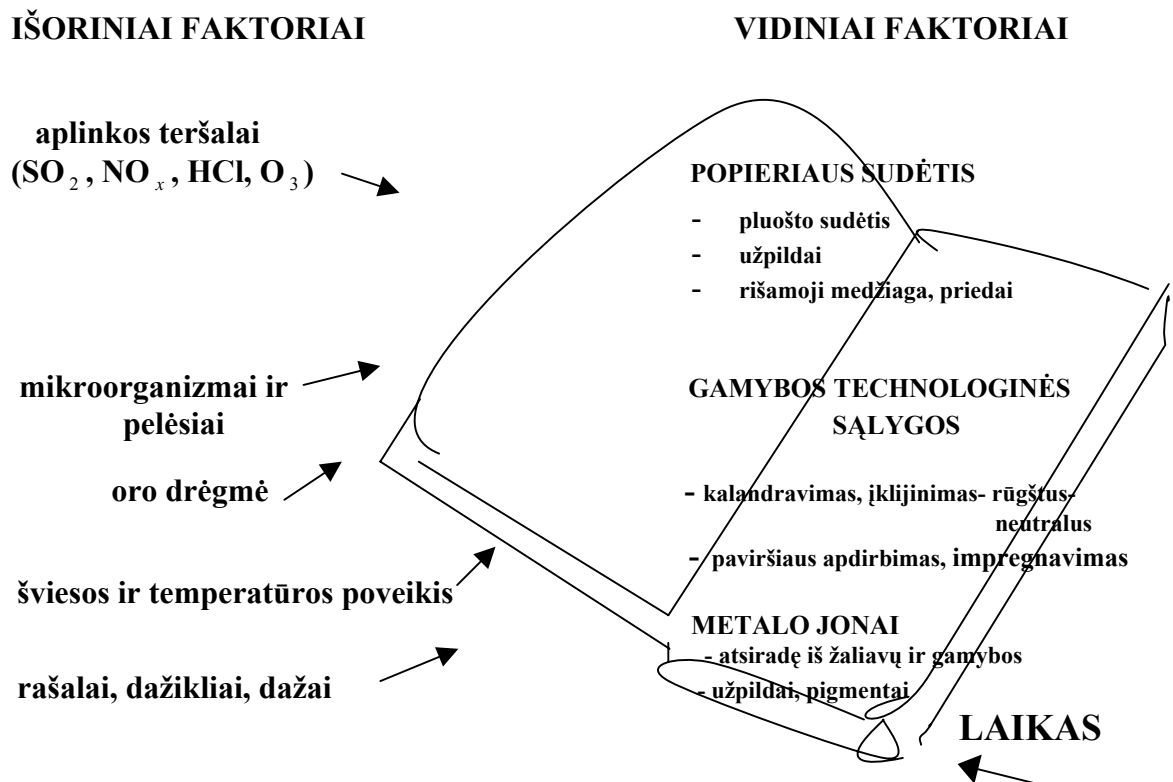
Viena svarbiausių popieriaus cheminio senėjimo priežasčių – jos pagrindinio komponento celiuliozės molekulių destrukcija. Šiame procese vyksta oksidacijos ir hidrolizės reakcijos, atsiranda skersinių jungčių tarp celiuliozės makromolekulių (14).

Celiuliozės hidrolizės reakcijas katalizuoja popieriuje esančios rūgštys ir pagreitina netinkamos saugojimo sąlygos – drėgmė ir temperatūra. Hidrolizės reakcijų pasekoje mažėja celiuliozės molekulių dydis, t.y. polimerizacijos laipsnis, susidaro laisvų galinių hidroksilinių ir karbonilinių grupių (15). Didėjant rūgštingumui, celiuliozės hidrolizės procesai autokatalizuojasi, o stabilūs jie būna neutralioje ar vidutinio šarmingumo terpėje (14).

Celiuliozės oksidacijos mechanizmas sudėtingesnis ir nėra pilnai išaiškintas. Veikiant UV spinduliams susidaro radikalai, kurie inicijuoja celiuliozės grandinės

oksidacinę irimą. Ozonas ir kitos stiprios oksidacinės priemonės gali celiuliozės pluoštą suardyti ir sunaikinti. Sunkiųjų metalų jonai (Fe, Cu, Mn) katalizuoja oksidacijos reakcijas (11). Oksidacijos procesuose susidaro naujos reaktyvios – karbonilinės ir karboksilinės grupės (11), todėl padidėja popieriaus rūgštingumas, o tai savo ruožtu intensyvina jau aptartą celiuliozės hidrolizės procesą (13). Šių reakcijų metu atsiradus laisvoms funkcinėms grupėms, padidėja susisuvimo reakcijų galimybė.

Vidiniai ir išoriniai veiksniai įtakojantys popieriaus senėjimą parodyti šioje schemoje:



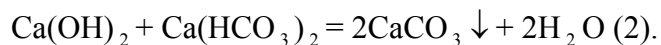
Šiuose veiksmuose slypi ir rūgščių atsiradimo popieriuje šaltiniai.

Vienas svarbiausių dokumentų ar meno kūrinių atliktų popieriuje konservavimo tikslų – pašalinti popieriuje esančias rūgštis, kurios, kaip jau minėjome spartina celiuliozės destrukcijos procesus. Tam naudojamos tokios konservavimo procedūros kaip objektų plovimas (jei kis galimas) ir popieriaus rūgštingumo neutralizavimas.

Plovimo metu sumažėja rūgštingumas, nes apie 97% visų popieriuje esančių rūgščių yra tirpūs vandenyje junginiai, kurie išsiplauna (13).

Popieriaus neutralizavimo procesą galima sąlyginai suskirstyti į dvi stadijas: pirmoji stadija, kurios metu neutralizuojami rūgštiniai junginiai; antroji – šarminio rezervo įvedimas. Šarminis rezervas saugo popierių nuo tolimesnio rūgštėjimo, t.y. medžiagos įvestos į popierių suriša naujai popieriuje atsiradusias rūgštis ir tuo pačiu palaiko pastovų pH (13). Požiūris koks turi būti stabilaus popieriaus pH ilginiui keitėsi. 1930m. Vienoje vykusiame 22-ajame archyvistų suvažiavime buvo sakoma, kad popierius yra stabilus jei jo pH reikšmė 4,7, o jį pasiekti H. Frederking siūlė rūgštų popierių neutralizuoti vandeniniu amoniako tirpalu, o jei dažai tekantys – dujiniu amoniaku (2).

Dvidešimto amžiaus 4-ame dešimtmetyje amerikiečių mokslininkas W.J. Barrow siūlė stabilaus popieriaus pH reikšmę laikyti – 7,0, ir tvirtino, kad esant pH – 5, popierius greit yra (14). W.J. Barrow parodė, kad neutralizuojant rūgštį amoniaku, pasiekiamas tik laikinas neutralizavimo efektas, nes NH₃ greit išgaruoja ir popierius įgauna tą pačią (pradinę) pH reikšmę. Jis pasiūlė dokumentus apdirbti kalcio hidroksido (0,15%), po to kalcio bikarbonato (0,2%) tirpalais. Kalcio hidroksido viena dalis išaikvojama rūgščių neutralizavimui, o kita – nesureagavusi – susijungia su bikarbonatu, sudarydama kalcio karbonatą (kreidą), kuris nusėda ant plaušų:

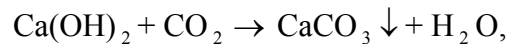


Vėliau W.J. Barrow išbandė Ca ir Mg bikarbonatų tirpalų mišinį, kuris restauravime vėliau įgavo Barrow buferio vardą (2). Veikiant popieriaus rūgštis šiuo tirpalu, imamas mišinys, pagamintas iš kalcio ir magnio bikarbonatų sočių tirpalų (1:10). Pamerkus popierių į tokį tirpalą, tarp druskos katijonų ir celiuliozės karboksilinių grupių vandenilio bei oksidacijos produktų, įvyksta jonų pasikeitimas:



Tas pats įvyksta ir su magnio druska. Džiūstant popieriaus lapams, nesureagavę bikarbonatai pereina į karbonatus, kurie ir užkerta rūgščių produktų atsiradimą popieriuje (2). Šį metodą pradėjo taikyti viso pasaulio restauratoriai.

Šiuo metu plačiau naudojamas kalcio hidroksido tirpalas, kurį lengva pasigaminti. Popieriuje šis tirpalas, veikiamas oro anglies dvideginio, virsta kalcio karbonatu:



ir gan ilgai išlaiko popierių stabilioje būsenoje.

Greitumas ir paprastumas, ir teigiamas efektas leidžia restauracinėje praktikoje, neutralizuojant popierių ir įvedant šarminį rezervą, naudoti kalcio karbonato (kreidos) suspensiją. 1972m. Maskvoje (TSRS) N.G. Bielienkaja nustatė, kad popierių, kurio pH 4,1, apdorojus tris kartus 0,03% kreidos suspensija, rūgštys pašalinamos. Priklausomai nuo dokumento fizinės būklės, popieriaus sudėties ir dažų, pH reišmė po apdoravimo tampa beveik neutralia arba silpnai šarminė (pH 6,7-8,2) (2).

Dešimtmečiu anksčiau, popieriaus neutralizavimui buvo pradėti naudoti buferių tirpalai. Tai kalio ir natrio fosfatai ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$), natrio tetraboratas ir kalio fosfatas ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{KH}_2\text{PO}_4$), natrio tetraboratas ir boro rūgštis ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_3\text{BO}_3$), vadinamas boratiniu buferiu. Buferių tirpalai gali neutralizuoti popieriaus rūgštingumą iki pH – 7,1.

Popieriaus restauravime naudojami ne tik vandeniniai rūgščių neutralizavimo tirpalai ir suspensijos, bet ir nevandeniniai metodai. 19a. pab. buvo panaudotas bario hidroksido tirpalas metanolyje. Vėliau šis būdas buvo primirštas ir tik 20a. 6-ame dešimtmetyje nevandeniniai tirpalai vėl pradėti naudoti masiniuose dokumentų neutralizavimo metoduose.

Pastarieji pradėti naudoti Vakarų Europos šalių bibliotekose bei archyvuose 20a. pab., ypač jei popierius pagamintiems po 1860m. (17). Šis metodas leidžia vienu kartu apdoroti keletą tūkstančių dokumentų (per metus ~120 tonų). Dažniausiai masiniam neutralizavimui naudojami magnio ir titano alkoksidai. Pasiekama apytiksli pH reikšmė – 7,0-8,5. Masinis nurūgštinimo metodas nėra idealus, turi ir trūkumų – netinka

tekantiems rašalams bei dokumentams rašytiems tušinuku (15), fotografijoms bei pergamentams (17).

Individualiai restauruojant dokumentus ar meno kūrinius paprastai popieriui stabilizuoti naudojami žemės šarminių hidroksidų, karbonatų, hidrokarbonatų (pagrinde kalcio, kartais magnio) vandeniniai tirpalai arba suspensijos, kartais fosfatiniai ar boratiniai buferiai.

Gaminant naują popierių rūgšties produktams, susidarysiantiems popieriui senstant, neutralizavimui turi būti įvesta šarminio rezervo, kurio minimumas – 2%, o maksimumas – 5% jo masinio svorio (16).

EKSPERIMENTINĖ DALIS

Medžiagos ir tirpalai

Eksperimente naudoti šie popieriaus neutralizavimo reagentai:

1. Kalcio karbonato tirpalas: 10g CaCO_3 /1l H_2O ; pH = 8,83.
2. Kalcio hidroksido tirpalas: pradinis – sotus tirpalas - 1,85g Ca(OH)_2 /1l H_2O ; pH = 12,65. Popieriaus pavyzdžiai neutralizuoti praskiestu Ca(OH)_2 tirpalu: 20ml sotaus tirpalo/ 1l H_2O ; pH = 9,12.
3. Boratinis buferis: 1.12,7g H_3BO_3 /1l H_2O ; pH = 5,6,
2.1,9g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ /1l H_2O ; pH = 9,2.

Pilnai ištirpus abiem medžiagom, tirpalai Nr.1 ir Nr.2 sumaišyti santykiu 10:1; pH = 7,5.

Eksperimentas atliktas naudojant šių rūšių popierių:

- 1.Skudurinis popierius, pagamintas iš medvilnės pluošto. Gamintojas - Pepeteriers Canson&Montgolfier S.A./ BFK RIVES, FRANCE.
- 2.Filtrinis popierius, pagamintas iš cheminės celiuliozės. Gamintojas - Vokietija.
- 3.Laikraštinis popierius, pagamintas iš medienos masės. Gamintojas - Lietuva.

Darbo metodika

Eksperimentinių pavyzdžių paruošimo metodika

Visų popieriaus rūšių pavyzdžiai optinių, mechaninių savybių ir rūgštingumo nustatymui, ruošiami pagal tokią metodiką:

A grupė – popieriaus pavyzdžiai neutralizuojami ir termiškai sendinami 100 val. Popieriaus savybės matuojamos prieš terminį sendinimą ir po jo.

B grupė – popieriaus pavyzdžiai termiškai sendinami 100 val. po to neutralizuojami ir vėl termiškai sendinami 100 val.

Neutralizavimui popieriaus pavyzdžiai (20x25cm) buvo dedami į vones su neutralizavimo reagentų tirpalais: kalcio karbonato, kalcio hidroksido ir boratinio buferio vandeniniais tirpalais ir laikomi 30 min., po to džiovinami ore.

Dirbtinis sendinimas

Patikimus duomenis apie popieriaus savybių pokyčius laike galima gauti jam natūraliai senstant. Bet galime preliminariai įvertinti popieriaus ilgaamžiškumą tirdami jo savybių kitimą dirbtinai jį sendinant UV šviesoje ar padidintoje temperatūroje (1). Mes pasirinkome terminį sendinimo būdą: **90°C** temperatūrą, sendinimo laikas – **100 valandų**.

Atlikti optinių, mechaninių popieriaus charakteristikų tyrimai, matuotas popieriaus pH.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Tyrimo metu pirmiausia buvo išmatuotos visų neapdorotų popieriaus pavyzdžių pH reikšmės prieš sendinimą ir po sendinimo 100 val. bei 200 val. Popieriaus pavyzdžių pH duomenys pateikiami 1-4 lentelėse.

1 lentelė

Popieriaus pavyzdžių pH reikšmių kitimas

Popieriaus pavyzdžiai	Popierius nesendintas	Sendintas 100 valandų, 90°C	ΔpH
Skudurinis	7,67	7,40	0,27
Filtrinis	6,60	6,10	0,50
Laikraštinis	5,81	5,25	0,56

2 lentelė

Popieriaus pavyzdžių pH reikšmių kitimas sendinant

Popieriaus pavyzdžiai	Sendintas 100 valandų	Sendintas 200 valandų	ΔpH
Skudurinis	7,40	7,36	0,04
Filtrinis	6,10	5,50	0,60
Laikraštinis	5,25	4,96	0,29

Iš 1-2 lentelės matome, kad sendinimo metu mažiausiai kinta skudurinio popieriaus pH, po 200 val. ΔpH pokytis 0,31. Sendinimo pradžioje filtrinio ir laikraštinio popieriaus pavyzdžių pH kitimai beveik vienodi, vėliau labiau rūgštėja filtrinis popierius, po 200 val. filtrinio ΔpH 1,10, laikraštinio ΔpH 0,85.

3 lentelėje pateikti pH duomenys A grupės popieriaus pavyzdžių po neutralizavimo ir neutralizuotų pavyzdžių po 100 val. terminio sendinimo.

A grupės popieriaus pavyzdžių pH reikšmių pokyčiai

Popieriaus pavyzdžiai	Popierius nesendintas	Sendintas 100 valandų, 90°C	ΔpH
Skudurinis	7,67	7,40	0,27
Skudurinis + borat.buf.	7,97	7,80	0,17
Skudurinis + Ca(OH) ₂	7,83	7,67	0,16
Skudurinis + CaCO ₃	8,07	7,88	0,19
Filtrinis	6,60	6,10	0,50
Filtrinis + borat.buf.	7,84	7,20	0,64
Filtrinis + Ca(OH) ₂	7,03	6,03	1,00
Filtrinis + CaCO ₃	6,92	5,76	1,16
Laikraštinis	5,81	5,25	0,56
Laikraštinis + borat.buf.	7,52	6,60	0,92
Laikraštinis + Ca(OH) ₂	6,40	5,78	0,62
Laikraštinis + CaCO ₃	6,71	6,21	0,50

Matome, kad visi neutralizavimo reagentai nežymiai padidina skudurinio popieriaus pH. Skudurinio popieriaus pH po neutralizavimo ir terminio sendinimo

mažėja labai nedaug. Filtrinį popierių nuo rūgštėjimo apsaugo tik boratinis buferis, laikraštinių popierių – boratinis buferis ir kreida.

Lentelėje Nr.4 pateikti pH duomenys visų rūšių popieriaus pavyzdžių, kurie buvo neutralizuoti po 100 val. terminio sendinimo ir dar po 100 val. terminio sendinimo.

4 lentelė

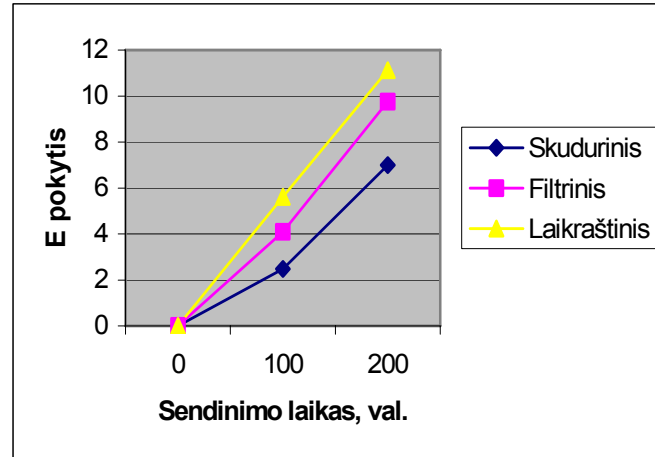
B grupės popieriaus pavyzdžių pH reikšmių pokyčiai

Popieriaus pavyzdžiai	Sendintas 100 valandų, 90°C + neutralizuotas	Sendintas 200 valandų, 90°C	ΔpH
Skudurinis	7,40	7,36	0,04
Skudurinis + borat.buf.	7,87	7,76	0,11
Skudurinis + Ca(OH) ₂	7,86	7,75	0,11
Skudurinis + CaCO ₃	7,81	7,64	0,17
Filtrinis	6,10	5,50	0,60
Filtrinis + borat.buf.	7,67	7,46	0,21
Filtrinis + Ca(OH) ₂	7,72	6,45	1,27
Filtrinis + CaCO ₃	7,17	6,59	0,58
Laikraštinis	5,25	4,96	0,29
Laikraštinis + borat.buf.	7,19	5,86	1,33
Laikraštinis + Ca(OH) ₂	6,47	5,46	1,01
Laikraštinis + CaCO ₃	6,27	5,35	0,92

Matome, kad pasendintą skudurinį popierių neutralizavus bet kuriuo reagentu, jo pH pakyla per 0,4 ir tolimesnio sendinimo metu kinta mažai. Pasendintą filtrinį ir laikraštinių popierius nuo rūgštėjimo terminio sendinimo metu saugo visi reagentai, o ypač boratinis buferis.

Popieriaus senėjimo procesus atspindi optinių savybių pokyčiai sendinimo metu. Kolorimetru “Spektroton” matuoti **A** ir **B** grupės popieriaus pavyzdžių spalvos pokyčiai (ΔE). Gauti duomenys pateikiami 1 paveiksle bei 5 ir 6 lentelėje.

1-ame paveiksle pateikti neapdorotų neutralizavimo reagentais popieriaus pavyzdžių spalvos pokytis ΔE dirbtinio sendinimo metu.



1 pav. Popieriaus spalvos pokyčio ΔE priklausomybė nuo dirbtinio sendinimo.

Remiantis paveiksle pateiktomis kreivėmis, matyti, kad visų rūšių popieriaus spalvos pokyčiai buvo panašūs ir pakankamai dideli. Šiek tiek mažiau kito skudurinio popieriaus spalva, o daugiausiai savo spalvą keitė laikraštinis popierius.

Penktoje lentelėje pateikti A grupės neutralizuotų popieriaus pavyzdžių spalvos pokyčiai ΔE po 100 val. terminio sendinimo.

5 lentelė

Spalvos pokytis ΔE , A grupės popieriaus pavyzdžius, dirbtinai sendinant 100 val.

Popieriaus pavyzdžiai	ΔE		
	Skudurinis	Filtrinis	Laikraštinis
Sendintas popierius	2,481	4,100	5,619
Pop.+ borat.buferis	1,821	2,949	2,594
Pop.+ Ca(OH) ₂	1,823	3,054	3,661
Pop.+ CaCO ₃	1,828	2,824	3,425

Matome, kad visų popieriaus rūšių paveiktų neutralizavimo tirpalais spalvos pokytis sendinimo metu mažesnis nei neapdorotų. Skudurinio popieriaus spalva keitėsi beveik vienodai nepriklausomai nuo neutralizavimo reagento. Mažiausiai kito spalva

filtrinio popieriaus neutralizuoto kreida bei boratiniu buferiu, o laikraštinių popierių nuo spalvos kitimo geriausiai saugo boratinis buferis.

6- oje lentelėje pateikti **B** grupės popieriaus pavyzdžių ΔE .

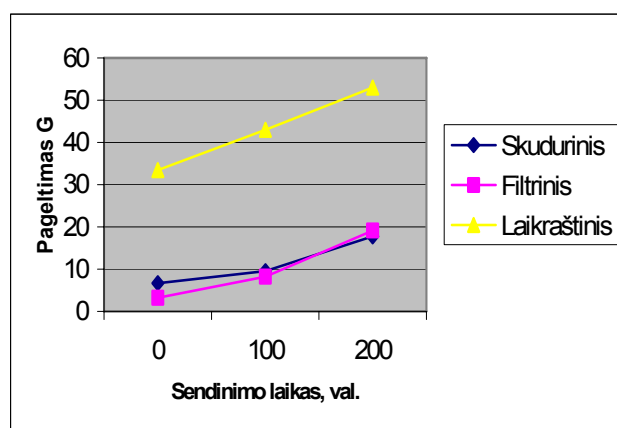
6 lentelė

Spalvos pokytis ΔE , **B** grupės popieriaus pavyzdžius, dirbtinai sendinant 200 val.

Popieriaus pavyzdžiai	ΔE		
	Skudurinis	Filtrinis	Laikraštinis
Popierius, sendintas 100val.	2,481	4,100	5,619
Popierius, sendintas 200val.	6,997	9,759	11,120
Pop.+ borat.buferis	0,291	0,674	1,854
Pop.+ Ca(OH) ₂	0,485	0,400	1,647
Pop.+ CaCO ₃	0,941	0,957	4,469

Visų pasendinto neutralizuoto popieriaus pavyzdžių spalva kito žymiai mažiau negu neapdorotų pavyzdžių. Skudurinį popierių geriausiai apsaugo boratinis buferis, mažiausiai kito spalva filtrinio popieriaus neutralizuoto kalcio hidroksidu, o laikraštinių popierių nuo spalvos kitimo geriausiai saugo boratinis buferis ir kalcio hidroksidas.

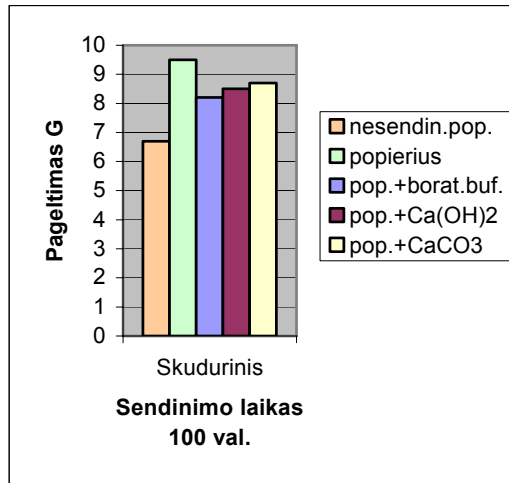
Kolorimetru “Spektron” taip pat buvo fiksuotas ir popieriaus pageltimas. 2 paveiksle pavaizduotas neapdorotų popieriaus pavyzdžių pageltimas G dirbtinio sendinimo metu.



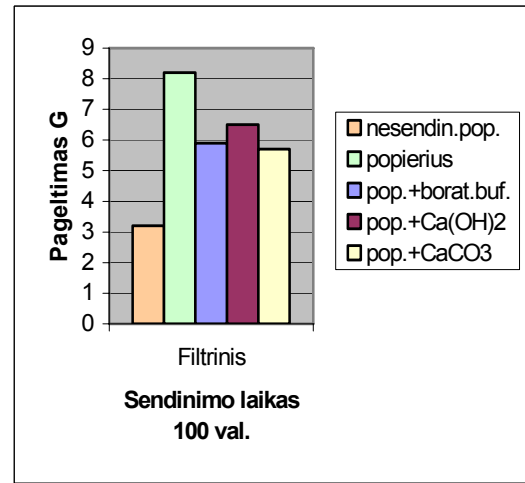
2 pav. Popieriaus pageltimo G priklausomybė nuo dirbtinio sendinimo laiko.

Kaip matome, visi popieriaus pavyzdžiai dirbtinio sendinimo metu pagelto, ypač laikraštinis popierius, kurio ir pradinis geltonumas G didelis.

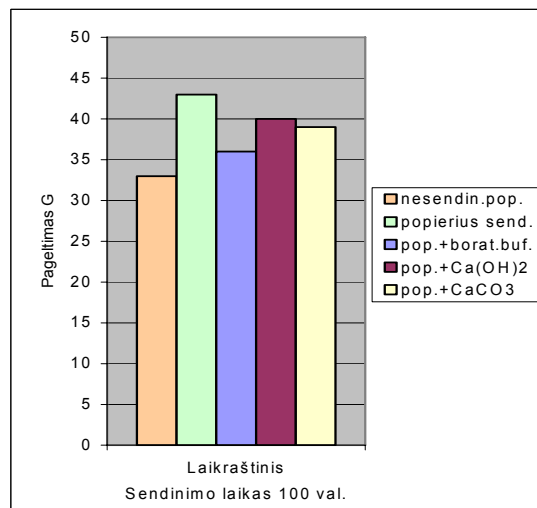
3-5 paveiksluose, pavaizduoti A grupės popieriaus pageltimai pasendinus popierių 100 valandų.



3 pav. Skudurinio popieriaus pageltimas G.



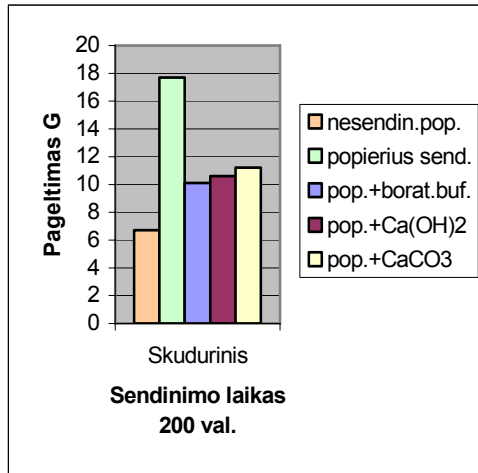
4 pav. Filtrinio popieriaus pageltimas G.



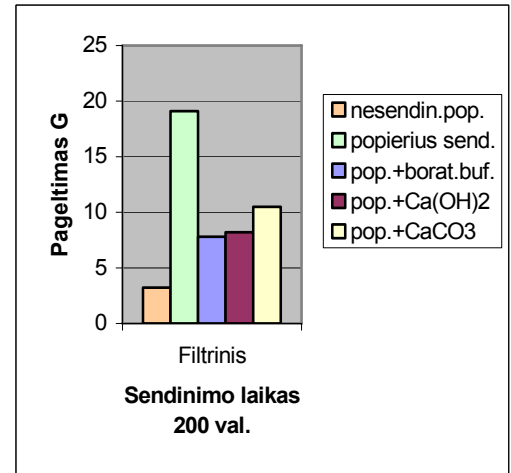
5 pav. Laikraštinio popieriaus pageltimas G.

Iš pateiktų duomenų, matome, kad visi neutralizavimo reagentai saugo visų rūšių naują popierių nuo pageltimo, nežymiai geriau skudurinį popierių apsaugo boratinis buferis, filtrinį – kreida, o laikraštinių taip pat boratinis buferis.

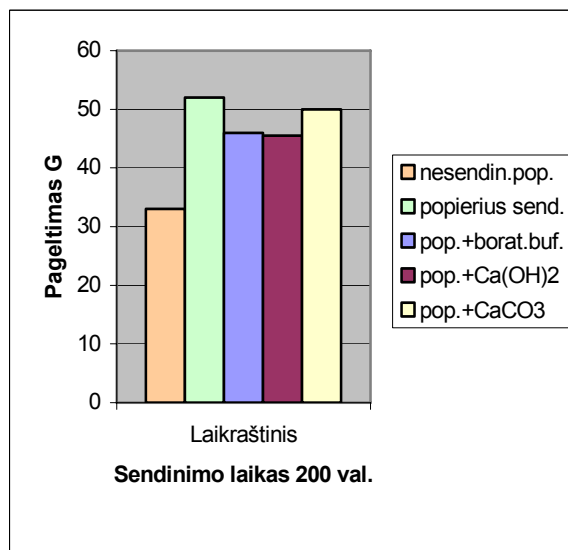
6-8 paveiksluose, pavaizduoti **B** grupės popieriaus pageltimai pasendinus popierių 200 valandų.



6 pav. Skudurinio popieriaus pageltimas G.



7 pav. Filtrinio popieriaus pageltimas G.

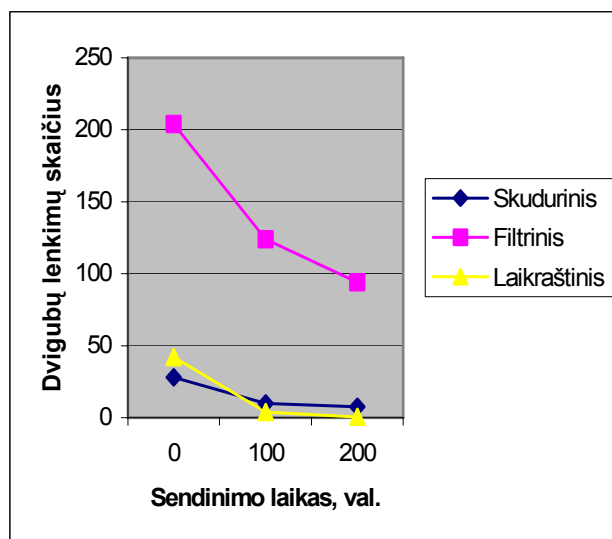


8 pav. Laikraštinio popieriaus pageltimas G.

Iš pateiktų 6-8 pav. duomenų, matome, kad visi neutralizavimo reagentai labai saugo visų rūšių seną popierių nuo pageltimo, nežymiai geriau apsaugo boratinis buferis ir kalcio hidroksidas.

Popieriaus mechaninių savybių įvertinimui buvo pasirinktas popieriaus dvigubų lenkimų skaičiaus matavimas. Buvo atliekama po dešimt matavimų kiekvienam pavyzdžiui ir nustatytas reikšmių pasikliautinis intervalas. Visos matavimo metu gautos reikšmės nėra stambios klaidos ir yra pasikliautinajame intervale. Todėl, kaip dvigubų lenkimų skaičiai, toliau pateikiami visų dešimties matavimų empiriniai (aritmetiniai) vidurkiai.

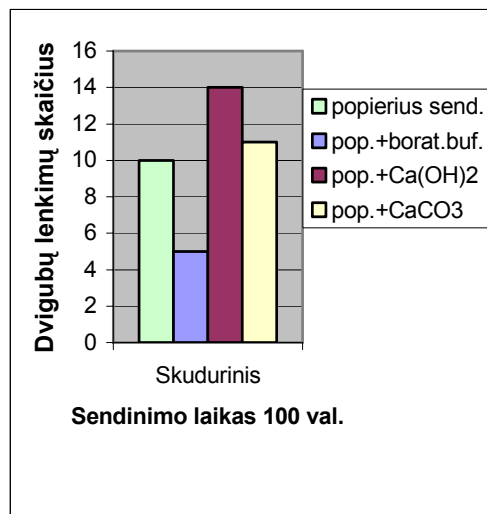
9 –ame paveiksle pateikti neapdorotų popierių dvigubų lenkimų skaičių pokyčiai, dirbtinio sendinimo metu.



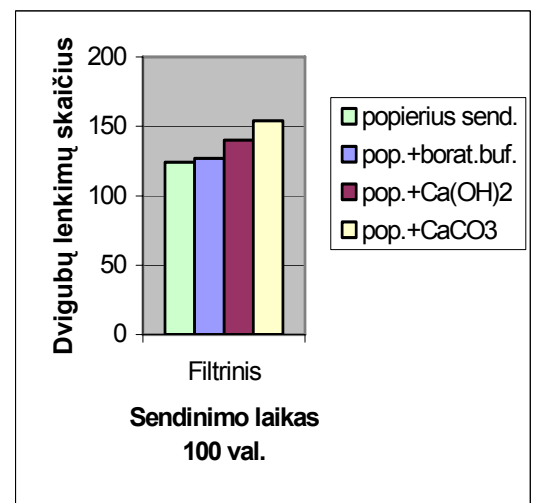
9 pav. Popieriaus mechaninių savybių priklausomybė nuo dirbtinio sendinimo laiko.

Visų rūšių popieriaus mechaninės savybės mažėja terminio sendinimo metu. Laikraštinio popieriaus dvigubų lenkimų duomenys, pasendinus 200 val. sumažėja net 67 kartus (~70%) ir popierius praranda mechaninį stiprumą. Atspariausias lenkimui išlieka filtrinis popierius. Jo dvigubų lenkimų skaičius sumažėja tik 2 kartus.

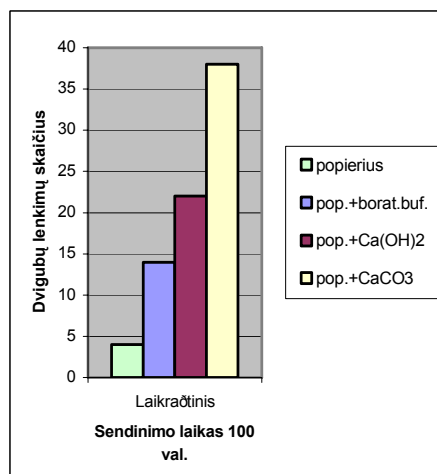
10-12 paveiksluose pavaizduoti A grupės popierių pavyzdžių dvigubi lenkimai po 100 valandų sendinimo.



10 pav. Skudurinio popieriaus mechaninės savybės.



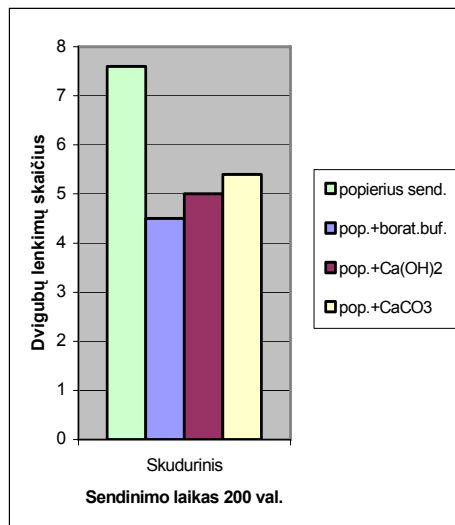
11 pav. Filtrinio popieriaus mechaninės savybės.



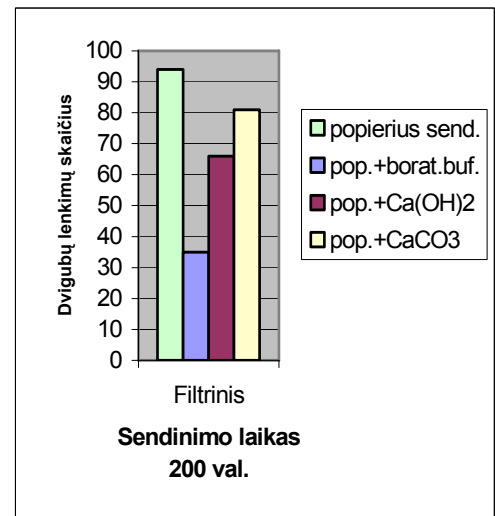
12 pav. Laikraštinio popieriaus mechaninės savybės.

Neutralizavimo reagentų poveikis mechaninėms savybėms skirtingas skirtingos sudėties popieriaus rūšims. Naujo skudurinio popieriaus mechaninėms savybėms neigiamą poveikį daro boratinis buferis, kalcio hidroksido ir kalcio karbonato poveikis nežymus. Neutralizavimo reagentų įtaka filtrinio popieriaus mechaninėms savybėms nežymi. Laikraštinio popieriaus mechaninį stiprumą labai apsaugo kreida.

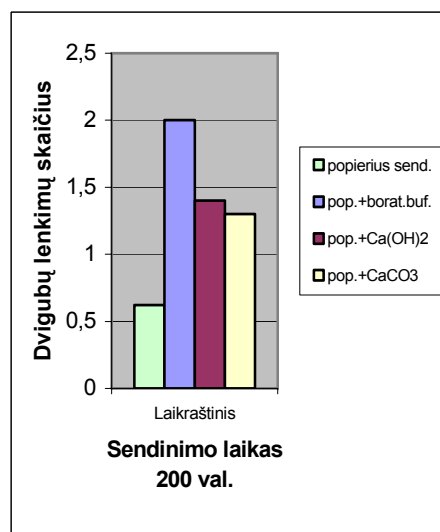
13-15 paveiksluose pavaizduoti **B** grupės popierių pavyzdžių dvigubi lenkimai po 200 valandų sendinimo.



13 pav. Skudurinio popieriaus mechaninės savybės.



14 pav. Filtrinio popieriaus mechaninės savybės.



15 pav. Laikraštinio popieriaus mechaninės savybės.

Iš 13-15 pav. Matome, kad seno skudurinio ir filtrinio popieriams mechaninio stiprumo mažėjimą tolimesnio sendinimo metu neutralizavimo reagentai nestabdo. Šiuo atžvilgiu, popieriaus iš medvilnės pluošto ir cheminės celiuliozės neutralizavimas neduoda teigiamo poveikio. Tik seno laikraštinio popieriaus neutralizavimas, ypač boratiniu buferiu, stabdo mechaninio stiprumo mažėjimą.

Iš aptartų rezultatų norime pasakyti, kad šiuos teiginius būtina patikrinti atlikus eksperimentą su natūraliai pasenusiu įvairios sudėties popieriumi.

IŠVADOS

1. Šiame darbe ištirta trijų neutralizavimo reagentų – boratinio buferio, kalcio hidroksido ir kalcio karbonato vandeninių tirpalų įtaka į skirtingos pluoštinės sudėties popieriaus savybes. Tirtas popierius pagamintas iš medvilnės pluošto, cheminės celiuliozės, medienos masės. Nustatyti popieriaus rūgštingumo, optinių savybių ir dvigubų lenkimų skaičiaus pokyčiai terminio sendinimo metu.
2. Tyrimų duomenys rodo, kad popieriaus pagaminto iš skudurinės masės savybės termiškai sendinant kinta labai lėtai. Manome, kad restauruojant objektus, kurių laikmena skudurinės masės popierius, siūloma neutralizuoti tik tuo atveju, kai popieriaus pH žemiau 6 ir naudoti kalcio karbonatą (sotų tirpalą, pH 8,83).
3. Laikraštinių popierių tinkamiausia neutralizuoti boratiniu buferiu, o filtrinių popierių – kreida ar boratiniu buferiu.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Novyje metody ristovraciji dokumentov i knig. M.- L. 1960
2. Problemy sochranosti dokumentalnykh materialov. Leningrad. 1977.
3. D.Ragauskienė. Užterštumas. Paskaitų konspektas. 2001.
4. E.Laucevičius. Popierius Lietuvoje XV-XVIII a. Vilnius.1967.
5. D.Pliendierlis. Chranenije graviur, risunkov I rukopisej. Moskva. 1947.
6. F.A.Šitov. Tiechnologija bumagi i kartona. Moskva. 1978.
7. V.potapovas, S.Tatarinčik. Organinė chemija. Vilnius. 1977.
8. R.Makuška. Gamtiniai stambiamolekuliniai junginiai. Paskaitų konspektas. 2001.
9. Z.A.Rogovin. Chimija cellulozy. Moskva. 1972.
10. R.Baltrušis, J.Degutis, G.Dienys, L.Jasin. Orgninė chemija II. Vilnius. 1971.
11. M.Anders, PBrtsch, K.Bredereck, A.Haberditzl. Zur chemischen Festigung von Papier in Zusammenhang mit der Papierentsäuerung. 8. Internationalen Kongress der IADA, Tübingen, 19-23 September 1995.
12. D.M.Fliate. Svoistva bumagi. Moskva. 1977.
13. J.Lukšėnienė. Popieriaus restauravimo chemija. Dėstomo kurso trumpas konspektas. Vilnius. 1999.
14. J.Lukšėnienė. Rūgštingumo įtaka popieriaus ilgaamžiškumui. Straipsnis atiduotas į spaudą 2001; Lietuvos dailės muziejaus metraštis Nr.6, 2002.
15. Massenentsäuerung in der Praxis. Bückeberg, Deutshland 18-19. Oktober 2000.
16. FACTS Internationale Standartanleitung PMMB-2000 Haltbarkeit bei Papier, Stoffmatte- und Aufziehkarton.
17. Regula Nebiker Toebak. Schweizer Anlage zur Papierentsäuerung in Wimmis. 2002.
18. R.Makuška, S.Budrienė. Cheminės technologijos procesų modeliavimas. Paskaitų konspektas ir laboratorinių darbų aprašymai. Vilnius. VU leidykla. 2000.
19. Celluloza, bumaga, karton. Mietod opriedielienije vieličinn pH vodnoj vytiažki. GOST 12523-77. 1995.
20. <http://www.sobu.de>

21. <http://www.mdpapier.de>
22. <http://www.papyrus.li>
23. <http://members.vienna.at>
24. <http://web.archive.org>
25. <http://screenedbsvr.de>

SUMMARY

The basic internal factor hastening the paper's deterioration is its acidity. One of the most important conservation processes is acid elimination from the paper objects, washing them, neutralizing and introducing in the paper an alkaline reserve.

In this work, there are compared several neutralizing substances' influence on different fibres –cotton, chemical cellulose, wood filler, the papers' optical and mechanical properties and their acidity, as well as their alteration in the artificial ageing process.

