

**Piotr Rudniewski, Andrzej
Wawrzeńczak**

**Wpływ niektórych środków
neutralizujących na własności
papieru**

Ochrona Zabytków 26/3 (102), 181-189

1973

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

WPLYW NIEKTÓRYCH ŚRODKÓW NEUTRALIZUJĄCYCH NA WŁASNOŚCI PAPIERU¹

I. CZĘŚĆ OGÓLNA

1. Wprowadzenie

W Europie do połowy XIX w. papier wyrabiano wyłącznie z dokładnie wyselekcjonowanych, cienkich szmat lnianych, konopnych i bawełnianych. Mimo stosunkowo prymitywnych środków technicznych, ręcznie wyrabiane papiery odznaczały się wysoką jakością i dlatego wiele dokumentów i książek zachowało się do dziś w bardzo dobrym stanie. Stale wzrastające zapotrzebowanie na papier spowodowało kryzys surowcowy wywołany niedostateczną ilością szmat. W związku z tym zaczęto szukać innych surowców.

Zdecydowany przełom w metodach produkcji papieru, związany z mechanizacją procesu i nową technologią wykorzystującą drewno jako surowiec, nastąpił w drugiej połowie XIX w. Wzrósł udział dodatków masowych (kleje, koagulanty² i wypełniacze) powodujących zakwaszenie masy papierniczej, a i tym samym papieru. Papiery otrzymywane z drewna drzew liściastych i iglastych, słomy, trzciny i roślin trawiastych, charakteryzujące się różnorodnym składem chemicznym i zawierające obok celulozy — ligninę i hemicelulozy, mają z reguły odczyn kwaśny (pH < 6). W połączeniu z nie-

korzystnymi warunkami przechowywania³ (nadmierna wilgotność, wyższa temperatura, działanie światła tak naturalnego, jak sztucznego) może to być przyczyną hydrolizy włókien celulozowych, w wyniku czego osłabia się trwałość papieru. Niektórzy badacze³ wyrażają pogląd, że kwasowość jest jedną z głównych przyczyn powodujących intensyfikację procesu starzenia papieru, dlatego papiery o odczynie kwaśnym nie mogą być długo przechowywane. Często zdarza się również, że i papiery o odczynie bliskim obojętnemu ulegają po pewnym czasie zakwaszeniu, co może być spowodowane wpływem:

a) czynników wewnętrznych: kwasów lignosulfonowych pozostałych po procesie roztworzenia drewna, kwaśnych produktów rozpadu celulozy i hemiceluloz-oksokwasów, kwaśnych produktów utleniania żywicy i tłuszczów zawartych w masie papierniczej, pozostałości środków bielących nie usuniętych w czasie mycia masy celulozowej, osadów klejów żywicznych wytrąconych za pomocą siarczanu glinu⁴,

b) czynników zewnętrznych: obecności w atmosferze SO₂ i NO₂⁵, działania pleśni i bakterii⁶, atramentów o odczynie kwaśnym (żelazowogalusowych), stosowania niewłaściwych materiałów przy konserwacji obiektów⁷.

¹ Autorzy składają podziękowanie prof. Edwardowi Szwarcsztajnowi za okazaną pomoc i konsultacje.

² Koagulanty — związki chemiczne (między innymi siarczan glinowo-potasowy), które dodawane w procesie zaklejania masy papierniczej powodują wytrącanie kleju na włóknach celulozy.

³ Ch. Wolters, *Konserwatorskie punkty widzenia przy wystawach grafiki*. Monachium 1972, Doerner Institut (tłum. B. Marconi, maszynopis). A. P. Zakoszczyk, O starzeniu bumagi. „Bumaznaja promyslnennost” 1949, 5, ss. 6—10. R. D. Smith, *Paper Impermanence as a Consequence of pH and Storage Conditions*. „The Library Quarterly” 1969, 39, ss. 153—159.

⁴ W. K. Wilson, *Reflections on the Stability of Paper*. „Restaurator” 1969, 1, nr 2, ss. 79—86.

⁵ W. H. Langwell, *Accelerated Ageing Test for Paper*. „III Journal of the Society of Archivists” 1967, nr 5, ss. 245—248. F. L. Hudson, *Acidity of Seventeenth and Eighteenth Century Books in Two Libraries*. „Paper Technology” 1967, 8, nr 3, ss. 189—190.

⁶ M. Husarska, J. Sadurska, *Konserwacja zbiorów archiwalnych*. Warszawa 1968, PWN.

⁷ M. K. Weidner, *Damage and Deterioration of Art on Paper Due to Ignorance and the Use of Faulty Materials*. „Studies in Conservation” 1967, 12, nr 1, ss. 5—25. M. Brzozowska-Jabłońska, *Skutki niszczącego działania czynników fizykochemicznych*

Obecnie w przemyśle papierniczym dąży się do wytwarzania papierów o odczynie zbliżonym do obojętnego, zwłaszcza jeśli producentowi zależy na ich trwałości. Osiąga się to przez dobór odpowiednich surowców włóknistych i ścisłą kontrolę procesów technologicznych. Ponieważ rodzaj koagulantów użytych przy klejaniu masy papierniczej wywiera wpływ na odczyn papieru, ostatnio do wytrącania klejów na włóknach celulozy używa się — zamiast siarczanów glinowo-potasowych — glinianu sodowego. Również dodatek alkalicznych wypełniaczy do masy papierniczej częściowo zapobiega zakwaszaniu, spełniając pewną rolę w przedłużaniu trwałości papieru⁸.

2. Metody neutralizacji zabytkowych papierów,

W pracach konserwatorskich w celu przedłużenia trwałości papierów stanowiących podłoża przekazów pisemnych i podobrazia w technikach graficznych i malarskich dąży się do ich neutralizacji, stosując różne środki chemiczne. Metody polegające na kąpeli lub spryskiwaniu można podzielić na trzy zasadnicze grupy: a) stosowanie środków alkalicznych w roztwo-

na przykładzie zbiorów archiwalnych i bibliotecznych. „Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków”, seria B, t. XXIV, 1969, ss. 115—118. P. Rudniewski, A. Wawrzeniak, *Wpływ klejów organicznych na własności papieru*. Materiały Konserwatorskie PKZ, Warszawa 1972, s. 36. H. Jędrzejewska, *Szkodliwe oddziaływanie środków owadobójczych i grzybobójczych na zabytki papierowe*. „Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków”, seria B, t. XXIV, 1969, ss. 145—161.

⁸ M. B. Shaw, M. J. O'Leary, „Journal of the National Bureau of Standards” 1938, 21, ss. 675—695. F. S. Houson, *Resistance of Paper to Natural Ageing*. *The Paper Industry and Paper World*, 1939, 20, s. 1157.

⁹ W. J. Barrow, *Restoration Methods*. „American Archivist” 1943, 6, ss. 151—154. Tenże, *Research Laboratory. Permanence Durability of the Book*. III Richmond 1964. R. Kowalik, *Wpływ czynników fizykochemicznych na papier*. Blok-Notes Muzeum Mickiewicza 1961, 1, nr 1, s. 15. H. J. Plenderleith, *The Conservation of Antiquities and Works of Art*. London 1956, Oxford University Press.

¹⁰ R. D. Smith, *The Nonaqueous Deacidification of Paper and Books. Thesis*. Illinois 1970, The University of Chicago. Tenże, *Paper Deacidification: a Preliminary Report*. „Library Quarterly” 1966, 36, nr 4, ss. 273—292. A. D. Baynes-Cope, *The Non Aqueous Deacidification of Documents*. „Restaurator” 1969, 1, nr 1, ss. 2—9.

¹¹ Bufor — roztwór wykazujący niezmienną kwasowość, czyli roztwór o stałym stężeniu jonów wodorowych H⁺ określanym wartością pH.

¹² T. W. Istrubczina, T. A. Prawiłowa, *Konsierwacja bumażnych dokumentów metodami zabufierowania. Problema długowieczności dokumentów i bumagi*. Moskwa 1964, ss. 71—81.

¹³ W. H. Langwell, *The Vapour Phase Deacidification of Books and Documents*. „III Journal of the Society of Archivist” 1966, 2, nr 3, ss. 137—138.

¹⁴ P. McCarthy, *Vapour Phase Deacidification: A New Preservation Method*. „American Archivist” 1969, 32, nr 4, ss. 333—342.

¹⁵ F. Leclerc, *Etude du comportement du papier de'sacidife' par différents procédés*. Madrid 1972, ICOM (powielacz).

rach wodnych, b) stosowanie środków alkalicznych w rozpuszczalnikach organicznych, c) stosowanie roztworów buforowych. Przeprowadza się również neutralizację w fazie gazowej.

W latach czterdziestych naszego stulecia opracowana została w USA przez Barrowa pierwsza metoda odkwaszania starych dokumentów, polegająca na wstępnym traktowaniu arkuszy papieru roztworem wody wapiennej — Ca(OH)₂, a następnie roztworem kwaśnym węglanu wapnia — Ca(HCO₃)₂⁹. Metoda ta znalazła szerokie zastosowanie na całym świecie, jednak w przypadku papierów złej jakości, uszkodzonych mechanicznie, bibulastych, długotrwały czas kąpeli, wynoszący łącznie 40 minut, może powodować ich dalsze uszkodzenia. Długie działanie środowiska alkalicznego wymaga zabezpieczenia tekstu rękopisów i druków przed wykonywanym zabiegiem odkwaszania. Zdarza się również, że papiery o znacznym stopniu zakwaszenia częstokroć wymagają powtórnych kąpeli, ponieważ nie uzyskuje się zadowalającego efektu neutralizacji. Wady tej metody zmusiły do poszukiwań i badań nad innymi środkami.

W celu uniknięcia stosowania wodnych roztworów oraz skrócenia czasu zabiegu zaczęto poszukiwać innych metod i środków do neutralizacji. Do iluminowanych rękopisów, podbarwionych map i grafik proponuje się stosowanie alkalicznych środków neutralizujących w rozpuszczalnikach organicznych¹⁰. Szybkie zwilżanie papieru, mniejsze pęcznienie włókien i krótkie suszenie — to niewątpliwe zalety tych metod. Oznaczanie stopnia kwasowości przed i po kąpeli, jak również badania wytrzymałościowe papierów poddawanych tym zabiegom wykazały skuteczność i bezpieczeństwo tych metod, znajdujących coraz szersze zastosowanie w wielu pracowniach konserwatorskich.

W ostatnim czasie prowadzone są w ZSRR prace nad zastosowaniem roztworów buforowych¹¹. Rezultaty badań pozwalają na wyciągnięcie wniosku, że efekty tych zabiegów w większym stopniu zależą od pH roztworu buforowego, aniżeli od pH papieru poddawanego neutralizacji¹².

Wyniki badań prowadzonych do tej pory nad zastosowaniem środków gazowych do neutralizacji papieru nie zawsze są zadowalające. Metoda odkwaszania przy użyciu lotnej alkilaminy (węglanu cykloheksyloaminy), zaproponowana przez Aprawda¹³, znalazła zastosowanie w pracowniach konserwatorskich, między innymi w Bibliotece Narodowej w Budapeszcie. Odmianą tej metody jest przekładanie kwaśnych kart arkuszami papieru nasyconego węglanem cykloheksyloaminy¹⁴, jednak ze względu na niezbyt dużą trwałość tego związku nie zawsze zdaje ona egzamin. Wykonywane są również zabiegi odkwaszania przy użyciu par amoniaku, ale i w tym przypadku rezultaty nie zawsze były zadowalające, ze względu na lotność tego gazu¹⁵.

II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Cel pracy

Praca miała na celu sprawdzenie skuteczności niektórych ze stosowanych w pracowniach konserwatorskich metod neutralizacji papieru. Uzyskiwane efekty tych metod porównywano z efektami metody Barrowa, stosowanej dotychczas w Pracowni Konserwacji Grafiki i Książki Zabytkowej PKZ. Chodziło równocześnie o dokonanie wyboru najlepszej metody, to znaczy takiej, w której środki alkaliczne stosowane w stosunkowo krótkim czasie nie powodują obniżenia własności wytrzymałościowych, ani białości neutralizowanych papierów.

2. Stosowane materiały

W pracach konserwatorskich spotyka się różnorodne wytwory papiernicze wykonywane: z wysokogatunkowych mas długowłknistych — określane często jako szmaciane, z mas celulozowych — nazywane bezdrzewnymi oraz papiery, kartony i tektury zawierające ścier biały lub brązowy — określane mianem drzewnych. Z tego powodu do badań wytypowano trzy papiery produkcji współczesnej, różniące się zasadniczo składem głównych grup półproduktów włknistych oraz własnościami. Charakterystykę papierów zamieszczono w tablicy 1.

Podana w tablicy 1 zawartość popiołu określa ilość substancji nieorganicznych w

Tablica 1

Własności papierów fabrycznych

Nazwa papieru	Bibuła chromatograficzna Whatman 4	Bibuła czerpana	Papier gazetowy
producent	W.R. Ltd. Balston W. Brytania	Zakłady Papiernicze Jeziorna	Zakłady Papiernicze Głuchołazy
grubość mm	0,16	0,20	0,10
gramatura g/m ²	100	220	50
odczyn papieru (pH)	7,0	7,1	5,9
zawartość popiołu %	0,1	1,07	4,5
białość %	90,5	66,9	58,7
lepkość cP	50,4	98,3	7,48
odporność na zginanie ¹⁶	27	240	28
odporność na przedarcie G	80	293	29

¹⁶ Ponieważ stosowane papiery wzorcowe miały zdecydowanie różniącą się wielkość liczby podwójnych zgięć i nie można było określić jej przy stosowaniu jednakowego obciążenia, zastosowano różne obciążenie przy oznaczaniu własności poszczególnych papierów (Whatman — 400 G, bibuła czerpana 600 G i papier gazetowy 150 G). W dalszej części badań oznaczenia tej własności odnoszą się również do tych samych obciążeń.

papierze, które pochodzić mogą z pigmentów dodawanych w postaci wypełniaczy, w mniejszym stopniu z substancji mineralnych znajdujących się we włóknach i z pozostałości środków bielących. Na wskaźnik ten wywiera wpływ stopień twardości wody używanej do produkcji papieru. Białosc papieru jest własnością o charakterze estetycznym. Zależy ona od białosci surowców i półproduktów włknistych oraz od kryjących zdolności wypełniaczy. Białosc jest czułym wskaźnikiem odporności papieru na starzenie. Oznacza się ją przez porównanie ilości światła odbitego od powierzchni papieru i od powierzchni wzorca, którym najczęściej jest tlenek magnezu.

Wykonywane oznaczenia mechanicznych własności wytworów papierniczych (odporność na przedarcie i zginanie) zaliczane są do metod destrukcyjnych, przy których następuje przekroczenie wytrzymałości materiału i zniszczenie badanej próbki. Własności te są zależne od rodzaju, długości i kierunku układu włókien oraz od wielkości, liczby rozkładu i wiązań między nimi. Mają na nie również wpływ warunki, w jakich wykonywane są oznaczenia (wilgotność, temperatura).

Odporność na przedarcie (opór przedarcia) określa wielkość siły potrzebnej do wykonywania pracy przedarcia na pewną odległość wstępnie nadciętej próbki. Własność ta, wykazująca wyższą wartość w kierunku poprzecznym niż wzdłużnym papieru wykonywanego maszynowo, zależy przede wszystkim od długości włókien.

Odporność na zginanie określa liczbę podwójnych zgięć, którą wytrzyma papier równocześnie rozciągany i zginany. Własność ta uzależniona jest od długości włókien, stopnia ich związania i sztywności wytworu papierniczego i dlatego też zawartość ścieru, wypełniaczy, niewłaściwe zmielenie masy papierniczej, a także dodatek środków klejących powodujących wzrost sztywności wpływają na nią ujemnie.

Omówione powyżej własności¹⁷ są ogólnie przyjęte w przemyśle papierniczym do jakościowej oceny wytworów papierniczych¹⁸. Również w pracach nad oceną przydatności środków i metod do konserwacji papieru służą one jako wskaźnik zmian własności w wyniku procesów jego starzenia¹⁹. Warunki oznaczeń tych własności określają normy krajowe. W naszej

¹⁷ Wyjaśnienie w tekście niektórych terminów stosowanych w oznaczeniach własności papieru wykonano na życzenie Redakcji, której intencją jest zainteresowanie szerszego kręgu czytelników problematyką konserwacji papieru.

¹⁸ E. Szwarczajtajn, *Technologia papieru*. Cz. I, Warszawa 1968, PWT.

¹⁹ F. Flieder, *Méthodes d'analyse de la résistance physicochimique des papiers traités par des différents procédés de conservation*. Bruxelles 1967, ICOM (powlacz).

pracy oparto się na normach obowiązujących w Polsce.

3. Sposób przygotowania papierów do badań

W celu przygotowania papierów będących materiałem wyjściowym do badań papiery fabryczne zakwaszono roztworem siarczanu glinowo-potasowego ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$). Środek ten zastosowano ze względu na jego zdecydowanie kwaśny odczyn, jak również znaczne destrukcyjne oddziaływanie na papier. Przygotowany roztwór o stężeniu 10 g/l miał $pH = 3,4$. Przeprowadzone próby wstępne wykazały, że różny stopień kwasowości dla tego samego rodzaju papieru można uzyskać w zależności od czasu kąpieli w siarczanie glinowo-potasowym. Zastosowano trzy czasy kąpieli: 0,5 min., 4 min., 6 min. Tablica 2 podaje wartości pH papierów zakwaszonych w ten sposób.

Tablica 2

Odczyn papierów fabrycznych po zakwaszeniu

Papier	Bibuła czerpana				Bibuła chromatograficzna Whatman 4				Papier gazetowy			
	0	0,5	4	6	0	0,5	4	6	0	0,5	4	6
czas kąpieli w siarczanie glinowo-potasowym (min.)	0	0,5	4	6	0	0,5	4	6	0	0,5	4	6
odczyn papieru (pH)	7,1	5,4	5,0	4,8	7,0	5,7	5,1	4,5	5,9	4,9	4,2	4,0

Skuteczność procesu neutralizacji papierów o odczynie kwaśnym uzyskiwano po 10 min., wyjątek stanowiła kąpiel metodą Barrowa, wymagająca dłuższego czasu. Roztwór buforowy (patrz tablica 3) przyrządzono tak, aby miał $pH = 7,5$. Neutralizację przeprowadzono w kuwetach fotograficznych, w których znajdował się roztwór środka neutralizującego o odpowiednim stężeniu i temperaturze 20°C.

Tablica 3

Charakterystyka stosowanych środków

Wzór chemiczny	Rozpuszczalnik	Stężenie roztworu 9/1	Odczyn roztworu pH
$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$	H_2O	10	3,4
$Ba(OH)_2$	H_2O	1	11,8
$Ba(OH)_2$	CH_3OH	1	10,8
$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$	H_2O	1	10,4
$Ca(OH)_2$	H_2O	1,5	12,5
$Ca(HCO_3)_2$	H_2O	2	6
H_3BO_3	H_2O	12,7	5,6
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	H_2O	19	9,2
mieszanka buforowa roztworów H_3BO_3 i $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ w stosunku objętościowym 10:1	H_2O		7,5

Po neutralizacji papier osuszono między arkuszami bibuły i pozostawiono do wyschnięcia przez 24 godziny. Następnie wykonywano po trzy oznaczenia odczynu dla każdego arkusza papieru, zamieszczając w tablicach 4, 5 i 6 średnie wartości.

Papiery fabryczne poddane zakwaszeniu w siarczanie glinowo-potasowym nazwano papierami wyjściowymi (patrz tablice 4, 5 i 6). W zależności od czasu kąpieli przyjęto następujące określenia: papier wyjściowy 1 — papier fabryczny zakwaszony w czasie 0,5 min., papier wyjściowy 2 — papier fabryczny zakwaszony w czasie 4 min., papier wyjściowy 3 — papier fabryczny zakwaszony w czasie 6 min.

4. Oznaczanie własności papierów poddawanych zobojętnieniu

Podstawowym kryterium, według którego można określić skuteczność metod neutralizacji, jest oznaczenie stopnia kwasowości papierów po zabiegach neutralizacyjnych. W celu wszechstronniejszego poznania wpływu używanych środków na papier wykonano również oznaczenia własności wytrzymałościowych i białości papierów, zarówno przed, jak i po sztucznym starzeniu.

Badania własności papierów wykonano zgodnie z Polskimi Normami, które ściśle określają warunki wykonywania oznaczeń²⁰:

- bezwzględny opór przedarcia za pomocą aparatu Elmendorfa wg PN-54/P-04015,
- liczbę podwójnych zgięć za pomocą aparatu Köhler-Molina wg PN-54/P-04012,
- białość za pomocą leukometru Zeissa wg PN-MLiPD (56-31033),
- lepkość za pomocą wiskozymetru Hoepflera,
- białość, opór przedarcia i liczbę podwójnych zgięć próbek poddawanych termicznemu sztuczemu starzeniu w czasie 72 godzin w temperaturze 105°C wg PN-56/P-04030.

Oznaczenie odczynu papieru wykonywano metodą kontaktową²¹.

5. Zestawienie i omówienie wyników

Wyniki oznaczeń własności zostały zamieszczone w tablicach 4, 5 i 6. Odporność na starzenie, określoną na podstawie zmian we własnościach wytrzymałościowych, przedstawiono za pomocą wskaźnika B, który określa procentowy stosunek własności papieru neutralizowanego pod-

²⁰ K. Modrzejewski, J. Olszewski, J. Rutkowski, *Metody badań w przemyśle celulozowo-papierniczym*. Łódź 1961.

²¹ F. L. Hudson, W. D. Milner, *The Use of Flat Headed Glass Electrodes for Measuring the pH of Paper*. „Svensk Papperstid” 1959, 3, 83. D. Tworek, *Nieniszcząca metoda pomiaru pH w obiektach zabytkowych*. „Ochrona Zabytków” XVI, 1963, nr 2, s. 69. G. P. Lepniew, N. G. Gierasimowa, P. H. Itkina, *Metody opredelenija aktiwnoji kislotnosti bumaznyh dokumentow i proizwiedenij grafiki*. „Soobszczenija” 1971, nr 27, ss. 26—37.

Właściwości zobojętnianego papieru czerpanego w porównaniu z papierem fabrycznym i wyjściowym

Stosowane materiały		Odczyn papieru (pH)		Opór przedarcia (G)			Liczba podwójnych zgięć			Białość (%)		
papier	środek neutralizujący	przed starzeniem	po starzeniu	przed starzeniem	po starzeniu	odporność na starzenie %	przed starzeniem	po starzeniu	odporność na starzenie %	przed starzeniem	po starzeniu	strata białości Z %
papier fabryczny		7,1	7,1	293	280	(95,6)	240	234	(97,6)	67,8	65,6	3,2
papier wyjściowy 1 papier wyjściowy 1 neutralizowany		5,4	5,3	284	212	(74,7)	235	217	(92,3)	67,6	66,7	1,3
	Ba(OH) ₂ w H ₂ O	7,1	6,9	240	232	81,6	193	180	76,5	61,4	66,8	1,2
	Ba(OH) ₂ w CH ₃ OH	8,5	8,1	280	224	78,8	200	182	87,4	68,0	65,5	3,1
	Roztwór buforowy	7,2	7,1	254	230	80,9	192	183	77,8	69,2	68,7	—
	MgCO ₃ · Mg(OH) ₂ · 3H ₂ O	7,9	7,6	246	225	79,2	180	169	71,9	68,9	67,3	0,4
Ca(OH) ₂ + Ca(HCO ₃) ₂	6,9	6,8	252	238	83,8	179	167	71,0	70,2	68,4	—	
papier wyjściowy 2 papier wyjściowy 2 neutralizowany		5,0	4,9	280	200	(71,4)	227	202	(88,9)	67,9	66,6	1,9
	Ba(OH) ₂ w H ₂ O	6,8	6,8	282	260	92,8	200	189	83,2	68,6	63,0	7,2
	Ba(OH) ₂ w CH ₃ OH	8,3	8,2	292	253	90,3	213	191	84,0	68,3	66,0	2,7
	Roztwór buforowy	6,9	6,8	289	267	95,3	193	183	80,6	68,7	68,1	—
	MgCO ₃ · Mg(OH) ₂ · 3H ₂ O	7,5	7,4	263	249	88,9	180	169	74,4	68,2	68,0	—
Ca(OH) ₂ + Ca(HCO ₃) ₂	6,8	6,7	273	261	93,2	173	169	74,4	69,1	67,8	—	
papier wyjściowy 3 papier wyjściowy 3 neutralizowany		4,8	4,7	280	200	(71,5)	223	209	(93,7)	67,8	66,0	2,6
	Ba(OH) ₂ w H ₂ O	6,7	6,7	282	259	92,5	201	190	85,2	68,7	66,4	2,3
	Ba(OH) ₂ w CH ₃ OH	8,1	8,0	290	271	96,7	209	192	84,5	66,8	65,9	4,2
	Roztwór buforowy	6,8	6,7	272	267	95,3	183	173	76,2	69,4	68,0	—
	MgCO ₃ · Mg(OH) ₂ · 3H ₂ O	7,6	7,6	252	241	86,0	173	160	70,4	67,7	67,3	0,8
Ca(OH) ₂ + Ca(HCO ₃) ₂	6,8	6,7	261	249	88,9	169	160	70,4	67,8	66,9	1,3	

Własności zobojętnianej bibuły Whatman 4 w porównaniu z papierem fabrycznym i wyjściowym

Stosowane materiały		Odczyn papieru (pH)		Opór przedarcia (G)			Liczba podwójnych zgięć			Białość (%)		
papier	środek neutralizujący	przed starzeniem	po starzeniu	przed starzeniem	po starzeniu	odporność na starzenie %	przed starzeniem	po starzeniu	odporność na starzenie %	przed starzeniem	po starzeniu	strata białości Z%
papier fabryczny		7,0	7,0	80	72	(90)	23	19	(82,6)	90,5	87,0	3,9
papier wyjściowy 1		5,7	5,6	78	37	(47,4)	19	10	(52,6)	90,2	66,3	24,0
papier wyjściowy 1 neutralizowany	Ba(OH) ₂ w H ₂ O	7,3	7,2	72	61	78,2	20	16	84,2	89,5	74,9	16,9
	Ba(OH) ₂ w CH ₃ OH	8,2	8,1	85	80	102,5	22	17	89,4	88,9	74,3	17,6
	Roztwór buforowy	7,1	7,1	82	67	85,8	21	18	94,7	89,8	75,5	16,3
	MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·3H ₂ O	7,9	7,7	75	67	85,8	19	15	78,9	89,2	72,4	19,8
	Ca(OH) ₂ + Ca(HCO ₃) ₂	6,8	6,7	73	63	80,7	18	14	73,6	88,8	76,1	15,6
papier wyjściowy 2		5,1	5,1	76	34	(44,7)	16	7	(43,7)	90,1	62,4	30,6
papier wyjściowy 2 neutralizowany	Ba(OH) ₂ w H ₂ O	7,0	7,0	80	71	93,4	18	12	75,0	91,0	78,4	14,0
	Ba(OH) ₂ w CH ₃ OH	8,0	8,0	81	74	97,3	19	12	75,0	89,2	76,8	14,9
	Roztwór buforowy	7,0	6,9	79	74	97,3	20	13	81,2	89,1	83,5	7,1
	MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·3H ₂ O	7,8	7,7	73	69	90,7	17	12	75,0	89,0	68,3	24,2
	Ca(OH) ₂ + Ca(HCO ₃) ₂	6,6	6,5	69	63	82,8	16	13	81,2	90,0	75,7	16,0
papier wyjściowy 3		4,5	4,4	73	30	(41,0)	16	5	(31,2)	90,3	58,5	35,0
papier wyjściowy 3 neutralizowany	Ba(OH) ₂ w H ₂ O	6,3	6,2	80	61	83,5	15	9	56,2	90,6	75,3	17,7
	Ba(OH) ₂ w CH ₃ OH	7,9	7,9	78	62	84,9	16	10	62,9	88,9	72,4	19,8
	Roztwór buforowy	6,9	6,9	80	70	95,8	17	12	75,0	90,0	83,1	7,7
	MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·3H ₂ O	7,7	7,6	79	73	100,0	15	12	75,0	89,4	74,4	17,6
	Ca(OH) ₂ + Ca(HCO ₃) ₂	6,4	6,2	78	71	97,2	15	12	75,0	90,4	76,5	16,2

Tablica 6

Właściwości zobojętnianego papieru gazetowego w porównaniu z papierem fabrycznym
i wyjściowym

Stosowane materiały		Odczyn papieru (pH)		Opór przedarcia (G)			Liczba podwójnych zgieć			Białość (%)		
papier	środek neutralizujący	przed starzeniem	po starzeniu	przed starzeniem	po starzeniu	odporność na starzenie %	przed starzeniem	po starzeniu	odporność na starzenie %	przed starzeniem	po starzeniu	strata białości Z %
papier fabryczny		5,9	5,8	29	26	(89,7)	28	22	(78,5)	58,7	51,4	12,4
papier wyjściowy 1		4,9	4,9	30	18	(60,0)	26	17	(65,3)	58,2	42,6	26,8
papier wyjściowy 1 neutralizowany	Ba(OH) ₂ w H ₂ O	6,7	6,5	26	23	76,6	24	20	76,9	57,6	46,4	20,4
	Ba(OH) ₂ w CH ₃ OH	8,1	8,0	31	24	80,0	25	20	76,9	57,3	48,7	16,3
	Roztwór buforowy	6,9	6,7	32	28	96,6	26	21	80,7	57,6	52,3	10,2
	MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·3H ₂ O	7,9	7,7	32	27	90,0	21	17	65,3	56,7	44,1	24,2
	Ca(OH) ₂ +Ca(HCO ₃) ₂	6,7	6,5	30	23	76,6	23	18	69,2	54,6	49,5	14,9
papier wyjściowy 2		4,2	4,2	29	19	(65,5)	24	14	(58,3)	58,0	42,6	26,6
papier wyjściowy 2 neutralizowany	Ba(OH) ₂ w H ₂ O	6,5	6,2	29	22	75,8	23	19	79,1	57,4	46,0	20,8
	Ba(OH) ₂ w CH ₃ OH	8,0	8,0	29	22	72,4	24	19	79,1	57,3	49,4	15,1
	Roztwór buforowy	6,8	6,7	32	29	100,0	25	21	87,5	58,0	52,9	8,8
	MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·3H ₂ O	7,6	7,5	27	23	79,3	22	16	66,6	58,2	46,5	19,8
	Ca(OH) ₂ +Ca(HCO ₃) ₂	6,6	6,4	26	23	79,3	21	16	66,6	55,7	50,7	12,5
papier wyjściowy 3		4,0	3,8	30	19	(63,3)	25	12	(48,0)	58,1	42,5	26,9
papier wyjściowy 3 neutralizowany	Ba(OH) ₂ w H ₂ O	6,5	6,2	25	20	66,6	23	19	76	58,0	48,5	16,5
	Ba(OH) ₂ w CH ₃ OH	7,9	7,8	27	21	70,0	22	18	72	55,3	52,6	12,9
	Roztwór buforowy	6,8	6,7	32	29	96,6	21	19	76	58,6	54,4	6,4
	MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·3H ₂ O	7,1	7,0	30	28	93,3	20	17	68	57,8	50,1	13,9
	Ca(OH) ₂ +Ca(HCO ₃) ₂	6,1	6,0	27	24	80,0	19	16	64	56,9	51,4	11,4

danego starzeniu do własności papieru zakwaszonego (wyjściowego)²².

Zmiany białości papierów poddawanych zabiegowi sztucznego starzenia przedstawiono za pomocą wskaźnika „strata białości — Z”. Określa on utratę białości papieru, poddanego zarówno procesowi neutralizacji, jak i sztuczemu starzeniu, w stosunku do papieru wyjściowego, nie poddanego tym zabiegom.

$$Z = \frac{Ro - Rst}{Ro} \cdot 100\% = \left(1 - \frac{Rst}{Ro}\right) 100\%$$

gdzie:

Ro — białość papieru wyjściowego,

Rst — białość papieru neutralizowanego poddanego starzeniu.

6. Wyniki badań

Ocena doboru papierów wytypowanych do badań. Bibuła Whatman wykazuje pełną zależność zachodzących zmian własności (pogorszenie) od wzrastającego zakwaszenia papieru. Podobne zależności można obserwować przy próbach prowadzonych na papierze gazetowym. Zwiększenie zakwaszenia w zakresie pH = 4,9 do 4,2 nie powoduje jedynie wyraźnych zmian oporu przedarcia.

Papier czerpany „Mirków”, wykonany ręcznie z dług włóknistych półproduktów roślinnych, wykazuje dużą odporność na działanie kwaśnego środowiska. Wyraźny, choć niewielki spadek własności mechanicznych można obserwować przy obniżeniu odczynu papieru fabrycznego do pH = 5,4. Przy dalszym zakwaszeniu papieru jego własności nie ulegają zmianie.

Białość papieru, jak również współczynnik straty białości po sztucznym starzeniu nie ulegają wyraźnym zmianom. Ze względu na dużą odporność papieru czerpanego na zakwaszenie, jak i na to, że nie jest on jednorodny, mając różną grubość i przezroczę (tym samym jego własności wytrzymałościowe i optyczne wykazują duży rozrzut wyników), uznano, że nie spełnia on wymogów wzorca do badań porównawczych dla oceny środków neutralizujących. Natomiast pozostałe papiery — Whatman 4 i gazetowy — spełniły rolę papierów wzorcowych i dlatego też omówiono wyłącznie wyniki uzyskane przy ich stosowaniu.

Ocena neutralizującego działania badanych środków. Wszystkie użyte do prób środki powodowały wzrost odczynu papie-

²² Przy papierach fabrycznych i wyjściowych posługiwano się również wskaźnikiem odporności na starzenie, który określa stosunek własności papieru poddanego starzeniu do własności papieru nie poddanego temu zabiegowi.

²³ T. W. Istrubczina, T. A. Prawiłowa, *Konserwacja bumażnych dokumentów metodami buforowania. Problema długowieczności dokumentów i бумаги*. Moskwa 1964, s. 74—75. *Konserwacja papieru i pergaminu*. „Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków”, seria B, t. XXIV, 1969, s. 232. (wypowiedź w dyskusji prof. E. Szwarczajtajna).

rów zakwaszonych w zbadanym przedziale: od pH = 4,0 (papier gazetowy) do pH = 5,7 (bibuła Whatman).

Uzyskiwany odczyn papierów po kąpielach odkwaszających zależny był od odczynu środka neutralizującego, a w mniejszym stopniu od kwasowości papieru. Otrzymane wyniki potwierdzają spostrzeżenia zawarte w pracy Istrubcziny i Prawiłowej.

Stosując metanolowy roztwór wodorotlenku baru i wodny roztwór zasadowego węglanu magnezu uzyskiwano alkaliczny odczyn papierów. W przypadku bibuły Whatman (papier wyjściowy 1, pH = 5,7) odczyny po kąpeli wynosiły: pH = 8,1 dla roztworu wodorotlenku baru w metanolu, pH = 7,9 dla roztworu zasadowego węglanu magnezu. W przypadku papieru gazetowego (papier wyjściowy 3, pH = 4,0) odczyny po kąpeli wynosiły odpowiednio: pH = 7,9 i pH = 7,1. Po zobojętnieniu roztworem mieszaniny buforowej papiery miały odczyn bliski obojętnego, bez względu na rodzaj papieru i stopień jego zakwaszenia. Maksymalna wartość pH wynosiła 7,1 dla bibuły Whatman (papier wyjściowy 1, pH = 5,7), minimalna — pH = 6,8 dla papieru gazetowego (papier wyjściowy 3, pH = 4,0). W wyniku zobojętniania papierów wyjściowych (pH = 4,5 pH = 4,0) wodnym roztworem wodorotlenku baru i roztworami stosowanymi w metodzie Barrowa uzyskuje się niewystarczający efekt neutralizacji. W przypadku bibuły Whatman (papier wyjściowy 3) odczyn po neutralizacji roztworem wodorotlenku baru miał pH = 6,3, po neutralizacji w kąpielach metodą Barrowa pH = 6,4. W przypadku papieru gazetowego (papiery wyjściowe 2 i 3, pH = 4,2 i pH = 4,0) odczyn po neutralizacji wodnym roztworem wodorotlenku baru miał pH = 5,5, po neutralizacji w kąpielach metodą Barrowa odczyn odpowiednio: pH = 6,6 i pH = 6,1.

Biorąc pod uwagę uzyskane efekty odkwaszenia oraz opinie co do wymaganego odczynu papieru, zapewniającego trwałość w czasie²³, najlepsze rezultaty uzyskuje się za pomocą kąpeli w mieszaninie buforowej.

III WNIOSKI

— Wszystkie badane środki zmniejszają stopień kwasowości papierów.

— Spośród przebadanych środków roztwór mieszaniny buforowej pozwala w opisanych warunkach odkwaszenia na uzyskiwanie odczynu obojętnego, bez względu na stopień zakwaszenia papierów.

— Nie stwierdzono, aby lekko alkaliczny odczyn papierów (pH = 7,7 i pH = 8,2), uzyskiwany po odkwaszeniu roztworami wodorotlenku baru w metanolu i wodnym roztworem zasadowego węglanu magnezu, wywierał ujemny wpływ na własności mechaniczne i optyczne oraz obniżał odporność papierów na sztuczne starzenie.

— Wszystkie przebadane środki powodują po odkwaszeniu wzrost odporności na sztuczne starzenie w stosunku do papierów wyjściowych.

— W porównaniu z metodą Barrowa lepsze efekty przy odkwaszaniu zarówno bibuły Whatman, jak i papieru gazetowego otrzymuje się stosując wodny roztwór mieszaniny buforowej.

— Uzyskiwane efekty odkwaszania za pomocą wodorotlenku baru, zarówno w roztworze wodnym jak i w CH_3OH , są zbliżone lub w odniesieniu do niektórych własności — lepsze, aniżeli przy użyciu metody Barrowa.

mgr Piotr Rudniewski
mgr inż. Andrzej Wawrzeńczak
PP PKZ — Warszawa

EFFECT OF SOME NEUTRALIZING REAGENTS ON THE PROPERTIES OF PAPER

The acid reaction of paper, especially when combined with unfavourable conditions of its storage can grow to a cause of hydrolysis of cellulose fibres which in turn becomes the cause of a decreased stability of paper. As one from among several kinds of treatments applied in conservation of papers showing acid reactions may be quoted here their neutralization.

The work discussed by the authors within their present publication was aimed at checking the effectiveness and workability of some neutralizing reagents that are usually applied in conservation and at the same time at their confronting with the results achieved with the use of Barrow's deacidification method. The determinations and tests were carried out on the three following paper grades: (1) Whatman No 4 chromatographic paper, (2) hand-made filter paper manufactured by Jeziorna Paper Mill, and (3) blank newsprint coming from the Paper Mill, Głucholazy. Properties of papers listed above are presented in Table 1.

The papers under test were acidified by their dipping in 10g/l aluminium-potassium sulphate solution (reactions of papers acidified by the use of aluminium-potassium sulphate solution, cf. Table 2).

Deacidification of paper samples was carried out by their dipping in solutions of different reagents having appropriate concentrations at 20°C. The time of bath for solutions of barium hydroxide, basic magnesium carbonate and buffer solution was 10 min in each case. While using the Barrow method standard conditions were applied and the combined time of the both baths amounted to 40 min (characteristics of reagents used, see Table 3).

The following determinations and tests were carried out with the aim to define the effect of reagents applied on properties exhibited by papers before and after their artificial ageing: (a) paper reaction by contact method, (b) absolute tear resistance tested with the use of the Elmendorf tester, acc. to Polish Standard PN-54-P-04015, (c) number of double folds with the use of the Köhler-Molin tester, acc. to Polish Standard PN-54-P-04012, (d) brightness with the use of the Zeiss leucometer, acc. to Polish Standard PN-MLiPD-56-31033.

The artificial ageing was carried out at 105°C within the period of 72 hrs, acc. to Polish Standard PN-56-P-04030.

Resistance to ageing was determined according to changes in strength and has been expressed by B index, i.e. the percentage proportion of properties possessed by the neutralized paper subjected to artificial ageing to those exhibited by the basic paper samples. The alterations in brightness being a result of artificial ageing were expressed with the „loss of brightness” index

$$Z = \left(1 - \frac{R_{st}}{R_0}\right) 100\%$$

where R_0 — brightness of basic samples with no ageing treatment applied R_{st} — brightness of the neutralized paper subjected to ageing treatment.

Figures characterizing the above determinations are given in Tables 4, 5 and 6.

Through the assessment of results obtained it was possible to come to the following findings:

- all the five reagents under investigation allowed to reduce the acidity of paper,
- a slightly basic reaction of papers (pH = 7.7 and pH = 8.2) obtained as a result of deacidification with barium hydroxide dissolved in methanol and that carried out with the use of aqueous solution of basic magnesium carbonate had any negative effect on the properties of paper and did not reduce its resistance to artificial ageing,
- all the investigated reagents after deacidification caused the increased resistance to artificial ageing when confronted with properties possessed by the basic paper samples,
- when compared with Barrow's method considerably better results of deacidification of both Whatman No 4 chromatographic paper and blank newsprint have been obtained by the use of aqueous solution of buffer,
- the results of deacidification achieved with the use of barium hydroxide dissolved in methanol in 1 g to 1 l proportion are nearing, and, in respect to some properties, even better than those obtained with the Barrow method.