

Л.І.Розумна, Л.М.Льода

## ПРОБЛЕМИ КИСЛОТНОСТІ ДРУКОВАНИХ ВИДАНЬ ТА ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЇХ ДОВГОВІЧНОСТІ

Хоча виробництво паперу останнім часом істотно зросло, проте довговічність виробів з нього, на жаль, не підвищилася. Нині в бібліотеках зберігається велика кількість книг, які вимагають негайної реставрації, а фонди продовжують поповнюватись виданнями на нестійкому (недовговічному) папері. Однією з основних причин руйнування паперу є підвищення його кислотності в процесі зберігання. Кислоти мають гідролітичний вплив на молекули целюлози, вкорочуючи їхні полімерні ланцюги, знижують міцність паперу. Кислотність паперу підвищують антропогенні компоненти сучасної міської атмосфери, а також хлор, який залишився у волокнах целюлози після відбілювання. Крім того, у будь-якому папері з плином часу відбуваються процеси окислення, з'являються карбоксильні групи, які спричиняють його руйнування [1].

Кислотні речовини можуть атакувати всі види зв'язків, що існують в папері. Кислотна атака глюкозидних зв'язків супроводжується розривом полімерного ланцюга целюлози і утворенням карбонієвого макрокатіону, який у вологих умовах стабілізується молекулою води з регенерацією іону водню. Деструкція макромолекул, що послаблює сили притягання, порушує міцність структур, утворених за рахунок водневих зв'язків і сил Ван-дер-Ваальса. Встановлено, що розрив 50% глюкозидних зв'язків супроводжується повним руйнуванням паперу. Для боротьби з кислотним старінням потрібно інгібувати описані реакції [7].

З тих пір, як В.Д.Берроу зробив висновок, що кислотність є основною причиною руйнування паперу, процес нейтралізації його використовується, вивчається й удосконалюється [5]. Процеси стабілізації паперу для застереження від впливу фізико-хімічних факторів, що існують сьогодні, різноманітні, але, як правило, їх кінцева мета одна — нейтралізація кислотності паперу і введення в нього лужного буфера.

Для нейтралізації кислотності паперу, що виникла при його природному старінні, у лабораторіях і реставраційних центрах США, Канади, Англії, Франції використовують такі методи:

водний — просочування паперу лужними буферними речовинами у воді;

безводний — нанесення нейтралізуючих речовин в органічних розчинниках;

газовий — обробка лужними газовими речовинами.

Останні два десятиріччя значного розвитку набули безводні методи стабілізації фізико-механічних і оптичних властивостей паперу. Основна перевага їх — зменшення або повна ліквідація дії води на папір, несприятлива у випадку водонестійких текстів, барвників, сильно зруйнованої основи. Велика увага приділяється і методам масового розкислення паперу за допомогою ефективних безводних розчинів: метоксиду магнію в суміші метанол-фреон, вологостійкого метилкарбонату метилату магнію, диетилцинку. У США розроблено метод обробки нерозплетених книг морфоліном у газовій фазі, який підвищує рН кислотного паперу і продовжує його існування в 4—5 разів. У Бібліотеці штату Вірджинія на автоматизованій установці обробляється 250 книг за день. Для підвищення стійкості паперу до руйнування запропоновано дифузійну нейтралізацію паперу шляхом насичення його газоподібним морфоліном протягом 24 годин при 25—75°C. Цей процес підвищує показник рН з 5 до 7,6—8,5 і тривалий час зберігає його на цьому рівні [3, 6].

У лабораторіях різних країн намагаються створити прості препарати, які гарантували б швидку обробку великої кількості видань і відповідали б таким вимогам: ефективність використання, екологічна безпека, поміркована ціна, безперебійність постачання, технологічна простота розкислення книжок. Так, у Канаді створена система масової безводної нейтралізації паперу і книг шляхом обробки їх метоксидом і етоксидом магнію. Процес складається з попереднього просушування і просочування газом у камері високого тиску.

Дж. Келлі пропонує композицію для усунення кислотності паперу на основі метоксикарбонату магнію в легкому органічному розчиннику. Магнієву стружку розчиняють у безводному метиловому спирті і отримують розчин метилату магнію. Частина цього розчину насичують вуглекислим газом шляхом барботування, далі розчин випаровують насухо, в результаті чого утворюється білий осад метоксикарбонату магнію. В залежності від способу обробки рН різних паперів підвищувався при цьому з 5,3—6,5 до 8,9—10,3 [2].

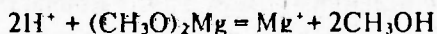
Запропоновано також книги, осушені протягом 36 год. у герметичній камері, звідки відсмоктано повітря, витримувати приблизно 1 год. в розчині гідрокарбонату магнію в органічному розчиннику, до якого додано спиртовий розчин алкоголяту магнію. Обробку слід проводити під тиском 1,35 МПа. Потім книги потрібно витримувати при кімнатній температурі в звичайних умовах, аби папір набрав нормальної вологості. Такий процес може бути застосований лише для унікальних примірників.

Цікавим є спосіб збереження книжок і документів шляхом наблизкування на газоподібний висушений метилкарбонат розчину луку

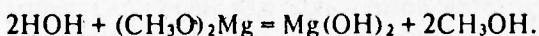
або алкогольату магнію в метанолі і дихлордифторметані. Щоб запобігти реакції води, адсорбованої листками, з алкілоксидом, автоклав, в якому проводять нейтралізацію, попередньо охолоджують до 14°C [8].

Р.Д.Сміт розробив спосіб консервування книг, брошур і документів на довгострокове зберігання, суть якого полягає у видаленні вільної кислоти з целюлозних матеріалів екстракцією органічного розчинника, що містить алкогольат магнію. Книги помішали в автоклав і витримували при 90°C під вакуумом 0,66 Па протягом 4 год. Потім автоклав охолоджували і під тиском заповнювали сумішшю, що складалася з 1000 мл 7%-го розчину алкогольату магнію в метанолі і 800 мл дихлордифторметану. Після обробки протягом 1 год. розчин видаляли й автоклав заповнювали сумішшю газів окису етилену та азоту у співвідношенні 1:1 при атмосферному тиску і температурі 25°C. Книги витримували в цій атмосфері 0,5 год. Надлишок окису етилену вилучали вакуумуванням. Стійкість книжок до зберігання після такої обробки зростала в 3 рази [9].

Алкоголяти магнію вважаються найперспективнішим реагентом для безводної стабілізації книг. Їх дія на папір аналогічна дії водних розчинів бікарбонатів магнію і кальцію. Різниця лише в тому, що замість води в реакцію вступає метиловий або етиловий спирт. Нейтралізуюча дія реагента відбувається за схемою:



або при наявності води, сорбованої папером:



Утворений гідроксид магнію і служить слаболужним буфером у папері [10].

Співробітники Державної публічної бібліотеки ім. М.Е.Салтикова-Щедрина в Санкт-Петербурзі при проведенні досліджень використовували метоксиметилкарбонат магнію і етилкарбонат магнію у подвійному розчиннику трихлортрифторетан метанол або трихлортрифторетан-етанол. Розчини наносили методом занурення або розпилення. Значення рН водних екстрактів зразків паперу, підданих обробці алкогольатами магнію, знаходились в області 9—10 протягом всього процесу старіння (12 діб). Використання газоподібного метоксиду магнію під тиском дало прекрасні результати, але висока вартість і дефіцит цього реактиву не дозволяє надіятись на його широке впровадження.

Бібліотека Конгресу США розробила централізовану програму збереження книг від саморушіння. Спеціалісти бібліотеки, використовуючи різноманітні методи консервації бібліотечних, ламіну-

вання, зберігання в спеціальних контейнерах і при низькій температурі) виступають за консервативний підхід до збереження фондів: коли не можна повноцінно реставрувати документ, то доцільно ефективно зупинити його руйнування в надії на більш досконалу технологію майбутнього. У 1983 році Бібліотека завершила дослідницьку роботу з масової нейтралізації книг диетилцинком і сподівається, що даний метод буде широко застосований [14, 15]. Проте, використовуючи диетилцинк, потрібно пам'ятати, що він при допущенні помилок у технології легко вибухас і спалахус. А тому безпосередньо в бібліотеках його застосовувати не варто.

Для збільшення опору паперу до руйнування, що зумовлено кислотами, книги насичують гексаметилентетраміном при 42°C протягом 2 год. Після цього їх виймають з камери і тримають при 20°C на відкритому повітрі 24 год. до повного зникнення запаху аміаку. В обробленому папері рН стає рівним 8,2 [4].

На короткий час стабілізації паперу можна досягти, помішаючи його на 30—35 год. в пари аміаку після перевірки дії на барвники. Цей метод вимагає застосування герметичної камери і спеціальних умов роботи. Фахівці ФРН, аби запобігти старінню паперу, проводять обробку у повітронепроникній вакуумованій камері при наявності водяної пари та реагента, котрий, взаємодіючи з аміаком, утворює первинний, вторинний або третинний аміни [12, 13].

Вартий уваги запропонований англійськими спеціалістами спосіб масового знешкодження кислотності, який передбачас полімеризацію в папері, що індукується радіацією. Спосіб заснований на використанні мономерних акрилатів: метилметакрилату, етилакрилату, діаміноетилметакрилату. У камері для повного звільнення від кисню з паперу відсмоктують повітря, закачують азот і газоподібний етилакрилат, який поступово конденсується на волокнах. Залишковий кисень зв'язують додатково введенням метилметакрилатом. Для рівномірного розподілу речовини на папері документи витримують під тиском протягом 12—24 год. Проводять опромінення Co-60. В результаті отримують полімерні сполуки, що утворюють мостки між волокнами. У залежності від композиції і ступеня пошкодження паперу міцність його на злам збільшується в 5—25 разів. Цей спосіб можна застосовувати як для поліпшення структури паперу, так і для захисту його від руйнування [11].

Способи масової нейтралізації паперових видань не обмежуються перерахованими. Основна мета полягас у виборі найбільш оптимальних, особливо важливих в умовах нашої суверенної держави, у книгозбірницях якої зберігаються унікальні національні надбання, що потребують термінової роботи щодо їх збереження для наступних поколінь.

1. Hollinger W.K. The chemical structure and deterioration of paper. //Libr. Hi Tehn., 1984. V. 2. № 2. P. 51—57.
2. Kelly G.B. Composition for use in deacidification of paper. Пат. США № 3939091. Опубл. 17.02.76.
3. Kusteren I.E., Sproull R.C. Gaseous diffusion paper deacidification. Пат. США № 3771958. Опубл. 13.11.73.
4. Kusteren I.E., Hind I.D. Gaseous diffusion paper deacidification. Пат. США № 3703353. Опубл. 21.11.72.
5. Preservation of paper and textiles of historic and artistic value /Ed. Williams I C. //Adw. In Chem. ser. V. 1. № 164. 1977. 403 p.
6. Process for treating paper. Пат. Англії № 1422385. Опубл. 28.01.76.
7. Puissant M.I. Restaurierung in der Buchbinderei. //B. idereport. 1989. № 10. P. 508—512.
8. Smith R.D. Treatment of cellulosic materials. Пат. США № 3676182. Опубл. 11.07.72.
9. Smith R.D. Preserving cellulosic materials through treatment with alkylene oxides. Пат. США № 3676055. Опубл. 11.07.72.
10. Smith R.D. Desing of a ligned gas mass deacidification system for paper and book. Preservation system for paper and textiles of historic and artistic value /Ed. Williams I C. //Adw. in Chem. ser. U. 1. № 164. 1977. 403 p.
11. Treatment of archival materials. Заявка Англії № 2180248. Опубл. 225.03.87.
12. Warren M.I., Bowie M., Howe M.L. Спосіб консервації друкованих целюлозних матеріалів. Заявка ФРН № 3913293. Опубл. 11.09.89.
13. Warren M.I., Howe M.L. Process for the preservation of printed cellulosic materials. Пат. США № 186454. Опубл. 05.09.89.
14. Williams I.C., Kelly G.B.Ir. Method of deacidifying paper. Пат. США № 3969549. Опубл. 13.07.76.
15. Williams I C., Kelly G.B.Ir. Method of deacidifying paper. Пат. США № 4051276. Опубл. 27.09.77.

Стаття надійшла до редакції 16.01.95.