

УДК 655.5:004.942:621.375.826

ОЧИЩЕННЯ СТОРІНОК РАРИТЕТНИХ ДРУКОВАНИХ ВИДАНЬ ВІД ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ ЗА ДОПОМОГОЮ Nd:YAG ЛАЗЕРА

М. В. Якимець, І. З. Миклушка

Українська академія друкарства,
вул. Під Голоском, 19, Львів, 79020, Україна

У статті розглянуто інноваційний підхід до очищення раритетних друкованих видань від органічних забруднень за допомогою Nd:YAG лазера. Проаналізовано основні недоліки традиційних методів очищення (механічного, хімічного та термічного) та обґрунтовано доцільність використання лазерних технологій. Викладено основні принципи дії лазерного променя на органічні сполуки та можливі наслідки для структури паперу.

Запропоновано методологію дослідження, що передбачає визначення оптимальних параметрів роботи Nd:YAG лазера. Дослідження проведено на сторінках видання датованого до 1918р. Експерименти включають аналіз очищеної поверхні за допомогою мікроскопії та колориметрії для оцінки ефективності очищення та впливу на структуру паперу.

Показано, що використання лазера сприяє збереженню культурної спадщини, забезпечуючи безпечний метод видалення забруднень для подальшого створення якісних цифрових копій раритетних видань. Це відкриває нові можливості для оцифрування та архівування документів.

Ключові слова: Nd:YAG лазер, лазерне очищення, рідкісні книги, очищення паперу, органічне забруднення, збереження культурної спадщини, реставрація паперу, технологія реставрації, оцифрування рідкісних відбитків

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Застосування лазерних технологій у сфері збереження культурних та історичних пам'яток вже не є новим, але не достатньо прогресуючим науково-технічним напрямом через дороговизну обладнання. Важливим напрямом використання лазерних технологій у реставрації є лазерне очищення, яке дозволяє видаляти природні нашарування та антропогенні забруднення з поверхні пам'яток [2]. Хоча лазери вперше були застосовані у реставраційних роботах ще 60 років тому, це завдання потребує додаткового вивчення та проведення експериментів. Що стосується лазерної обробки інших матеріалів, зокрема органічних, то цей напрям все ще перебуває на стадії досліджень, оскільки існує ризик пошкодження поверхні матеріалу, що суперечить основним принципам реставрації.

У цій статті представлено результати дослідження, спрямованих на вдосконалення технології лазерного очищення паперу. Видалення забруднень із паперових аркушів — це необхідний, але водночас дуже трудомісткий етап реставрації книг

та документів. До основних типів забруднень, що підлягають видаленню, належать плями від воску, сажі, пилу та біологічні ураження. Традиційні методи очищення не завжди забезпечують бажаний результат. Механічне очищення (за допомогою гумок, та абразивів) призводить до порушення цілісності поверхні паперу та зменшення його товщини, що, у свою чергу, негативно позначається на механічній міцності аркушів. Альтернативою механічним методам є очищення розчинами на водній основі або хімічне оброблення органічними розчинниками чи ферментами. Однак такі методи не підходять для очищення рукописів або книг із нестійкими друкованими фарбами. Зважаючи на ці обмеження, актуальним завданням сучасної реставрації є пошук альтернативних методів очищення паперу та книжкових аркушів. Одним із можливих підходів є застосування лазерної технології очищення. Перші експерименти у цьому напрямку були проведені наприкінці 1990-х років [3].

Метою статті є розробка інноваційного методу очищення від органічних забруднень на сторінках раритетних друкованих видань за допомогою Nd:YAG лазера та визначення оптимальних параметрів його роботи для збереження цілісності паперу.

Виклад основного матеріалу дослідження. Збереження раритетних друкованих видань є однією з найважливіших задач сучасної реставраційної науки. Раритетні видання становлять значну цінність для історії, культури та науки, однак з часом вони зазнають негативного впливу зовнішніх факторів. Одним із поширених типів пошкоджень є органічні забруднення, які можуть виникати, наприклад через контакт з руками читачів або випадковий розлив рідин. Бруд, зважаючи на його фізико-хімічну природу, глибоко проникає у волокна паперу, змінюючи їх структуру та кольорові характеристики, що значно ускладнює очищення сторінок від плям.

Існуючі методи очищення паперу включають механічне, хімічне та термічне очищення. Однак кожен із них має суттєві недоліки, серед яких механічне пошкодження волокон паперу, хімічна деградація паперу та пожовтіння через термічний вплив. Відсутність ефективних та безпечних методів очищення раритетних документів визначає актуальність цієї проблематики та потребу у розробці інноваційних технологій.

Практичне застосування лазерів у цій сфері. На сьогодні ще рано говорити про повноцінне практичне застосування лазерних технологій для реставраційних робіт. Для цього необхідно створити спеціалізовані технології та розробити або адаптувати відповідні лазерні системи, які будуть пристосовані до роботи з стародруками. Саме на це зорієнтовано дослідження яке викладено у статті.

Експериментальне обладнання та об'єкти дослідження. Важливим є, правильний вибір типу лазера та його параметрів випромінювання, при застосуванні лазерної технології для очищення книг та документів. Необхідно досягти балансу між ефективністю видалення забруднень та збереженням фізико-хімічних властивостей паперу, таких як колір, кислотність, пористість та цілісність структури. Папір дуже легко піддається пошкодженню. Він має структуру, утворену волокнами целюлози, що з'єднані між собою водневими зв'язками. Вплив тепла, механічних навантажень або хімічних реагентів може призвести до пошкодження волокон, що робить завдання вибору відповідного типу лазера надзвичайно важливим [10].

Відомі з наукової літератури роботи демонструють застосування різних типів лазерів для очищення паперу, серед яких ексимерні лазери (зокрема, XeCl-лазер з довжиною хвилі 308 нм та KrF-лазер з $\lambda=248$ нм) і твердотільний Nd:YAG-лазер. Твердотільний лазер використовується як на основній довжині хвилі (1064 нм), так і на довжинах хвиль другої, третьої та четвертої гармонік (532, 355 та 266 нм відповідно) [3; 6–8].

Обладнання, на якому проводилось дослідження – апарат MED-810, професійний неодимовий лазер (Nd:YAG), призначений для застосування в косметології та медицині, який має всі відповідні сертифікати як медичне обладнання. Завдяки своїм технічним характеристикам, він ефективно працює з різними типами шкіри та кольорами пігменту. Але на цьому апараті вперше проведено дослідження впливу його випромінювання на паперові сторінки раритетних видань.

Основні характеристики MED-810:

- **Довжина хвилі:** 1064 нм та 532 нм. Довжина хвилі 1064 нм ефективно видаляє темні пігменти (чорний, темно-синій, темно-зелений), тоді як 532 нм підходить для світліших кольорів (червоний, оранжевий, жовтий).
- **Енергія імпульсу:** до 1600 мДж.
- **Частота імпульсів:** 1–6 Гц.
- **Ресурс лампи:** до 1 000 000 імпульсів.
- **Комплектація:** насадки з довжинами хвиль 1064 нм, 532 нм та 1320 нм для різних процедур.



Рис.1 Апарат MED-810

Дослідження методом лазерного впливу Nd:YAG лазера включає визначення оптимальних значень потужності, та тривалості імпульсів. Об'єктами дослідження стали сторінки раритетного друкованого видання виданого до 1918 року (точна дата невідома).

Процес очищення складався з кількох етапів:

1. **Підготовка зразків** — вибір сторінок видання з чіткими забрудненнями органічного походження.
2. **Підбір параметрів лазера** — Оскільки цей лазер розроблявся для задач косметологічного і медичного призначення то регламентів по його роботі із раритетними

друкованими виданнями не існує. Щоб не допустити непоправних пошкоджень для видання, над яким проводиться експеримент, було попередньо вибраний діапазон потужності на звичайному аркуші паперу до 1000 мДж для довжини хвилі 532 нм та 1800 мДж для довжини хвилі 1064 нм. При вищих значеннях випромінювання лазера на аркуші паперу вже відбувались зміни у структурі паперу.

3. Лазерна обробка — видалення плям під різними параметрами та фіксація результатів за допомогою оптичної мікроскопії та колориметрії.

4. Оцінка ефективності — порівняння зразків до та після обробки.

Апарат MED-810 працює за принципом лазерної абляції та селективного фототермічного руйнування, який ґрунтується на поглинанні світла хромофорами (пігментами або частками забруднень) та їх локальному руйнуванні без нагрівання навколишнього середовища. Лазер генерує високопотужний імпульс із довжиною хвилі 1064 нм або 532 нм залежно від обраного режиму. Довжина хвилі 1064 нм використовується для очищення поверхонь від темних плям, таких як чорний пігмент або органічні забруднення. Довжина хвилі 532 нм краще підходить для видалення світлих кольорів (жовтого, червоного), що особливо корисно при очищенні кольорових пігментів та плям на папері.

Параметри експерименту.

Для очищення паперових зразків використовували два режими лазерного випромінювання:

1. Режим 1064 нм (інфрачервоний спектр)

- Енергія імпульсу: 800-1200 мДж
- Частота імпульсів: 2-4 Гц
- Тривалість імпульсу: 10-20 мс
- Субстрат: целюлозний папір із органічними забрудненнями
- Результат: ефективне видалення чорних і темних плям із паперу, незначне знебарвлення целюлози (менше 1 ΔE за колориметричними вимірюваннями).

2. Режим 532 нм (видиме зелене світло)

- Енергія імпульсу: 400-800 мДж
- Частота імпульсів: 3-6 Гц
- Тривалість імпульсу: 5-10 мс
- Субстрат: целюлозний папір із синтетичними кольоровими плямами (пігменти та фарби)
- Результат: можливість видалення жовтих, червоних та зелених плям без видимих змін структури паперу.

Методи оцінки ефективності очищення.

Колориметричний аналіз є методом оцінки змін кольору паперу після проведення лазерного очищення. Цей метод дозволяє визначити ступінь зміни кольору шляхом розрахунку параметра ΔE , який є загально визнаним показником у колориметрії. Значення ΔE визначається як відстань між двома точками у тривимірному колірному просторі (наприклад, CIE Lab), де кожна точка відповідає кольору паперу до та після обробки.

$$\Delta E = \sqrt{((L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2)},$$

де L_1, L_2 — оптична яскравість паперу до та після обробки; a_1, a_2 — координата кольору у зеленого-червоному діапазоні; b_1, b_2 — координата кольору у синьо-жовтому діапазоні.

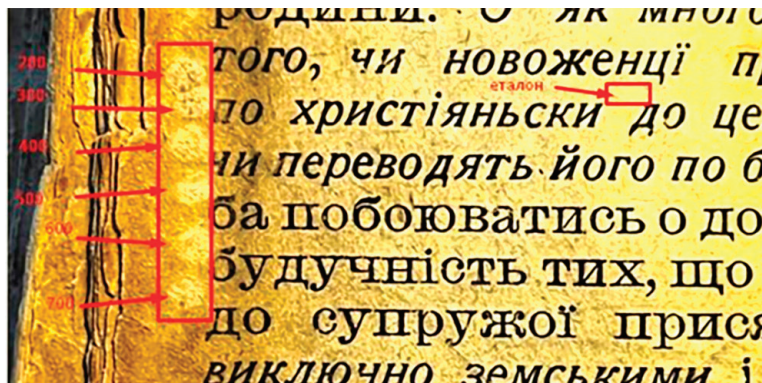


Рис. 2 Результати лазерної обробки

У проведених дослідях сторінку стародруку було точково опромінено по імпульсно з різною інтенсивністю від 200 до 800 мДж. Оскільки спектрофотометром зробити заміри неможливо через надто малі плями опромінення, зображення оцифровано на сканері Agfa DuoScan, записано в форматі TIFF з відповідними параметрами ICC-профілю, в програмі Adobe Photoshop переведено в колірну систему LAB та виміряно усереднені значення параметрів для кожної плями опромінення. Вибрано 2 еталонні значення, перше з яких є в місці де аркуш не забруднений, а друге – зроблено перед опроміненням імпульсом лазера в тій самій позиції. Обрані для розрахунків усереднені значення вимірювань. Для кожної плями опромінення розраховано значення ΔE . Дані зведено в таблицю.

Таблиця 1

Дані отримані в результаті експерименту

Потужність випромінювання (міліджоулі)	Колірна модель			ΔE (еталон)	ΔE (до очистки)
	L	A	B		
200	76	3	57	12,08	18,76
300	85	0	53	8,94	28,46
400	79	1	58	8,37	21,68
500	85	1	58	5,83	26,19
600	83	0	54	8,31	26,59
700	79	3	55	11,00	21,66

Як видно з даних таблиці ДЕ є досить інформативним показником і засвідчує хороші результати роботи очищення лазером. Цей метод дає хороші результати, але якщо порівнювати з еталонними значеннями то не дозволяє коректно оцінити вплив опромінення на структуру паперу.

З огляду на це використано інший метод оптичного дослідження поверхневої структури паперу до та після проведення лазерного очищення – оптична мікроскопія, яку виконували цифровим мікроскопом SIGETA Expert. Основна мета цього методу полягає у виявленні можливих змін у морфології волокон паперу. Аналіз проводиться у два етапи:

1. Дослідження до обробки — проводиться фотофіксація паперу та аналізується для отримання контрольних зображень. Це дозволяє визначити початковий стан волокон, наявність початкових дефектів.

2. Дослідження після обробки — після очищення паперу лазером знову проводиться мікроскопічне дослідження. Увага приділяється можливим змінам у структурі волокон. Зокрема, аналізуються тріщини, розшарування, поява нових пор, а також можливі зміни текстури або механічні пошкодження поверхні.

Отримані зображення порівнюються для оцінки змін у структурі паперу. Основні показники, які враховуються під час аналізу — поява мікротріщин, розшарування волокон. Зміни у структурі паперу можуть свідчити про негативний вплив лазера, що вказує на необхідність коригування параметрів обробки (довжини хвилі, тривалості імпульсів або інтенсивності випромінювання). Як видно на рис.3 змін в структурі паперу при обробці лазером не виявлено.

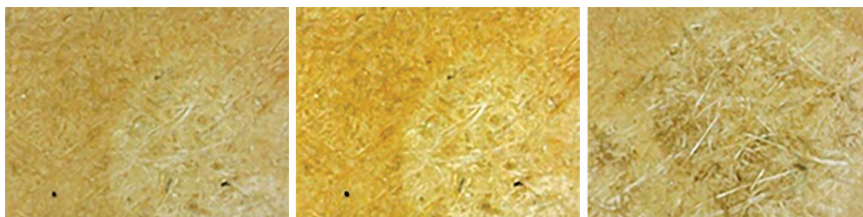


Рис.3 Мікроскопія волокон стародруку після опромінення

Висновки. Проведені експерименти підтвердили ефективність використання Nd:YAG лазера для очищення органічних забруднень зі сторінок раритетних друкованих видань. Встановлено, що лазерна обробка дозволяє ефективно видаляти жирові плями та інші органічні забруднення без суттєвого впливу на структуру паперу. Завдяки можливості регулювання параметрів лазера вдалося досягти високого рівня очищення при мінімальному ризику пошкодження поверхні паперу.

Аналіз результатів експерименту дозволив визначити оптимальні параметри роботи лазера. Дослідження показало, що для видалення темних плям ефективною є довжина хвилі 1064 нм, тоді як для очищення світліших кольорових забруднень краще використовувати довжину хвилі 532 нм. Оптимальні параметри випромінювання включають енергію імпульсу від 800 до 1200 мДж для хвилі 1064 нм та від

400 до 800 мДж для хвилі 532 нм Ці параметри забезпечують необхідну потужність впливу на забруднення без ризику пошкодження паперу.

Особливу увагу було приділено аналізу змін у структурі паперу після очищення. Оптична мікроскопія та колориметричний аналіз виявили, що під час очищення паперу лазером із застосуванням зазначених параметрів жодних критичних змін у волокнистій структурі матеріалу не відбувається. Аналіз мікроскопічних зображень не виявив утворення мікротріщин, розшарувань волокон або зміни текстури поверхні паперу. Таким чином, результати дослідження підтверджують доцільність використання Nd:YAG лазера для очищення органічних забруднень із поверхні сторінок раритетних друкованих видань. Застосування лазера дозволяє досягти високої ефективності видалення плям, зберігаючи при цьому цілісність та структуру паперу. Отримані результати мають прикладне значення для розвитку сучасних технологій реставрації друкованих видань і можуть бути використані у практиці реставраційних робіт для збереження культурної спадщини.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Fotakis, C. et al. Lasers in the preservation of cultural heritage: principles and applications. CRC Press, 2006.
2. Cooper M. Laser Cleaning in Conservation: An Introduction. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.
3. Friberg, T. R. et al. Removal of fungi and stains from paper substrates using laser cleaning strategies // Lacona I: lasers in the conservation of artworks, workshop, 4–6 October 1995, Heraklion, Crete, Greece. Wien, Austria: Mayer & Comp, 1997. P. 79–82.
4. Balakhnina, I. A. et al. Single-pulse two-threshold laser ablation of historical paper // Laser Physics Letters. 2018. Vol. 15. 065605. No. 6.
5. Atanassova, V. et al. Laser treatment of contaminations on paper: a preliminary study // APLAR 6. Applicazioni laser nel restauro. Atti del convegno. Firenze, 14–16 settembre 2017. Firenze: Nardini Editore, 2019. P. 433–445.
7. Kolar, J. et al. Near-UV, visible and IR pulsed laser light interaction with cellulose // Applied Physics A. 2000. Vol. 71, no. 1. P. 87–90.
8. Kolar, J. et al. Laser cleaning of paper using Nd: YAG laser running at 532 nm // Journal of Cultural Heritage. 2003. Vol. 4. P. 185–187.
9. Ciofini D., et al. Laser removal of mold and foxing stains from paper artifacts: preliminary investigation // Proceedings SPIE. Fundamentals of Laser-Assisted Micro-and Nanotechnologies 2013 (24–28 June 2013, St. PetersburgPushkin, Russian Federation). Vol. 9065 / eds V. P. Veiko. Bellingham, Washington, 2013. P. 306–316.
10. Parfenov, V. et al. Laser Cleaning as Novel Approach to Preservation of Historical Books and Documents on a Paper Basis // Quantum Beam Science. 2022. Vol. 6, no. 3. P. 23.

REFERENCE

1. Fotakis, C. et al. Lasers in the preservation of cultural heritage: principles and applications. CRC Press, 2006.

2. Cooper M. Laser Cleaning in Conservation: An Introduction. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.
3. Friberg, T. R. et al. Removal of fungi and stains from paper substrates using laser cleaning strategies // Lacona I: lasers in the conservation of artworks, workshop, 4–6 October 1995, Heraklion, Crete, Greece. Wien, Austria: Mayer & Comp, 1997. P. 79–82.
4. Balakhnina, I. A. et al. Single-pulse two-threshold laser ablation of historical paper // Laser Physics Letters. 2018. Vol. 15. 065605. No. 6.
5. Atanassova, V. et al. Laser treatment of contaminations on paper: a preliminary study // APLAR 6. Applicazioni laser nel restauro. Atti del convegno. Firenze, 14–16 settembre 2017. Firenze: Nardini Editore, 2019. P. 433–445.
7. Kolar, J. et al. Near-UV, visible and IR pulsed laser light interaction with cellulose // Applied Physics A. 2000. Vol. 71, no. 1. P. 87–90.
8. Kolar, J. et al. Laser cleaning of paper using Nd: YAG laser running at 532 nm // Journal of Cultural Heritage. 2003. Vol. 4. P. 185–187.
9. Ciofini D., et al. Laser removal of mold and foxing stains from paper artifacts: preliminary investigation // Proceedings SPIE. Fundamentals of Laser-Assisted Micro-and Nano-technologies 2013 (24–28 June 2013, St. PetersburgPushkin, Russian Federation). Vol. 9065 / eds V. P. Veiko. Bellingham, Washington, 2013. P. 306–316.
10. Parfenov, V. et al. Laser Cleaning as Novel Approach to Preservation of Historical Books and Documents on a Paper Basis // Quantum Beam Science. 2022. Vol. 6, no. 3. P. 23.

doi: 10.32403/0554-4866-2024-2-88-123-132

CLEANING OF PAGES OF RARE PRINTED EDITIONS FROM ORGANIC CONTAMINANTS USING ND:YAG LASER

M. V. Yakymets, I. Z. Myklushka

*Ukrainian Academy of Printing,
19, Pid Holoskom, St., Lviv, 79020, Ukraine
marjan.yakumets@gmail.com*

This paper presents an innovative approach to cleaning rare printed editions from organic contaminants using an Nd:YAG laser. The key drawbacks of traditional cleaning methods (mechanical, chemical, and thermal) are analyzed, and the feasibility of using laser technologies is justified. The core principles of laser beam interaction with organic compounds and the potential effects on paper structure are outlined.

The proposed research methodology involves determining the optimal operating parameters of the Nd:YAG laser, including pulse frequency, pulse duration, and laser power. The study was conducted on pages of printed editions dated before 1918. The experiments included surface analysis using microscopy and colorimetry to assess the cleaning efficiency and its impact on the paper's structure. The use of modern equipment, such as the MED-810 professional Nd:YAG laser, enabled the application of precise and

controlled cleaning processes. This device, originally designed for medical and cosmetic applications, was adapted for use in the restoration of rare printed materials.

The traditional cleaning methods used in restoration — mechanical, chemical, and thermal — have significant limitations. Mechanical cleaning can cause scratches, tears, and deformation of paper fibers. Chemical methods often involve solvents that may alter the paper's color or damage its structure. Thermal methods, on the other hand, can lead to yellowing and deformation of the sheets due to heat exposure. Given these limitations, the introduction of laser technology is seen as a safer and more effective alternative.

Laser cleaning relies on selective interaction between the laser beam and organic contaminants. The laser beam targets and destroys contaminants without causing mechanical damage to the paper surface. The key mechanism involves the ablation and destruction of unwanted particles. The experiments demonstrated that the Nd:YAG laser, with wavelengths of 1064 nm and 532 nm, is effective for the removal of a wide range of contaminants, from dark spots to light-colored stains. For this purpose, laser parameters were carefully adjusted to avoid damage to the paper fibers.

The cleaning process consisted of several stages. First, test samples were prepared by selecting paper pages with visible organic stains. The second stage involved determining the optimal operating parameters of the laser, such as energy (400–1800 mJ), pulse frequency (1–6 Hz), and pulse duration (5–20 ms). Experimental cleaning was conducted under various laser settings, and the results were recorded using optical microscopy and colorimetric analysis. The comparison of paper conditions before and after cleaning showed a significant reduction in contamination while maintaining the integrity of the paper's structure.

One of the primary evaluation methods for cleaning efficiency was colorimetric analysis, where the color difference (ΔE) before and after cleaning was measured. ΔE indicates the distance between two color points in the CIE Lab color space. For this purpose, pages were scanned and converted into the Lab color space using Adobe Photoshop, and average values of L, A, and B were obtained for each contaminated area. Measurements were taken both before and after laser treatment, and the ΔE values were calculated for each power level. The results confirmed that optimal cleaning efficiency was achieved at power levels of 800–1200 mJ for a wavelength of 1064 nm and 400–800 mJ for a wavelength of 532 nm.

The impact of laser cleaning on the structural integrity of the paper was studied using optical microscopy with the SIGETA Expert digital microscope. The analysis revealed no significant changes in the morphology of the paper fibers. No cracks, fiber separation, or other defects were observed after treatment with the laser, which confirmed the safety of the selected cleaning parameters. This is a crucial result, as preservation of the original structure of historical documents is essential for restoration.

The research findings highlight the potential of Nd:YAG laser technology in the conservation of cultural heritage. Laser cleaning offers several key advantages over traditional methods:

1. *Non-contact cleaning* — The process avoids mechanical friction and physical contact with the surface, thereby reducing the risk of surface damage.

2. *Controlled selective action* — The laser can be adjusted to target specific types of stains while preserving uncontaminated areas of the paper.

3. *Chemical-free approach* — Unlike chemical cleaning methods, laser treatment does not introduce foreign substances or solvents that could alter the chemical structure of the paper.

As a result, the use of laser cleaning enhances the ability to create high-quality digital copies of rare prints. This is especially important for the digitalization and preservation of library, archive, and museum collections. Through the use of the Nd:YAG laser, archivists and restorers can significantly improve the preservation of printed heritage while ensuring minimal impact on the authenticity and original structure of the documents.

Keywords: Nd:YAG laser, laser cleaning, rare books, paper cleaning, organic contamination, cultural heritage preservation, paper restoration, restoration technology, digitalization of rare prints.

Стаття надійшла до редакції 20.08.2024.

Received 20.08.2024.