

РОЛЬ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ У ЗБЕРЕЖЕННІ ПАПЕРОВОЇ ОСНОВИ ДОКУМЕНТІВ

О.В.Криховець¹

1. Національний університет «Львівська Політехніка», 79013, вул. С. Бандери, 12, Львів, Україна; <https://orcid.org/0000-0002-2603-0991>, oleksandra.v.krykhovets@lpnu.ua

Паперові культурні реліквії, до яких належать стародавні книги, архівні матеріали, художні полотна та історичні документи, є вразливими до пошкоджень і поступово деградують у процесі тривалого зберігання. Це відбувається внаслідок комплексного впливу різноманітних факторів, серед яких основними є коливання температури і вологості, світлове випромінювання, наявність атмосферних забруднювачів. Складові паперу зазнають руйнування внаслідок проходження таких хімічних процесів як кислотний гідроліз, окиснення, лужна деградація. Хімічні перетворення, що відбуваються у папері, мають складний характер і є взаємопов'язаними. Метою роботи є аналіз особливостей механізмів проходження гідролізу целюлози, геміцелюлози і лігніну в кислому і лужному середовищах, встановлення взаємозв'язків між основними шляхами деградації паперу. Це дозволить обґрунтовано підходити до вибору ефективних захисних матеріалів і методів превентивної консервації. Відновлювальна консервація паперової основи документів включає хімічні підходи, зокрема процес розкислення паперу та антиоксидантну обробку.

Ключові слова: *папір, целюлоза, гідроліз, окиснення, процеси деградації.*

Постановка проблеми. Паперові культурні цінності, до яких належать стародавні книги, офіційні документи, архівні матеріали, є важливими носіями інформації про розвиток людства. Вони відображають еволюцію історичних процесів, культурних традицій, наукових досягнень і технологічного прогресу, слугуючи унікальними свідченнями різних епох. Саме завдяки таким артефактам зберігається безперервність знань і передається досвід попередніх поколінь [1]. Проте під впливом як внутрішніх, так і зовнішніх чинників ці паперові об'єкти зазнають різного ступеня пошкоджень. Це створює серйозну загрозу для збереження та передачі культурної спадщини людства наступним поколінням.

Збереження культурної спадщини, зокрема паперових культурних реліквії, є надзвичайно важливим для України в умовах повномасштабної війни. Це питання виходить далеко за межі науки чи музейної справи - воно напряму пов'язане з національною ідентичністю, історичною пам'яттю та інформаційною безпекою держави. Особливо небезпечним є те що війна створює прямі фізичні загрози для культурних об'єктів. Бібліотеки, архіви, музеї можуть зазнавати руйнувань унаслідок обстрілів, пожеж або окупації територій. Друковані видання є особливо враз-

ливими, оскільки папір легко пошкоджується вогнем, водою, пилом і коливаннями температури. Втрата таких матеріалів часто є безповоротною, адже багато з них існують в єдиному або дуже обмеженому екземплярі. Часто пошкоджені книги і документи потребують кваліфікованої реставрації і консервування. І це стане одним із завдань післявоєнного відновлення. Збережені друковані матеріали стануть базою для відбудови культурного середовища, розвитку освіти та науки, а також для відновлення національної пам'яті на деокупованих територіях та фундаментом для майбутнього розвитку держави.

Збереження паперових реліквій зазвичай є завданням для установ, що займаються охороною культурної спадщини, зокрема бібліотек, архівів і музеїв. [2]. У минулому процеси реставрації ґрунтувалися переважно на практичному досвіді та інтуїції фахівців-реставраторів і не мали достатнього наукового обґрунтування. Натомість у сучасних умовах усе більшого значення набуває застосування новітніх наукових підходів і технологій, які відкривають нові можливості для ефективного збереження та відновлення паперових культурних об'єктів.

Паперові культурні артефакти, які мають значну історичну, мистецьку та наукову цінність, неминуче піддаються процесам старіння та руйнування впродовж тривалого періоду зберігання. Деградація паперу є складним явищем, що охоплює цілу сукупність хімічних реакцій із багаторівневими механізмами. Це зумовлено як різноманітністю компонентів самого паперу, так і впливом численних факторів, які прискорюють або модифікують процеси його старіння. У зв'язку з цим надзвичайно важливим є глибоке розуміння хімічної природи деградаційних процесів і наукових принципів, що лежать в їх основі, адже саме це дає змогу розробляти ефективні стратегії збереження паперових пам'яток.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Протягом останніх десятиліть наукові дослідження зосереджувалися на вивченні окремих процесів гідролізу, окислення та фотодеградації, які відбуваються у папері. Розглядаючи процеси старіння паперу, автори роботи [3] вказують, що папір є багатокомпонентним матеріалом, і через його складну та різноманітну природу результати досліджень у галузі хімії паперу можуть бути складними, а погіршення стану паперу спричинюється багатьма чинниками. Основні складові паперу це целюлоза, доповнена невеликою кількістю геміцелюлози та лігніну [3]. Для паперу суттєве значення мають походження целюлозної сировини, технологічні особливості процесів варіння та виготовлення паперу, склад і характер використаних добавок, а також умови його зберігання. Залежно від технології виробництва папір містить наповнювачі, проклеювальні речовини та пігменти. Серед факторів, які спричиняють погіршення стану паперу, згідно досліджень Ареа М.К. і Серадаме Х.[3], основними є кислотний гідроліз, дія окислювальних агентів і світла. У роботі [4] автори узагальнили хімічні механізми та кінетику деградації целюлози в папері в широкому температурному діапазоні (від 60 до 300°C), однак їх дослідження зосереджувалося переважно на кислотному гідролізі й не охоплювало лужні та окислювальні процеси.

При дослідженні процесів старіння паперу важливим є період його виготовлення та функціональне призначення паперу. У дослідженні [5] було встановлено елементний склад друкарського паперу видань, датованих від кінця XIX до по-

чатку ХХІ століття. Авторами доведено, що у другій половині ХХ століття як наповнювачі паперу переважно використовувалися каоліни, отримані з вторинних родовищ. Зразки паперу ХІХ–ХХ століть характеризуються підвищеним вмістом металічних елементів, зокрема Феруму. Автори ряду робіт [6, 7, 8] досліджували причини руйнування паперу, різного складу і часу виготовлення. Аналізуючи зміни хімічних і фізичних властивостей паперових документів, датованих від ХVІІІ століття до сучасності, встановлено, що документи ХVІІІ, ХІХ та ХХІ століть характеризуються значеннями рН у межах від слабокислих до лужних, тоді як папір ХХ століття має більш виражений кислий характер [6]. У своїй роботі Талімонова Н. Л. і Омельченко І. В. виділили основні етапи стабілізації друківаних видань та підходи до їх реставрації. [7]. Причинами руйнування періодики кінця ХІХ – поч. ХХ ст. у фондах Наукової бібліотеки ЛНУ ім. І. Франка, на думку А. Галабурди, є високий вміст лігніну в папері, який використовували для періодичних видань [8]. Аналізу змін хімічних і фізичних властивостей паперових документів, датованих від ХVІІІ століття до сучасності присвячене дослідження [9].

Розуміння хімічних механізмів, які лежать в основі старіння паперу, є критично важливим для розробки ефективних стратегій консервації та реставрації також на пошуку інноваційних методів стабілізації паперової основи за допомогою нанотехнологій та масової деацидифікації. Комплексна оцінка хімічних механізмів старіння паперу є основою збереження та реставрації культурних надбань. З огляду на складність і багатофакторність процесів деградації, надзвичайно важливим є чітке розмежування основних шляхів руйнування паперу та пов'язаних з ними хімічних процесів, що відбуваються у такому багатокомпонентному матеріалі як папір.

Метою роботи є узагальнення основних хімічних механізмів деградації паперу, що дозволить обґрунтовано підходити до вибору ефективних захисних матеріалів і методів превентивної консервації.

Виклад основного матеріалу дослідження. Основним складником паперу є целюлоза, доповнена невеликою кількістю геміцелюлози та лігніну[3]. Целюлоза являє собою лінійний полімер, побудований із залишків D-глюкопіранози, з'єднаних між собою за допомогою β -1,4-глікозидних зв'язків. Хімічна стабільність паперу безпосередньо залежить від довжини цих ланцюгів, що виражається показником ступеня полімеризації. Довголанцюгова целюлоза забезпечує паперу механічну міцність, гнучкість та довговічність. Гідроксильні групи, присутні в її молекулярній структурі, активно беруть участь у формуванні внутрішньо- та міжмолекулярних водневих зв'язків, що зумовлює утворення впорядкованих кристалічних ділянок. Проте папір рідко складається лише з чистої целюлози. Залежно від технології виробництва, він містить геміцелюлозу, лігнін, наповнювачі, проклеювальні речовини та пігменти. На відміну від целюлози, геміцелюлоза характеризується більш складною та різноманітною структурою: її розгалужені ланцюги формують менш щільну, більш аморфну організацію [3]. Лігнін є складним ароматичним полімером. Лігнін присутній у значних кількостях у папері із високим вмістом деревної маси.

Папір, як складний багатокомпонентний матеріал на основі природних

полімерів, постійно піддається впливу внутрішніх та зовнішніх хімічних чинників, що призводять до його поступової деградації. Лігнін є основним джерелом хімічної нестабільності. Його окислення призводить до утворення хромофорів, що спричиняє пожовтіння паперу, а продукти його розпаду підвищують загальну кислотність матеріалу. Геміцелюлози, будучи розгалуженими полімерами з нижчою молекулярною масою, також легше піддаються деградації порівняно з целюлозою, що негативно впливає на цілісність волокнистої мережі. Окрім основних біополімерів, папір містить також низку допоміжних компонентів-наповнювачів, таких як діоксид титану (TiO_2), карбонат кальцію (CaCO_3), глина, тальк, каніфоль, галун і крохмаль. Вони вводяться з метою покращення оптичних характеристик, придатності до друку та водостійкості матеріалу. Гідроліз цих солей призводить до виділення сірчаної кислоти, яка ініціює процеси руйнування целюлози, відомі в літературі як «повільна пожежа».

З хімічної точки зору деградація паперу є результатом комплексу реакцій, які ініціюються або каталізуються світлом, вологою, киснем, кислотними чи лужними середовищами. Ці процеси мають різні механізми, але зазвичай не протікають ізольовано - вони взаємодіють між собою, формуючи складну мережу взаємопов'язаних реакцій. Зниження якості та руйнування паперу обумовлюється комплексом хімічних процесів. До них належать кислотний гідроліз, лужна деградація та окислювальні реакції. Унаслідок цих процесів відбувається зменшення ступеня полімеризації целюлози, тобто скорочення довжини її молекулярних ланцюгів, а також зростає концентрація хромофорних груп, що відповідають за зміну кольору матеріалу (рис.1). На макроскопічному рівні це проявляється у втраті міцності, підвищеній ламкості паперу та його пожовтінні.



Рис.1. Вплив руйнівних чинників на папір

Основними хімічними шляхами руйнування паперу є кислотний гідроліз та окислення. Ці процеси часто протікають одночасно і мають взаємопідсилюючий характер.

Кислотний гідроліз вважається домінуючим механізмом старіння паперу. Процес кислотного гідролізу целюлози відбувається поетапно (рис.2). На початковому етапі гідратовані іони водню H_3O^+ піддають атаці кисневий місток глікозидного зв'язку (1a). Зв'язок між двома глюкозними залишками слабшає і розривається, утворюється карбокатіон (1b). Карбокатіон реагує з молекулою води (1c). Далі відщеплюється протон і утворюється кінцевий продукт кислотного гідролізу – молекула глюкози. Розрив полімерного ланцюга целюлози фізично проявляється як втрата папером механічної міцності і, як наслідок, посилення крихкості паперу.

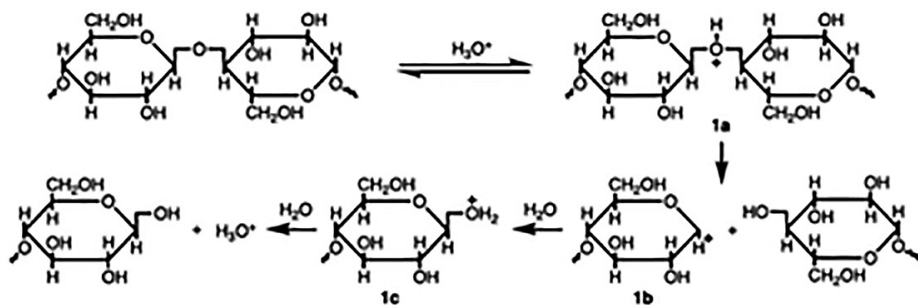


Рис.2. Кислотний гідроліз целюлози [14]

Для активації гідролізу достатньо мінімальної кількості вологи (близько 5%), яка присутня в папері за нормальних умов. Вода виступає як транспортне середовище для протонів, що прискорює руйнування в об'ємі матеріалу. Сама целюлоза в процесі старіння генерує органічні кислоти, такі як мурашина, оцтова, молочна та щавлева. Це створює ефект автокаталізу, коли продукти розпаду стають реагентами для подальшої деградації. Це узгоджується з результатами роботи [6], у якій виявлено суттєву кореляцію між рН паперу та вмістом манози, глюкози, як продуктів гідролізу целюлози. Найвищі концентрації карбонових кислот (зокрема оцтової та мурашиної), а також стабільного моносахариду - глюкози - зафіксовано у найдавніших зразках паперу XVIII–XIX століть.

Дослідження свідчать, що джерела кислотності в папері є численними та різноманітними за своєю природою. До них належать як внутрішні компоненти, внесені під час виготовлення паперу, так і зовнішні чинники, що діють у процесі його зберігання. Зокрема, важливу роль відіграють технологічні добавки (наприклад, каніфольно-галунні наповнювачі), чорнила та пігменти, а також поглинання папером атмосферних забруднювачів, летких органічних сполук і твердих частинок, що осідають на його поверхні з часом. Каніфоль і галуни є найпоширенішими компонентами, які застосовуються у виробництві паперу з метою покращення його експлуатаційних властивостей. Іони Al^{3+} , що входять до галунів, завдяки своїй амфотерній природі, здатні проявляти як кислотні, так і основні властивості, що зумовлює їхню активну участь у хімічних процесах у папері. Присутність каніфолі додатково впливає на стан матеріалу: дитерпенові кислоти підвищують загальну кислотність паперу, а також ускладнюють процеси його розкислення, оскільки збільшують витрати відповідних реагентів.

Використання в історичних документах і стародруках залізоголових чорнил також є одним із ключових чинників кислотної деградації паперу. Такі чорнила, як правило, містять сульфат Феруму(II), рослинні дубильні речовини та допоміжні компоненти, серед яких важливе місце займає сірчана кислота. Сульфат Феруму(II) разом із танінами забезпечує утворення кольору, тоді як сірчана кислота виконує стабілізуючу функцію. Ці чорнила широко застосовувалися в Європі протягом тривалого історичного періоду — від IX до початку XX століття, однак

сучасні дослідження доводять їхній негативний вплив на довговічність паперових матеріалів. З одного боку, гідроліз іонів Fe^{2+} супроводжується утворенням протонів, що підвищує кислотність середовища. Додатковим джерелом кислотності є сірчана кислота, яка входить до складу чорнил. У сукупності це сприяє інтенсифікації кислотного гідролізу целюлози. З іншого боку, іони Феруму здатні каталізувати утворення активних форм кисню, що запускає окислювальні процеси в целюлозі. У результаті цього відбувається значне прискорення руйнування паперу. Типовим проявом такого впливу є утворення отворів у місцях нанесення чорнил, що зумовлено глибокою корозією матеріалу.

Важливим зовнішнім джерелом кислотності є також атмосферні забруднювачі, зокрема кислотні гази, що містять сполуки Сульфуру та Нітрогену. Поглинання цих речовин папером призводить до його поступового підкислення. Наприклад, книги, які зберігаються в умовах міського середовища, зазвичай мають вищий рівень кислотності порівняно з тими, що зберігаються у сільській місцевості, що пояснюється підвищеною концентрацією діоксиду Сульфуру в атмосфері міст.

Крім того, різні ділянки паперу по-різному взаємодіють із навколишнім середовищем. Краї сторінок, які більше контактують із повітрям, накопичують більшу кількість сульфатів. Папір, що тривалий час перебуває під впливом відкритого повітря, характеризується підвищеним вмістом як сульфатів, так і нітратів. Особливо вразливим є папір із високим вмістом лігніну, оскільки він активніше поглинає забруднювачі та швидше втрачає свою білизну. Наявність галуни та каніфолі в складі паперу сприяє інтенсивнішому поглинанню діоксиду Сульфуру (SO_2), що пов'язано з присутністю іонів Al^{3+} , які можуть каталізувати ці процеси.

Леткі органічні сполуки відіграють суттєву роль у процесах руйнування паперу. Вони утворюються як продукти глибокої хімічної деградації самого паперового матеріалу. До таких сполук належать, зокрема, формальдегід, мурашина та оцтова кислоти. У процесі тривалого зберігання ці речовини поступово накопичуються, особливо в замкнених приміщеннях. Концентрація летких органічних сполук у мікросередовищі зберігання може значно перевищувати рівень зовнішніх атмосферних забруднювачів - інколи в десятки разів. Формальдегід чинить відносно слабший вплив на папір за відсутності окисників, тоді як мурашина й оцтова кислоти є значно агресивнішими та активно сприяють деградаційним процесам. Джерелами летких органічних сполук можуть бути не лише самі паперові матеріали, але й елементи середовища зберігання - наприклад, пакувальні матеріали, коробки або різні полімери. Нітрат целюлози має особливо сильний негативний вплив через виділення діоксиду Нітрогену (NO_2), який може ініціювати вторинні деградаційні процеси. Окрім газоподібних речовин, значний негативний вплив на папір мають також тверді частинки, присутні в повітрі. До їх складу можуть входити органічні аерозолі, елементарний вуглець (сажа), мінеральні домішки, а також іони амонію, сульфатів і нітратів. Деякі з цих компонентів виступають джерелами кислотності, що додатково сприяє деградації матеріалу.

Важливими чинниками, що впливають на швидкість кислотного гідролізу, є також температура та вологість навколишнього середовища. Встановлено, що зниження температури на $5^{\circ}C$ може уповільнює деградацію наполовину.

Фактори, що зумовлюють кислотний гідроліз паперу, є численними та різномірними, у зв'язку з чим підходи до консервації мають диференціюватися залежно від природи джерела ушкодження [10, 11, 12]. Так, внутрішні джерела кислотності (зокрема наповнювачі, залишкові реагенти, чорнила) потребують безпосереднього реставраційного втручання, тоді як зовнішні чинники (умови зберігання, вплив довілля) регулюються заходами превентивної консервації.

Сучасні підходи до збереження паперових матеріалів орієнтовані на зниження концентрації атмосферних забруднювачів і летких органічних сполук, а також на стабілізацію температурно-вологісного режиму зберігання [12, 13]. Це дозволить сповільнити природні процеси деградації паперу шляхом превентивної консервації.

Лужна деградація целюлози реалізується за умов лужного середовища і може відбуватися за двома основними механізмами: лужного гідролізу та реакції відшаровування. Лужний гідроліз є аналогічним до кислотного, супроводжується розривом глікозидних зв'язків і зменшенням ступеня полімеризації макромолекули целюлози. Однак для його перебігу необхідні більш жорсткі умови — підвищена температура та значна лужність середовища, що обумовлює його відносно рідке протікання в природних умовах. Натомість реакція відшаровування може відбуватися навіть за помірно лужних умов. У ході цього процесу відбувається є послідовне відщеплення мономерних одиниць від кінця полімерного ланцюга. Реакція триває до моменту окиснення кінцевої альдегідної групи з утворенням карбоксильної, що призводить до стабілізації структури. У середньому внаслідок такого процесу одна макромолекула целюлози може втратити до приблизно 50 глюкозних залишків. Завершення реакції пов'язане з утворенням кінцевої структури у вигляді метасахаринової кислоти [14]. Геміцелюлоза, подібно до целюлози, також зазнає лужної деградації. Процес характеризується вищою реакційною здатністю, що обумовлює швидші темпи деструкції порівняно з целюлозою.

Високий вміст гідроксильних груп, а також наявність кінцевих альдегідних груп у структурі целюлози зумовлюють її підвищену чутливість до окиснювальних процесів. У результаті окиснення в макромолекулі формуються нові функціональні групи — альдегідні, кетонні та карбоксильні, що додатково впливає на фізико-хімічні властивості матеріалу. Окиснювальні процеси в целюлозі відбуваються за участю активних форм Оксигену. Основна частина атмосферного Оксигену перебуває у відносно інертному молекулярному стані (O_2), який за звичайних умов не вступає у безпосередню взаємодію з целюлозою. Однак під впливом зовнішніх чинників, таких як світлове випромінювання або присутність іонів перехідних металів, молекулярний кисень може переходити у більш реакційно здатні форми. До них належать, зокрема, атомарний Оксиген, пероксид водню, а також гідроксильні радикали та іони. Саме ці високореакційні частинки ініціюють і підтримують перебіг окиснювальних процесів у целюлозі. Загалом окиснення є одним із найпоширеніших і найважливіших механізмів, що супроводжують природне старіння паперу.

Окиснення целюлози може відбуватися як без розкриття пірозного (глюкопіранозного) кільця, так і з його руйнуванням (рис.3) У випадку окиснення без

деструкції кільця відбувається трансформація гідроксильних груп із утворенням карбонільних функціональних груп — альдегідних, кетонних або карбоксильних. При окисненні, що супроводжується розкриттям кільця, відбуваються глибші структурні зміни, пов'язані з модифікацією функціональних груп і порушенням цілісності мономерної ланки.

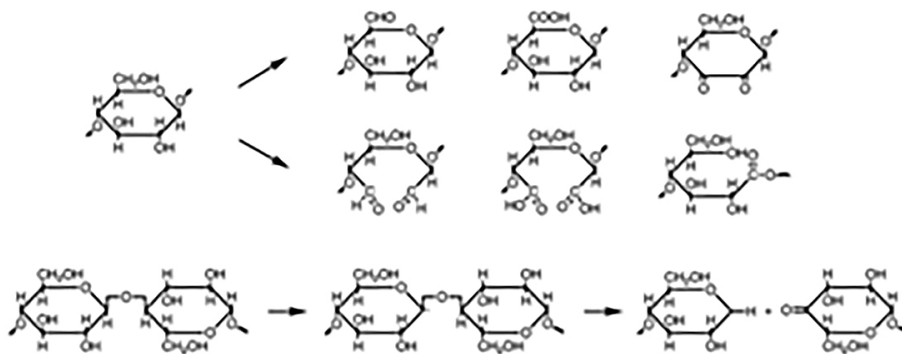


Рис. 3. Механізми окиснювальних реакцій целюлози [14]

Унаслідок окиснювальних процесів відбувається зниження ступеня полімеризації целюлози, формуються ненасичені структурні фрагменти, що є причиною пожовтіння паперу. Крім того, утворюються карбоксильні групи, які знижують рН середовища і тим самим додатково каталізують кислотний гідроліз, посилюючи загальну деградацію матеріалу. Складна, просторово розгалужена структура лігніну зумовлює різноманітність шляхів його окиснення. Лігнін характеризується розвиненою системою спряжених подвійних зв'язків, здатною ефективно поглинати ультрафіолетове та видиме світло. Під дією світлової енергії відбувається її передача всередині молекули, що сприяє утворенню активних форм Оксигену і запускає каскад окиснювальних реакцій. Наслідком цих процесів є руйнування структурної організації лігніну.

На інтенсивність окиснення паперу впливає ціла низка факторів. Одним із найважливіших є світлове випромінювання, яке суттєво підвищує ймовірність перебігу окиснювальних реакцій. Додатково слід враховувати наявність fotocутливих речовин, наприклад діоксиду титану (TiO_2), які можуть виконувати функцію фотокаталізаторів: вони поглинають світло та ініціюють реакції фотодеградації полімерної матриці.

Важливу роль у процесах деградації паперу відіграють також присутні у папері іони перехідних металів, зокрема Fe, Cu, Co, Ni та Zn. Ці метали здатні каталізувати утворення високореакційних радикалів, які інтенсифікують окиснювальні процеси та спричиняють руйнування целюлозної структури. У результаті таких реакцій відбувається розрив глікозидних зв'язків із подальшим утворенням низькомолекулярних продуктів, таких як глюкоза та глюконова кислота.

Окиснення, кислотний гідроліз і лужна деградація перебувають у тісному взаємозв'язку та взаємно підсилюють один одного. Зокрема, окиснення призво-

дить до утворення карбоксильних груп, що зумовлює зниження рН середовища і, відповідно, активізацію кислотного гідролізу. У свою чергу, гідролітичні процеси формують нові альдегідні групи, які є більш чутливими до подальшого окиснення. Встановлено також, що швидкість окиснювальних реакцій зростає зі збільшенням температури та концентрації лужного середовища. Водночас застосування антиоксидантів здатне певною мірою сповільнювати перебіг цих процесів.

Окиснення безпосередньо пов'язане з явищем пожовтіння паперу, оскільки утворення карбонільних груп є основним фактором зміни його кольору. Лігнін у цьому контексті може відігравати подвійну роль: з одного боку, він здатний прискорювати деградаційні процеси, а з іншого - у певних умовах може виконувати функцію пастки для вільних радикалів, частково гальмуючи їх розвиток.

Таким чином, окиснення є одним із ключових механізмів деградації паперу, який тісно пов'язаний із гідролітичними процесами, залежить від дії світла, наявності металів і кисню, а також визначає як довговічність матеріалу, так і його зовнішній вигляд.

Відновлювальна консервація паперових матеріалів включає як традиційні реставраційні методи, спрямовані на фізичне відновлення цілісності аркушів, так і хімічні підходи. До останніх належать, зокрема, процеси розкислення, спрямовані на нейтралізацію надлишкової кислотності, а також антиоксидантна обробка, яка дозволяє уповільнити окиснювальні процеси та підвищити стабільність матеріалу в довгостроковій перспективі. Розкислення паперу являє собою хімічний процес, сутність якого полягає у введенні до структури матеріалу лужних речовин з метою нейтралізації вже наявних кислотних компонентів, а також формування певного запасу лужності, так званого лужного резерву. Цей резерв виконує захисну функцію, забезпечуючи нейтралізацію кислот, що можуть утворюватися в папері в подальшому внаслідок внутрішніх або зовнішніх факторів. Основним завданням розкислення є уповільнення процесів деградації паперу та істотне подовження терміну його експлуатації.

Захист паперових матеріалів від дії світла є одним із ключових напрямів їх збереження, оскільки світлове випромінювання, особливо в ультрафіолетовому діапазоні, ініціює фотохімічні процеси, що призводять до окиснення та деградації целюлози і лігніну. З цією метою застосовують різноманітні підходи. Зокрема, використовуються УФ-абсорбери, які здатні поглинати шкідливу частину спектра та зменшувати інтенсивність фотодеградаційних процесів. Перспективним є також використання наночастинок діоксиду титану (TiO_2), які можуть виконувати захисну функцію, екрануючи світло. Окрему увагу приділяють сучасним графеновим покриттям, що формують бар'єрний шар на поверхні паперу: такі покриття ефективно блокують проникнення світла, кисню та вологи, а також можуть бути видалені без пошкодження основи матеріалу.

Важливим елементом консервації є контроль умов навколишнього середовища, в яких зберігаються паперові об'єкти. Насамперед необхідно регулювати температуру, відносну вологість повітря та його хімічний склад. Підвищені значення температури і вологості створюють сприятливі умови для перебігу як хімічних (окиснення, гідроліз), так і біологічних процесів деградації, що значно прискорює

старіння паперу. Тому стабілізація цих параметрів є критично важливою для довготривалого збереження матеріалів.

Не менш значущим є видалення або зниження концентрації шкідливих забруднювачів у повітрі, які можуть взаємодіяти з папером і ініціювати його руйнування. Для цього застосовують сорбційні матеріали, здатні поглинати газоподібні домішки. Сучасні дослідження пропонують використання метал-органічних каркасів (MOF-матеріалів), які характеризуються високою питомою поверхнею та вибірковою адсорбційною здатністю [10, 12]. Також розробляються полімерні композиції, призначені для ефективного зв'язування специфічних забруднювачів, що часто утворюється в закритих архівних середовищах [15]. Наукові обґрунтування є основою для подальшого вдосконалення технологій збереження паперових культурних цінностей на основі глибокого розуміння механізмів їх старіння та деградації.

Висновки

Роль хімічних процесів у збереженні паперової основи є визначальною на кожному етапі життя документа - від його виготовлення до тривалого зберігання в архівах. Кислотний гідроліз та окислення целюлози є головними рушійними силами руйнування, які потребують активного втручання через процеси деацидифікації та стабілізації. Масова деацидифікація, попри свої косметичні недоліки, залишається найбільш ефективним засобом боротьби з «повільною пожежею» у великих книгозбірнях і архівах.

Впровадження нанотехнологій відкриває нову еру в консервації, дозволяючи не лише зупиняти хімічний розпад, але й відновлювати втрачену механічну міцність документів на молекулярному рівні. Проте успіх будь-якого хімічного втручання залежить від глибокого аналізу стану об'єкта та суворого дотримання нормативних стандартів. Комплексний підхід, що поєднує стабілізацію мікроклімату, хімічну нейтралізацію кислот та використання інноваційних захисних матеріалів, є єдиним шляхом до збереження документальної спадщини людства для майбутніх поколінь.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Horban Yu. Preservation of book monuments in libraries of Ukraine: the modern state and the ways to solve the problem // National Academy of Managerial Staff of Culture and Arts Herald. 2019. № 3. DOI: <https://doi.org/10.32461/2226-3209.3.2019.191779>.
2. Rachman Y. B., Ratnasari W. Academic libraries' sustainable preservation and conservation practices // Preservation, Digital Technology & Culture. 2022. Vol. 51, № 3. P. 121–129. DOI: <https://doi.org/10.1515/pdte-2022-002>.
3. Area M. C., Cheradame H. Paper aging and degradation: recent findings and research methods // BioResources. 2011. Vol. 6, № 4. P. 5307–5337. DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.6.4.5307-5337>.
4. Emsley A. M., Stevens G. C. Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose // Cellulose. 1994. Vol. 1. P. 26–56.
5. Андріанова О. Б., Третініченко В. А., Кожуховська В. Д. Аналіз елементного складу друкарського паперу: виявлення закономірностей та інтерпретація результатів дослідження // Вісник Національної академії керівних кадрів культури і мистецтв. 2025. № 4. С. 197–201.

6. Đurkovič, J. Changes in the Chemical and Physical Properties of Paper Documents due to Natural Ageing. *Bioresources*. 2017. P. 2618-2634. <https://doi.org/10.15376/BIORES.12.2.2618-2634>
7. Талімонова Н. Л., Омельченко І. В. Дослідження причин старіння архівних документів та способів їх стабілізації // *Технологія і техніка друкарства*. 2021. № 3 (73). С. 19–30. DOI: [https://doi.org/10.20535/2077-7264.3\(73\).2021.244940](https://doi.org/10.20535/2077-7264.3(73).2021.244940).
8. Галабурда А. Причини руйнування паперу періодичних видань другої половини ХІХ – початку ХХ ст. // *Вісник Львівського університету. Серія: книгознавство, бібліотечкознавство та інформаційні технології*. 2015. Вип. 10. С. 70–77.
9. Kraševac I., Kravos A., Retko K., Kralj Cigić I., Strlič M., Mahgoub H. Impact of accumulation of organic acids on the degradation of cellulose in historic paper // *Carbohydrate Polymers*. 2025. Vol. 352. P. 123163. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.123163>.
10. Borysenko M. Indicators of acidity and methods of its neutralization during preventive conservation and restoration of architectural graphics // *Notes on Art Criticism*. 2021. Vol. 39. P. 43–46. DOI: <https://doi.org/10.32461/2226-2180.39.2021.238679>.
11. Криховець О. В., Репета В. Б. Реставраційні заходи з покращення стану збережених друкованих видань // *Поліграфія і видавнича справа*. № 87 (1). С. 140–147.
12. Паламар Н. Нові матеріали і технології в реставрації документів // *Студії з архівної справи та документознавства*. 2000. Т. 6. С. 70–71. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/sasd_2000_6_22.
13. Alexopoulou I., Zervos S. Paper conservation methods: an international survey // *Journal of Cultural Heritage*. 2016. Vol. 21. P. 922–930. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.04.001>.
14. Zhang X., Yan Y., Yao J., Jin S., Tang Y. Chemistry directs the conservation of paper cultural relics // *Polymer Degradation and Stability*. 2023. Vol. 207. Article 110228. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110228>.
15. Jiang M., Yao J., Guo Q., Yan Y., Tang Y., Yang Y. Recent advances in paper conservation using nanocellulose and its composites // *Molecules*. 2025. Vol. 30, № 2. Article 417. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules30020417>.

REFERENCES

1. Horban, Yu. (2019). Preservation of book monuments in libraries of Ukraine: The modern state and the ways to solve the problem. *National Academy of Managerial Staff of Culture and Arts Herald*, (3). <https://doi.org/10.32461/2226-3209.3.2019.191779>
2. Rachman, Y. B., & Ratnasari, W. (2022). Academic libraries' sustainable preservation and conservation practices. *Preservation, Digital Technology & Culture*, 51(3), 121–129. <https://doi.org/10.1515/pdte-2022-002>
3. Area, M. C., & Cheradame, H. (2011). Paper aging and degradation: Recent findings and research methods. *BioResources*, 6(4), 5307–5337. <https://doi.org/10.15376/biores.6.4.5307-5337>
4. Emsley, A. M., & Stevens, G. C. (1994). Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose. *Cellulose*, 1, 26–56.
5. Andrianova, O. B., Tretinichenko, V. A., & Kozhukhovska, V. D. (2025). Analiz elementnoho skladu drukarskoho papiru: Vyivlennia zakonimirnostei ta interpretatsiia rezultativ doslidzhennia. *Visnyk Natsionalnoi akademii kerivnykh kadrov kultury i mystetstv*, (4), 197–201.
6. Đurkovič, J. (2017). Changes in the chemical and physical properties of paper documents due to natural ageing. *BioResources*, 12(2), 2618–2634. <https://doi.org/10.15376/BIORES.12.2.2618-2634>
7. Talimonova, N. L., & Omelchenko, I. V. (2021). Doslidzhennia prychnyn starinnia

arkhivnykh dokumentiv ta sposobiv yikh stabilizatsii. Tekhnolohiia i tekhnika drukarstva, (3(73)), 19–30. [https://doi.org/10.20535/2077-7264.3\(73\).2021.244940](https://doi.org/10.20535/2077-7264.3(73).2021.244940)

8. Halaburda, A. (2015). Prychyny ruinovannia paperu periodychnykh vydan druhoi polovyny XIX – pochatku XX st. Visnyk Lvivskoho universytetu. Serii: knyhoznavstvo, biblioteko-znavstvo ta informatsiini tekhnolohii, (10), 70–77.

9. Kraševac, I., Kravos, A., Retko, K., Kralj Cigić, I., Strlič, M., & Mahgoub, H. (2025). Impact of accumulation of organic acids on the degradation of cellulose in historic paper. *Carbohydrate Polymers*, 352, 123163. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.123163>

10. Borysenko, M. (2021). Indicators of acidity and methods of its neutralization during preventive conservation and restoration of architectural graphics. *Notes on Art Criticism*, 39, 43–46. <https://doi.org/10.32461/2226-2180.39.2021.238679>

11. Krykhovets, O. V., & Repeta, V. B. (n.d.). Restavratsiini zakhody z pokrashchennia stanu zberezhenykh drukovanykh vydan. *Polihrafiia i vydavnycha sprava*, 87(1), 140–147.

12. Palamar, N. (2000). Novi materialy i tekhnolohii v restavratsii dokumentiv. *Studii z arkhivnoi spravy ta dokumentoznavstva*, 6, 70–71. http://nbuv.gov.ua/UJRN/sasd_2000_6_22

13. Alexopoulou, I., & Zervos, S. (2016). Paper conservation methods: An international survey. *Journal of Cultural Heritage*, 21, 922–930. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.04.001>

14. Zhang, X., Yan, Y., Yao, J., Jin, S., & Tang, Y. (2023). Chemistry directs the conservation of paper cultural relics. *Polymer Degradation and Stability*, 207, 110228. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110228>

15. Jiang, M., Yao, J., Guo, Q., Yan, Y., Tang, Y., & Yang, Y. (2025). Recent advances in paper conservation using nanocellulose and its composites. *Molecules*, 30(2), 417. <https://doi.org/10.3390/molecules30020417>

Rachman, Y. B., & Ratnasari, W. (2022). Academic libraries' sustainable preservation and conservation practices. *Preservation, Digital Technology & Culture*, 51(3), 121–129. <https://doi.org/10.1515/pdte-2022-002>

doi: 10.32403/0554-4866-2026-1-91-212-224

THE ROLE OF CHEMICAL PROCESSES IN PRESERVING THE PAPER BASIS OF DOCUMENTS

O. V. Krykhovets¹

1. Lviv Polytechnic National University, 12 S. Bandery str., Lviv, 79013, Ukraine, <https://orcid.org/0000-0002-2603-0991>, oleksandra.v.krykhovets@lpnu.ua

Paper cultural artefacts, which include ancient books, archival materials, paintings and historical documents, are vulnerable to damage and gradually deteriorate during long-term storage. This occurs as a result of the combined influence of various factors, the main ones being fluctuations in temperature and humidity, light radiation and the presence of atmospheric pollutants. The components of paper undergo destruction as a result of chemical processes such as acid hydrolysis, oxidation and alkaline degradation. The chemical transformations occurring in paper are complex in nature and interrelated. The aim of this study is to analyse the characteristics of the mechanisms of hydrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin in acidic and alkaline environments, and to establish the interrelationships between the main pathways of paper degradation. This will enable

a well-founded approach to the selection of effective protective materials, methods of restoration and conservation of books and documents. Paper contains the natural polymers cellulose, hemicellulose, lignin and various fillers, and is constantly exposed to both internal and external chemical factors that cause its gradual deterioration. One of the key factors in chemical instability is lignin: during oxidation, it forms compounds that cause the paper to yellow, and the products of its degradation contribute to an increase in the material's acidity. Hemicellulose is more vulnerable to degradation processes, as it has a branched structure and a lower molecular weight compared to cellulose. External factors causing both acid and alkaline hydrolysis must be controlled through preventive conservation measures. Restorative conservation of the paper substrate of documents involves chemical approaches, in particular the process of paper deacidification and antioxidant treatment. Analysis of interrelated chemical processes allows for a deeper understanding of the complex nature of paper degradation and can serve as a guide for the further development and refinement of paper conservation methods, ensuring more effective protection of cultural heritage in the long term.

Keywords: *paper, cellulose, hydrolysis, oxidation, degradation processes.*



This is an Open Access article distributed under the terms of the [Creative Commons CC-BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

© О. В. Криховець

Стаття надійшла до редакції: 06.04.2026.

Received: 06.04.2026.

Прийнято до друку: 15.05.2026.

Accepted: 15.05.2026.

Опубліковано: 30.05.2026.

Published: 30.05.2026.