

1_Výzkum a vývoj preventivních opatření vedoucích k ochraně knihovních fondů (zlepšení klimatických podmínek a forem uložení fondů a jejich monitorování)

C_Ukládání knih a dokumentů do obalů ze speciálních folií bez přístupu vzduchu

Ukládání knih a dokumentů do obalů ze speciálních folií bez přístupu vzduchu.....	32
Úvod.....	33
Technologie vakuového balení	34
Experimentální část.....	36
Použitý materiál.....	36
Umělé stárnutí.....	39
Metody vyhodnocení experimentů	40
Výsledky a diskuze	42
Změny hmotnosti balíčků	42
Změny barevnosti papírů.....	45
Mechanické vlastnosti – tržné zatížení a tažnost	48
Hodnota pH studeného výluhu papírů	49
Propustnost folií pro kyslík a vyhodnocení IČ spekter	50
Analýza degradačních produktů vzniklých v balíčcích	52
Možnosti odstranění zbytkového kyslíku	52
Závěr	53
Seznam použitých zdrojů.....	54

Ukládání knih a dokumentů do obalů ze speciálních folií bez přístupu vzduchu

Ing. Petra Vávrová, PhD.; Ing. Martina Ohlídálová, PhD.

Úvod

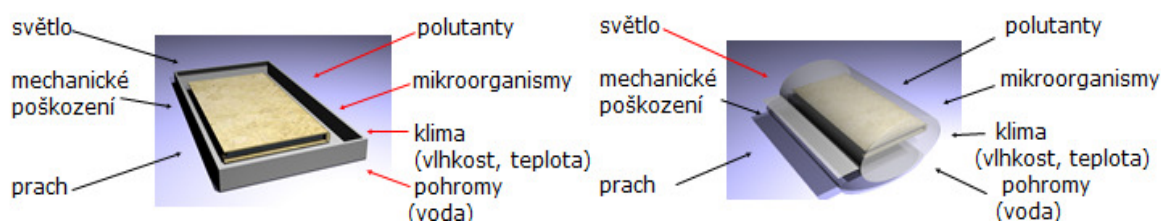
Cílem části výzkumného úkolu „*Výzkum a vývoj nových postupů v ochraně a konzervaci vzácných písemných památek*“ s názvem „*Ukládání knih a dokumentů do obalů ze speciálních folií bez přístupu vzduchu*“ bylo studovat problematiku vakuového balení archiválií a zjistit, zda toto vakuové balení je vhodné použít pro knihovní a archivní fondy jako ochranný prostředek z hlediska působení degračních faktorů pro dlouhodobé uložení.

Předměty knihovních sbírek jsou tvořeny z široké škály materiálů, kterým dominují hlavně papír, pergamen, useň, dřevo a další. Jedná se obecně o organické materiály, které velice snadno podléhají degradaci, pokud nejsou dodržovány optimální podmínky jejich uložení. Mezi vzácné knihovní sbírky řadíme nejen nejstarší historické fondy iluminovaných rukopisů zhotovených na papíře a pergamenu, ale i unikátní rukopisný, tištěný či obrazový materiál z relativně nedávné doby. A právě tento druh novodobých materiálů z 19. a 20. století je velmi problematický z hlediska dlouhodobého uložení a nastavení vhodných klimatických parametrů při uložení. V současné době se novodobé fondy v Národní knihovně České republiky, především noviny a periodika, ukládají do nekyselých lepenkových krabic o vhodných rozměrech pro každý uložený objekt. Tento způsob uložení má řadu výhod i nevýhod (viz *Obrázek 1*), např. chrání knihy a další objekty před prachem, světlem a mechanickým poškozením, ale nechrání tyto předměty před vzdušnými polutanty, především kyslíkem ani před biologickým napadením, mikroorganismy a škůdci. Tento způsob uložení nezabraňuje degračním reakcím vyvolaným oxidačním mechanismem. Nelze zapomenout ani na preventivní ochranu před povodněmi nebo haváriemi vodovodního potrubí v místě uložení nebo jako preventivní opatření proti vzniku požáru. Vakuovým balením by se mohlo předejít rozsáhlému biologickému a oxidačnímu poškození těchto k oxidaci citlivých materiálů, čímž by se zredukovala potřeba následných náročných konzervačních zásahů. Problematickými otázkami ale zůstává ochrana před vzdušnými polutanty (řeší se dnes globálně v celé místnosti, kde jsou archiválie v krabicích uloženy) a ochrana před působením mikroorganismů. Tento způsob uložení také nijak nebrání plynulému oxidačnímu mechanismu degradace materiálů archiválií. V neposlední řadě nelze zapomenout ani na preventivní ochranu před povodněmi nebo haváriemi vodovodního potrubí v místě uložení.

Protože se ve světě uvažuje o využití této technologie jako alternativní možnosti dlouhodobého uložení málo využívaných problematických papírů vyrobených z dřevité hmoty, především novin a periodik, byl ověřen v této části výzkumného úkolu vliv vakuového balení na vlastnosti novinového papíru a periodik a na stabilitu papírové podložky. Dalším cílem bylo zjistit také stabilitu fólií na zabalení a simulovat procesy stárnutí tak, aby byla získána představa o chování materiálů při dlouhodobém uložení.

Technologie vakuového balení

Využití vakuového balení objektů do speciálních fólií nepropouštějící kyslík je aplikován především v potravinářském a elektrotechnickém průmyslu. V poslední době si ale tato technologie balení našla uplatnění také při konzervaci, např. při vysoušení dokumentů a knih zasažených povodněmi, a teoreticky ji lze využít také jako jednu z alternativních možností uložení archivních materiálů. Toto teoretické využití technologie vakuového balení archiválií je založeno na předpokladu, že eliminace kyslíku v podmínkách uložení je vhodnou cestou pro předcházení degradaci materiálů vyvolané oxidačními reakcemi a při srovnání technologií uložení archivních materiálů ve speciálních foliích nepropouštějících kyslík s uložení archiválií ve vhodných lepenkových krabicích lze nalézt u prvního systému několik výhod (viz *Obrázek 1*).



Obrázek 1 Srovnání systému uložení v lepenkových krabicích a v obalu nepropouštějící kyslík (červená: uložení chrání proti vnějším vlivům; černá: uložení nechrání proti vnějším vlivům).

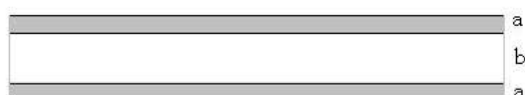
Na základě dobré zkušenosti s technologií vakuového balení z povodní v Praze v roce 2002 se autorky rozhodly prozkoumat možnosti a perspektivy vakuového balení jako jednoho ze způsobů bezpečného uložení knihovních fondů v rámci výzkumného záměru zabývajících se výzkumem a vývojem preventivních opatření vedoucích k ochraně knihovních fondů. Vakuové balení zamražených svazků po povodních se provádělo v zařízení Archipress vyráběném britskou firmou *Conservation by Design*, které věnoval české straně British Council v Praze. Postup vakuového sušení probíhá takto: svazek se obalí netkanou textilií a poté z obou stran obloží vrstvou savého papíru - nejlépe filtračního; jako vrchní vrstva je vhodný i novinový papír. Takto připravený svazek se vloží do polyethylenového sáčku a umístí do vakuového zařízení, kde je

vhodné svazek zatěžkat. Během vakuového sušení dochází k odsání vzduchu ze sáčku a sáček se následně zataví. Při odsávání dochází k migraci vody ze sušeného svazku do savých papírů. Sáček se rozstříhne, vymění savý materiál a celý proces se znovu opakuje tolikráté té doby, než se svazek usuší. Většinou je potřeba provést 10 cyklů. Doba sušení závisí na tloušťce svazku, většinou je pohybuje v rozmezí 10 – 14 dnů.

K účelům balení archivního materiálu do obalů je nutné použít vhodné fólie, které účinně zabrání průniku kyslíku dovnitř obalu k zabalené knize. K tomu se využívají speciální fólie, zvané *"high oxygen barrier film"*. Do těchto fólií se archivní materiál uzavře do prostředí vakua. Aby fólie mohla být použita pro uložení archiválií, musí splňovat řadu parametrů. Nejdůležitější z nich jsou:

- co nejnižší hodnota propustnosti pro kyslík, vlhkost a vzdušné polutanty,
- transparentnost,
- možnost tepelného svaření,
- zvýšená odolnost proti mechanickému poškození,
- co nejdelší životnost fólií,
- vysoká chemická stabilita (bez uvolňování změkčovadel, apod.), tzv.inertnost.

Z důvodu požadavku možnosti tepelného svařování jsou *"high oxygen barrier film"* nejčastěji vrstevnaté systémy (viz *Obrázek 2*). Fólii je tvořena vrstvou **b**, která splňuje požadavky nízké propustnosti pro kyslík, vlhkost, vzdušné polutanty. Tato vrstva je potom pokryta vrstvou polymeru **a**, který zabezpečí fólii možnost tepelného svařování.



Obrázek 2: vrstevnaté rozložení "high oxygen barrier film"

Parametry baliček, podle kterých byla balička vybírána:

- regulace teploty sváru,
- regulace doby působení zvýšené teploty (pokud je to nutné pro některé typy fólií),
- možnost několikanásobného sváru,
- rozměrové možnosti, např. pro balení velkoformátových novin,
- cenová relace baliček (včetně dopravy baličky do Národní knihovny ČR).

První a největší skupinou výhod tohoto systému uložení archivních materiálů je jejich dostatečná ochrana před vlhkostí a vzdušnými polutanty; zvýšená ochrana před mechanickým

poškozením, prachovými částicemi, škůdci, plísněmi, neopatrnému zacházení a poškození při transportu. Jedná se tedy přesně o ty degradační faktory, kterým uložení v lepenkových krabicích nedokáže zabránit nebo dostatečně předcházet.

Další významnou výhodou tohoto systému uložení archiválií je úspora skladovacího prostoru. Při vakuovém zabalení archiválie se ušetří oproti uložení v lepenkových krabicích o 40-50 % prostoru.

Poslední větší výhoda tohoto systému uložení vyplývá ze vzniku uzavřeného prostoru nepřístupného kyslíku. Kromě skutečnosti, že při vakuovém zabalení, je zpomaleno přirozené stárnutí materiálů archiválií (především tedy oxidačního mechanismu degradace), lze tento prostor využít k přidání dalšího vhodného materiálu pro ochranu materiálů. V úvahu přicházejí nejruznější lapače volných radikálů a absorbéry zbytkového kyslíku.

Prvotním problémem tohoto systému uložení archivního materiálu je komplikace vyplývající ze samotné technologie balení. Při jakékoliv potřebě práce s archivním materiálem, musí být obal archiválie porušen a potom opětovně zataven a re-evakuován. To samozřejmě zvyšuje požadavky na čas obsluhujícího personálu včetně finančních nákladů. Tento problém se týká zejména badatelské činnosti, ale také např. kontroly stavu archiválií.

Dalším problémem je dosud nedostatečně prozkoumané mikroklima uzavřených archiválií v obalech. Jeden z předpokladů také je, že zabalením kyselých archiválií hrozí urychlení kyselé hydrolýzy materiálů. Tato skutečnost ale nebyla dosud potvrzena.

Experimentální část

Studium se vzhledem k rozsahu práce omezuje na zkoumání čtyř druhů papírů a tří druhů folií, které se vyskytují běžně na trhu a vlivem umělého stárnutí na tyto materiály. U folií byly zjištěny jejich vlastnosti, jako je propustnost pro kyslík (permeabilita) a mechanické vlastnosti; u papírů hodnota byla vyhodnocena hodnota pH studeného výluhu, optické a mechanické vlastnosti. Sledována byla dále změna vlastností bloku zabaleného a nevakuovaného papíru do fólie (tzv. balíčku), změna vlastností každého papírů a folií. U balíčků byla sledována změna hmotnosti před a po umělém stárnutí.

Použitý materiál

Nejprve byl proveden průzkum mezinárodního i českého trhu s bariérovými fóliemi – viz následující přehled firem:

- *Barmag AG* (Germany) - Layer Combinations, Applications And Line Concepts For Blown Barrier Films,
- *Leybold AG* (Germany) - Food Pkg Films Utilising non-metallic, glass-like barriers,
- *Cobelplast S.A.* (Belgium) - High Barrier Coextruded Sheets,
- *BXL Plastics Limited* (U.K.) - New Developments in High Barrier Coextruded EVOH Packaging Films,
- *Sterling Europe* (Belgium) - Coextruded Barrier Film - A Comparison of Cast and Blown Systems,
- *BOC Coating Technology* (U.K.) - Plasma Deposited SiOx Clear Barrier Films - Properties +Appl.,
- *EVAL Europe – Kuraray Group* (Belgium) - New Generation EVAL® Grades a také: Results and Applications of New Orientable EVAL (EVOH) Barrier Resins,
- *Nippon Gohsei Europe GmbH* (Germany) - Development of EVOH for Barrier Film and Sheet Application,
- *Kureha Chemical Industry Co. Ltd.* (Japan) - Besela™ - Abuse Resistant, Transparent, Ultra High Gas Barrier Coated PET, PA, OPP Films for Lamination Applications,
- *Mitsubishi Chemical Corp.* (Japan) - Gas Barrier bi-axially oriented Polyamide Film, SUPERNYL,
- General Vacuum Equipment - QLF-A Convertible High Barrier Transparent Coating for Packaging Films,
- *Mitsubishi Polyester Film GmbH* (Germany) - New PET Film for Ultra High Barrier after Coating with Vacuum Deposited Layers,
- *Cryovac Europe* (Switzerland) - Recent Development in Thin Barrier Polyolefin films,
- *Kuraray Europe GmbH* (Germany) - EVOH Resins and Films Applications,
- *INVOS s.r.o.*, Svárov 83, 687 13 Brezolupy,
- *BRANOPAC CZ s.r.o.*, Vnorovy.

Z velkého množství fólií volně dostupných na trhu byly ke studiu testování vlivu vakuového balení na papír vybrány tři fólie. Vlastnosti, popis testovaných fólií s označením používaným v této práci a experimentálně zjištěné hodnoty propustností pro kyslík při teplotě 50 °C těchto fólií (Ústav makromolekulární chemie AV ČR) shrnuje *Tabulka 1*.

Tabulka 1 Charakterizace a základní vlastnosti testovaných folií

Označení folie	Název	Počet vrstev	Chemické složení vrstev folií	Tloušťka [μm]	Propustnost pro O_2 při $t = 50\text{ }^\circ\text{C}$ [$\text{ml} \cdot (\text{den} \cdot \text{m}^2)^{-1}$]
A	Branopac III	3	hliník (Al) - nepropustný pro plyny (kyslík, vodní pára, vzdušné polutanty) polyethyltereftalát (PET) bariérový polymer pro kyslík polyetylen (PE) - vrstva chránící před vlhkostí umožňuje svařování folií	110	< 0,0037
P	NK EVOH	2	polyetylenvinylalkohol (EVOH, EVAL) - kopolymer etylenu a vinylalkoholu dobré bariérové vlastnosti vůči kyslíku polyetylen (PE) - vrstva chránící před vlhkostí umožňuje svařování folií	146	2,31
E	LDPE	1	polyetylen (PE) s nízkou hustotou - současně bariérový polymer pro kyslík vrstva chránící před vlhkostí umožňuje svařování folií	94	55,00

Zkoušky vakuového balení byly aplikovány na čtyři druhy papíru – tři druhy knihovních materiálů z fondů Národní knihovny ČR a čtvrtý druh materiálu je dřevitý papír. Jednalo se o novinový papír „Ukrajinské pracovní listy“ z r. 1934 (označení N) a kyselý novodobý papír „Sebrané spisy Mistra Jana Husa – svazek VI.“ z r. 1903 (označení H). Třetím materiálem byl křídový papír časopisu „Počítač“ z r. 2002 - 2003 (označení K). Posledním testovaným materiálem byl ruční papír, tzv. chemo-termomechanická buničina (výrobce *Norske Skog*) vyrobená z listnatého dřeva s vysokým obsahem ligninu (označení C). Tento testovací materiál byl zvolen z hlediska podobnosti s materiálem, který by se mohl v budoucnu touto metodou balit. Vlastnosti a označení testovaných papírů shrnuje *Tabulka 2*.

Tabulka 2 Základní charakteristiky testovaných papírů

Označení vzorků papíru	Plošná hmotnost (gramáž) [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$]	Tloušťka papíru [mm]
H	86,43	0,05
N	56,00	0,03
K	75,07	0,06
C	80,00	0,17

Testované papíry byly nejprve 2 dny klimatizovány za teploty $20\text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti prostředí $42 \pm 3\%$ a v této atmosféře také baleny. Vakuové zabalení testovaných materiálů do vybraných

F_PŘÍLOHA_1C_Ukládání knih a dokumentů do obalů ze speciálních fólií bez přístupu vzduchu
Ing. Petra Vávrová, PhD.; Ing. Martina Ohlidalová, PhD.

speciálních fólií bylo prováděno na vakuové baličce MVS 65 (Minipack-torre SpA., Itálie) – viz *Obrázek 3*. Doba svařování testovaných fólií se pohybovala mezi 2-4 s podle typu svařované fólie a ukázkou vakuových balíčků zobrazuje *Obrázek 4*.



Obrázek 3 Vakuová balička - Balicí zařízení – typ MVS65 (Minipack-torre SpA., Itálie)



Obrázek 4 Ukázka zabalených balíčků

Umělé stárnutí

Vzorky papírů (zabalené i nezabalené) byly vystaveny dvou typům umělého stárnutí, tj. stárnutí suchým a vlhkým teplem. Toto umělé stárnutí bylo prováděno v klimatizační komoře Binder označení HCC019.C.F1 (výrobce Binder GmbH, Německo) a sušárně Venticell 222 s regulovatelnou teplotou (výrobce BMT a.s., ČR). Vzorky papírů a vakuově zabalených balíčků byly zavěšeny

do obou komor a stárnuty po dobu 30 dní - viz *Obrázek 5*. Vzorky byly průběžně kontrolovány a po ukončení stárnutí 2 dny klimatizovány za podmínek balení (tj. teplotě 20 °C a relativní vlhkosti prostředí $42 \pm 3 \%$). Po této aklimatizaci byly u všech vzorků proměřeny sledované vlastnosti.



Obrázek 5 Ukázka umělého stárnutí zabalených a nezabalených papírů

Při volbě vhodných podmínek umělého stárnutí suchým teplem (označení SS) musela být zohledněna chemická stabilita testovaných fólií. Z tohoto důvodu nebylo možné pro tento typ umělého stárnutí využít standardních podmínek umělého stárnutí pro papír. Nakonec byla zvolena delší doba expozice při nižší teplotě tj. teplota $70 \pm 2 \text{ °C}$ a relativní vlhkost $0 + 5 \%$, doba stárnutí byla 30, 60, 90 a 120 dnů.

Podmínky stárnutí vlhkým teplem (označení VS) byly zvoleny standardně dle normy ISO 5630/3-1981. Jedná se o stárnutí při teplotě $80 \pm 3 \text{ °C}$ a relativní vlhkosti vzduchu $65 \pm 5 \%$. Na fotografiích je zobrazeno uspořádání vzorku při umělém stárnutí v klimatizační komoře.

Metody vyhodnocení experimentů

K vyhodnocení a posouzení vlivu vakuového balení na vlastnosti papírů byly vyhodnoceny změny hmotnosti testovaných vzorků po umělém stárnutí. Dále byly sledovány změny barevnosti papíru změny hodnot pH studeného výluhu a změny mechanických vlastností. Pro objasnění degračních mechanismů byly analyzovány degrační produkty v balíčcích.

Barevné změny testovaných papírů byly sledovány pomocí absolutních hodnot souřadnic systému CIELAB spektrofotometrem CM 508d (*Minolta*). U všech vzorků byly ze získaných hodnot vypočteny celkové barevné difference ΔE^* . Byla vždy měřena tři místa po třech měřeních u každého vzorku.

Hodnoty pH studených vodných výluhů papírů byly měřeny podle ISO 658. Výsledná hodnota pH studeného vodného výluhu pro každý vzorek byla vypočtena ze tří hodnot, které byly získány

třemi paralelními měřeními. Hodnoty pH byly stanoveny na přístroji pH metr 526/538 (WTW) za použití výluhové kombinované elektrody pH-Electrode Dentic 41 (WTW).

Změny mechanických vlastností (tj. tržného zatížení a tažnosti) vzorků papírů byly měřeny v klimatizované místnosti Národního archivu v Praze podle normy ISO 187, která stanovuje klimatické podmínky prostředí (relativní vlhkost vzduchu $RH = 50 \pm 2$ %, teplota $T = 23 \pm 1$ °C). Vzorky byly v této místnosti klimatizovány minimálně po dobu 24 hodin před měřením. Velikost zkušebních vzorků byla 15×150 mm. Pro každé stanovení bylo použito 10 zkušebních proužků a byl vypočten aritmetický průměr z naměřených hodnot

Tržné zatížení F_{\max} [$\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$] bylo měřeno na přístroji Alwetron TH₁ (AB Lorentzen&Wettre) podle ČSN EN ISO 1924-2. Rychlost posunu klem pro uchycení vzorku byla nastavena na $4 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, vzdálenost klem byla $100 \pm 0,1$ mm. Tažnost δ [%] byla měřena na přístroji Alwetron TH₁ (AB Lorentzen&Wettre) na vzorcích o velikosti 15×150 mm. Rychlost posunu klem pro uchycení vzorku byla $4 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

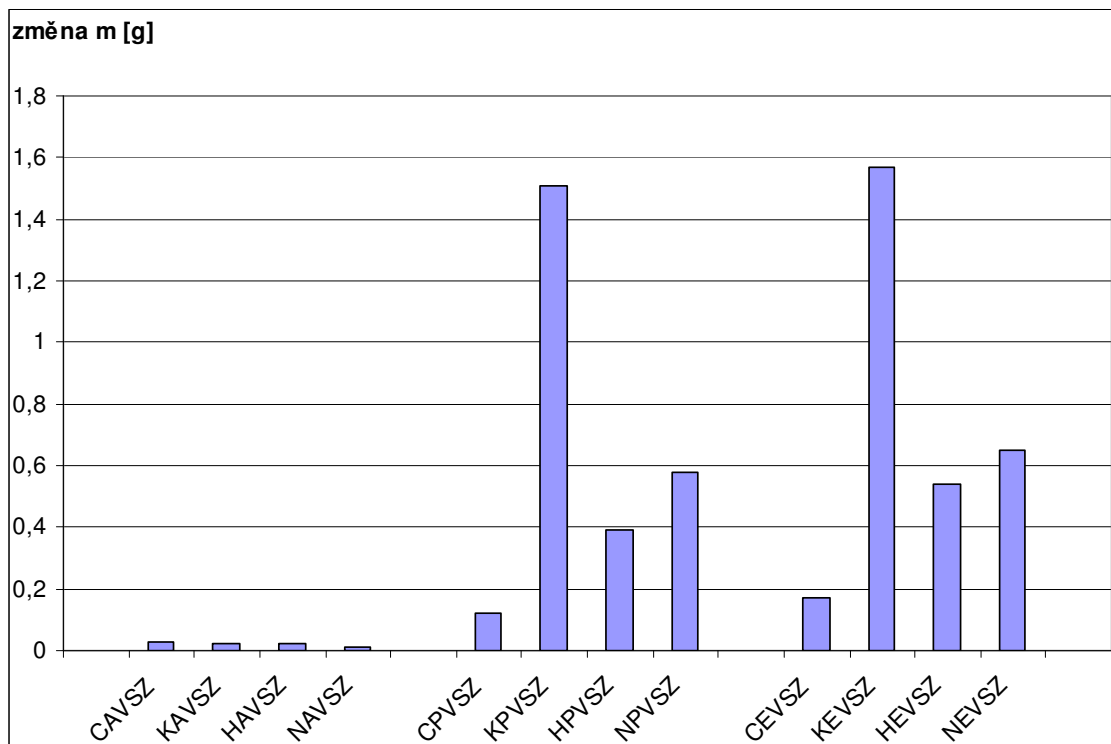
Identifikace těkavých degradačních produktů papírů i folií v balíčcích byla provedena analýzou vzorků atmosféry získaných z balíčků a tyto vzorky byly analyzovány hmotnostním spektrometrem Autospec Ultima (Micromass) s GS HP 6890 plynovým chromatografem v Centrálních laboratořích na VŠCHT Praha.

Při hodnocení propustnosti folií pro kyslík byla změřena teplotní závislost permeability kyslíku folií, které se lišily svým chemickým složením i strukturou. Transportní vlastnosti folií byly měřeny na laboratorní vysokovakuové permeační aparatuře se statickou permeační celou v Ústavu makromolekulární chemie AV ČR. Studovaná fólie oddělovala nástřikový a produktový prostor aparatury. Po dosažení vysokého vakua v celé aparatuře byl do nástřikové části přiveden měřený plyn pod konstantním tlakem p_i , který byl vyšší než atmosférický. Permeabilita plynu byla zjišťována z nárůstu tlaku Δp_p plynu prošlého folií do kalibrovaného objemu V_p v produktové části aparatury za časový interval Δt . Permeabilita plynu byla vypočítána podle následujícího vzorce:

$$P = \frac{\Delta p_p}{\Delta t} \cdot \frac{V_p l}{S p_i} \cdot \frac{1}{RT},$$

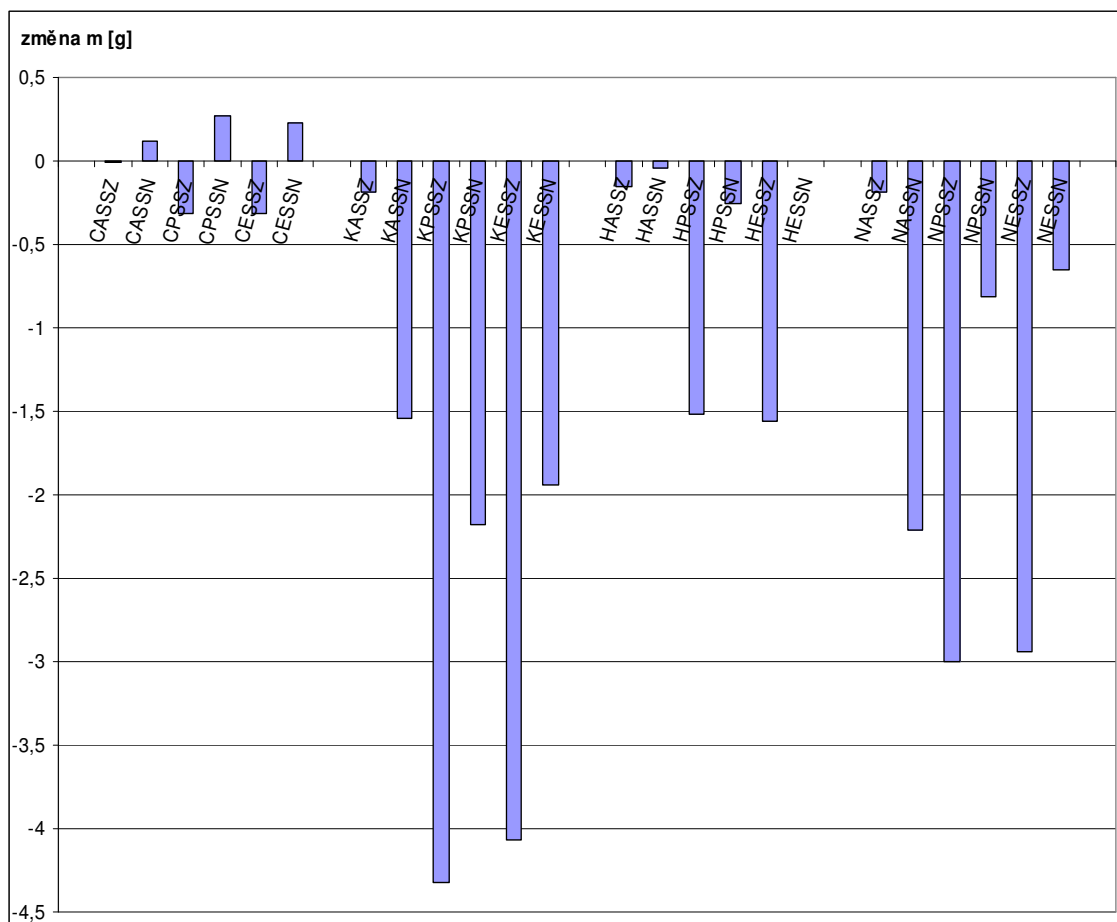
kde l je tloušťka fólie, S je plocha fólie, T je teplota a R plynová konstanta.

Měření byla prováděna při teplotách 30, 40 a 50 °C pro každou fólii. Transportní vlastnosti folií byly studovány pro kyslík. Čistota plynu byla 99,95 %. Změny chemického složení folií byly studovány pomocí infračerveného spektrometru v Ústavu makromolekulární chemie AV ČR.

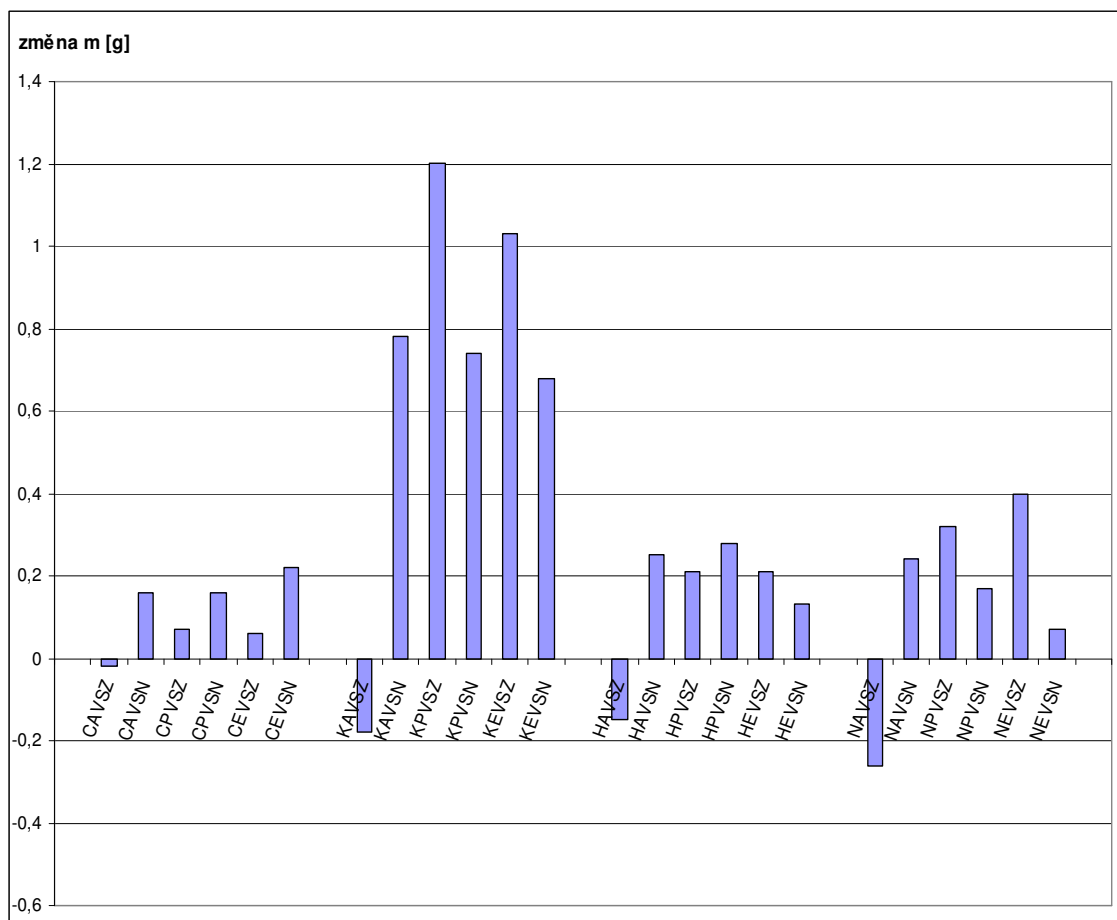


Graf 2 Závislost změn hmotnosti zavakuovaných papírů po umělém stárnutí vlhkým teplem (C - chemotermomechanická buničina, K – křídový papír, N – novinový papír, H - kyselý novodobý papír, A – hliníková fólie (Branopac III), P - polyvinylalkoholová fólie (NK EVOH), E – polyethylenová fólie (LDPE), VS – umělé stárnutí vlhkým teplem, Z – zabalené papíry)

Výsledky změn hmotností vakuově zabalených a nezabalených papírů je možné vidět v *Grafu 3* a *4*. Bylo zde možné vysledovat, že přesto že nedošlo u vzorků papírů vakuově zabalených do hliníkové fólie A ke změně hmotnosti, došlo u něj ale k mírnému poklesu hmotnosti vlastního papíru. Tento pokles hmotnosti nesouvisí s průběhem stárnutí, ale se ztrátou vlhkosti v průběhu vakuového balení. U vzorků vakuově zabalených do polyvinylalkoholové fólie P a polyethylenové fólie E byly opět změny hmotností papírů srovnatelné. Zajímavé bylo zjištění, že změny hmotností testovaných papírů byly ve většině případů větší u vakuově zabalených vzorků (u polyvinylalkoholové fólie P a polyethylenové fólie E) na rozdíl od vzorků pouze volně stárnutých.



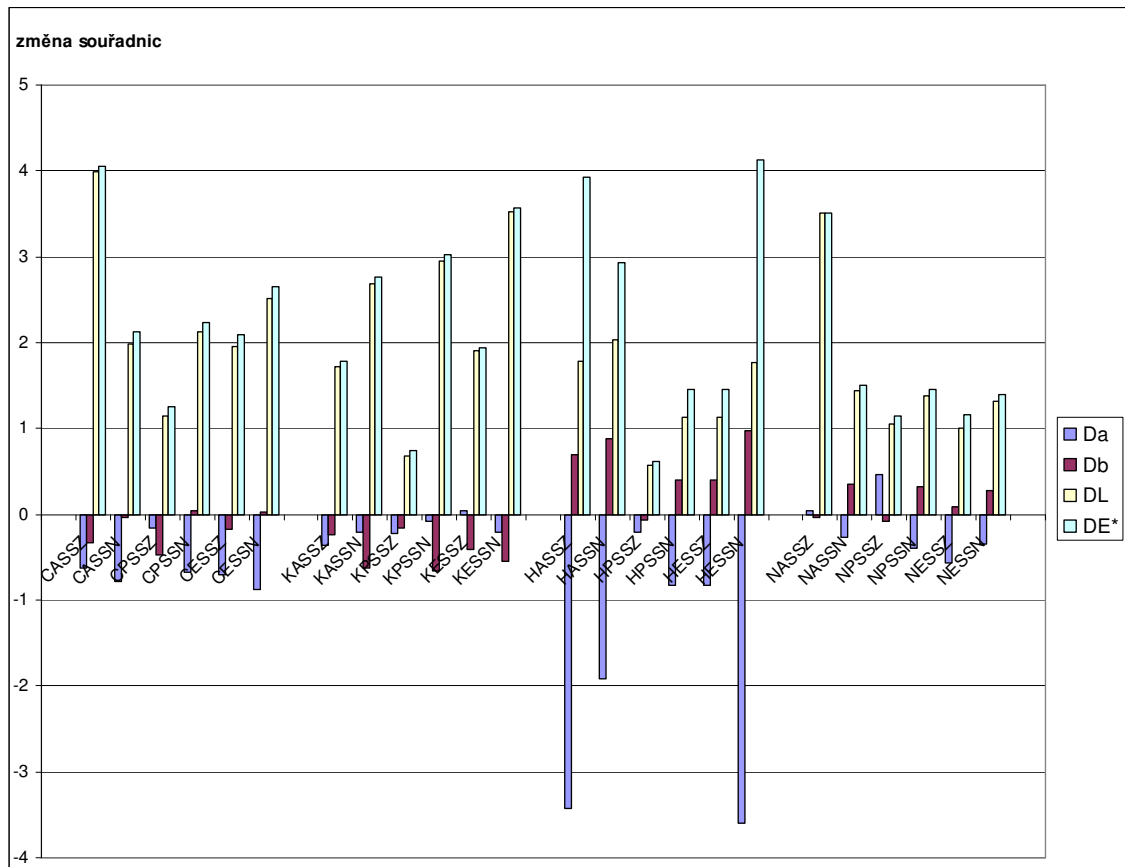
Graf 3 Závislost změn hmotnosti papírů po umělém stárnutí suchým teplem (C - chemo-termomechanická buničina, K – křídový papír, N – novinový papír, H - kyselý novodobý papír, A – hliníková folie (Branopac III), P - polyvinylalkoholová fólie (NK EVOH), E – polyethylenová folie (LDPE), SS – umělé stárnutí suchým teplem, Z – zabalené papíry, N – nezabalené papíry)



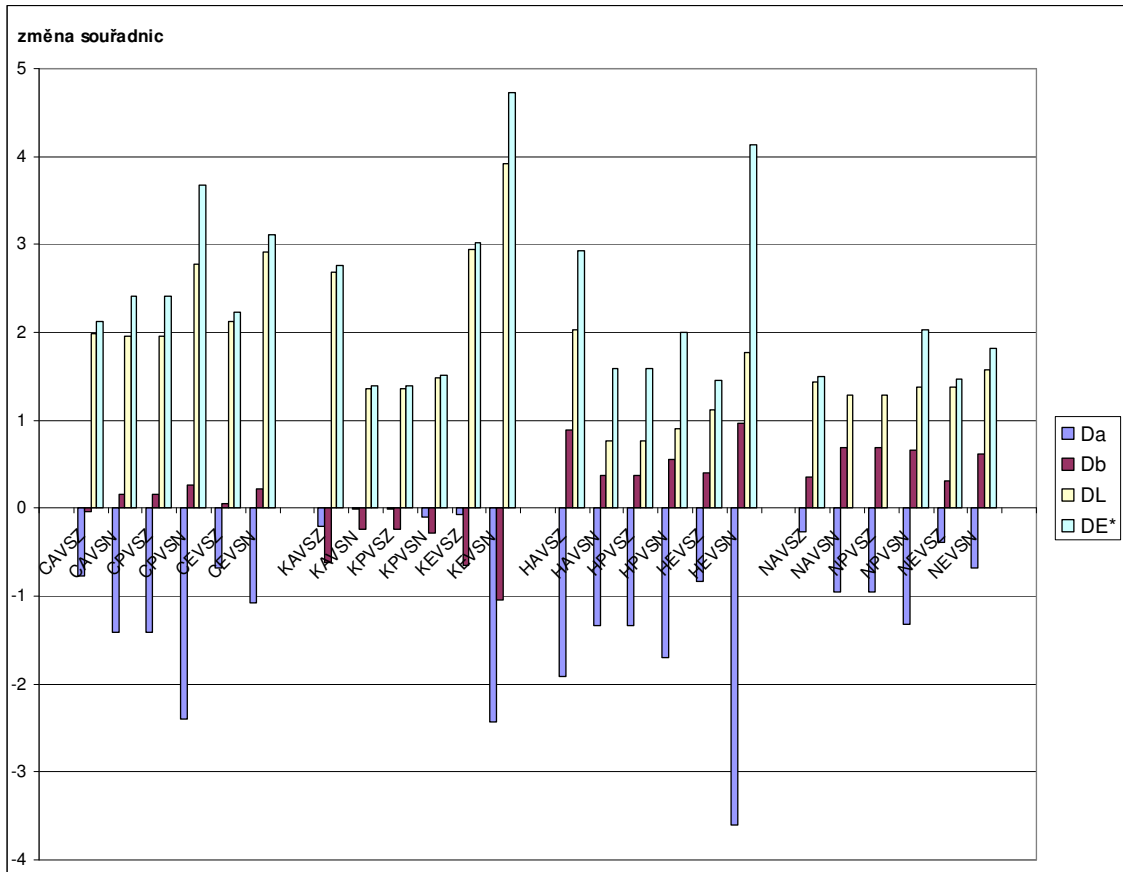
Graf 4 Závinnost změn hmotnosti papírů po umělem stárnutí vlhkým teplem (C - chemo-termomechanická buničina, K – křídový papír, N – novinový papír, H - kyselý novodobý papír, A – hliníková folie (Branopac III), P - polyvinylalkoholová fólie (NK EVOH), E – polyethylenová folie (LDPE), VS – umělé stárnutí vlhkým teplem, Z – zabalené papíry, N – nezabalené papíry)

Změny barevnosti papírů

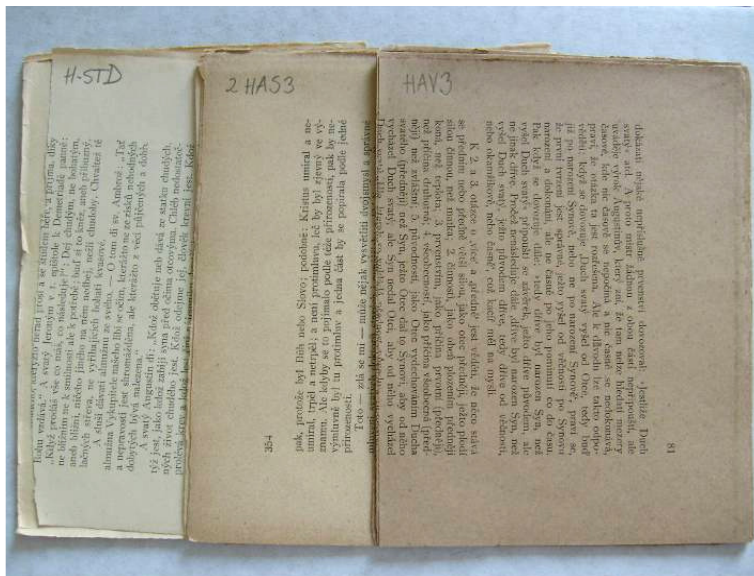
Výsledky změn barevnosti papírů ukazují Grafy 5 a 6. Obecně lze konstatovat, že větší barevná změna ΔE^* papírů nastala vždy u vzorků uměle stárnutých nezabalených než u vzorků vakuově zabalených a uměle stárnutých. Výjimkou je pouze série papírů vakuově zabalených do hliníkové fólie A (Branopac III) a uměle stárnutých, která vykazuje ve všech případech větší barevné změny u vzorků vakuově zabalených a uměle stárnutých než u nezabalených vzorků uměle stárnutých. Změny barvy byly patrné i při vizuálním pozorování uměle stárnutých vzorků (viz Obrázek 6).



Graf 5 Změny barevnosti papírů po umělém stárnutí suchým teplem (C - chemo-termomechanická buničina, K – křídový papír, N – novinový papír, H - kyselý novodobý papír, A – hliníková folie (Branopac III), P - polyvinylalkoholová fólie (NK EVOH), E – polyethylenová folie (LDPE), SS – umělé stárnutí suchým teplem, Z – zabalené papíry, N – nezabalené papíry)



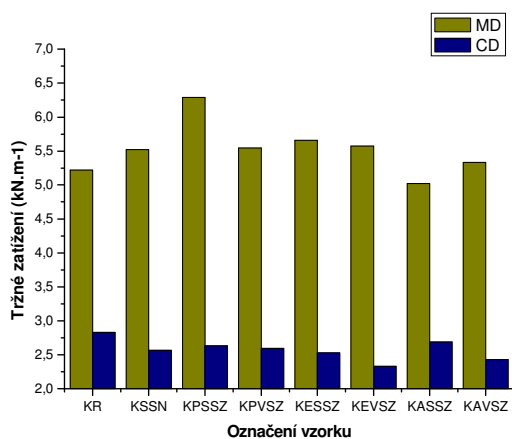
Graf 6 Změny barevnosti papírů po umělem stárnutí vlhkým teplem (C - chemo-termomechanická buničina, K – křídový papír, N – novinový papír, H - kyselý novodobý papír, A – hliníková folie (Branopac III), P - polyvinylalkoholová fólie (NK EVOH), E – polyethylenová folie (LDPE), VS – umělé stárnutí vlhkým teplem, Z – zabalené papíry, N – nezabalené papíry)



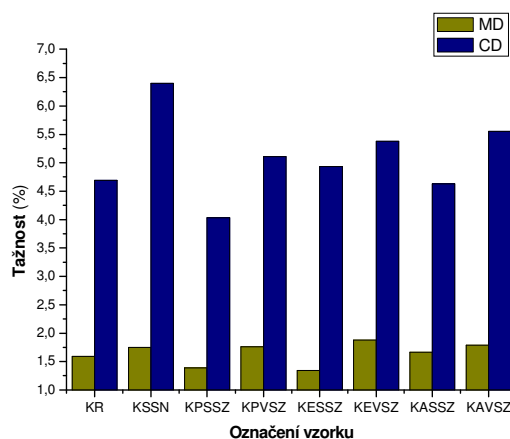
Obrázek 6 Ukázka barevných změn novodobého kyselého papíru H (vzorek nestárnutý a vzorky uměle stárnuté suchým a vlhkým teplem zabalené v hliníkové folii A - Branopac III)

Mechanické vlastnosti – tržné zatížení a tažnost

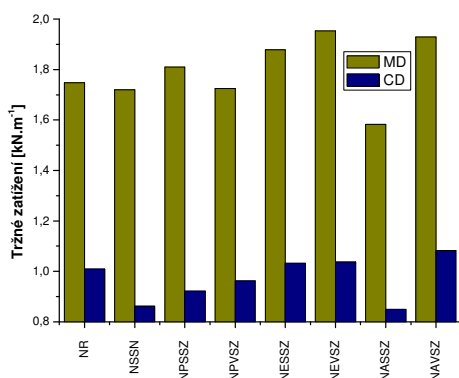
Pevnost papíru je dána pevností jednotlivých vláken. Pevnost vazeb mezi vlákny ale bývá nižší, což vede k rozdílným pevnostním vlastnostem papíru ve směru podélném a příčném. Hodnoty mechanických vlastností jednotlivých papírů nelze mezi sebou porovnávat, protože každý má jinou plošnou hmotnost, tloušťku a počáteční mechanické vlastnosti. Lze srovnávat jen vlivy umělého stárnutí a vakuového balení u jednotlivých druhů papírů mezi sebou.



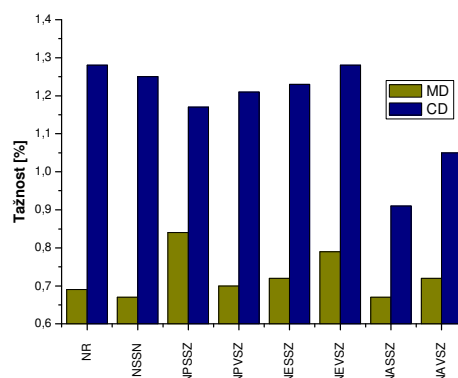
Graf 7 Tržné zatížení křídového papíru K



Graf 8 Tažnost papíru křídového papíru K



Graf 9 Tržné zatížení novinového papíru N

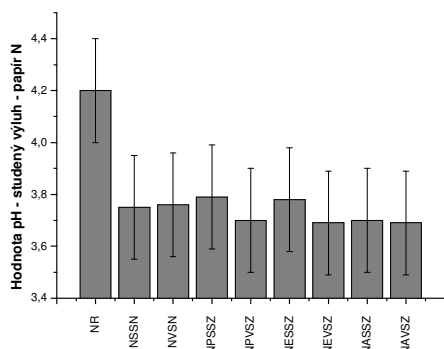


Graf 10 Tažnost papíru novinového papíru N

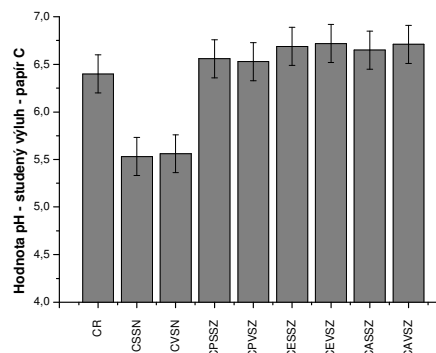
Poznámka: Vysvětlivky označení v grafech 7-10: MD – machine direction, CD – cross direction, K – křídový papír, N – novinový papír, R- standardní vzorek, A – hliníková folie (Branopac III), P - polyvinylalkoholová folie (NK EVOH), E – polyethylenová folie (LDPE), SS – umělé stárnutí suchým teplem, VS – vlhké stárnutí suchým teplem, Z – zabalené papíry, N – nezabalené papíry

Ukázku naměřených změn mechanických vlastností papíru K prezentuje Graf 7 a 8 a papíru N prezentuje Graf 9 a 10. V podélném směru orientace vláken při výrobě je vždy tržné zatížení větší než ve směru příčném (Graf 7 a 9). Naopak tažnost v podélném směru orientace vláken při výrobě je menší než ve směru příčném (Graf 8 a 10). Oba vzorky vykazovaly hodnoty tržného zatížení

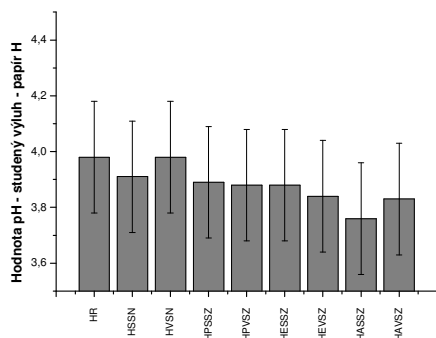
i po umělém stárnutí bez výrazných poklesů nebo změn. To znamená, že si papír s velkou pravděpodobností uchová dobrou pevnost v tahu po řadu let. Vliv umělého stárnutí a vakuového balení se výrazně neprojevil na změnách mechanických vlastností, případné rozdíly mohly být způsobeny chybou měření.



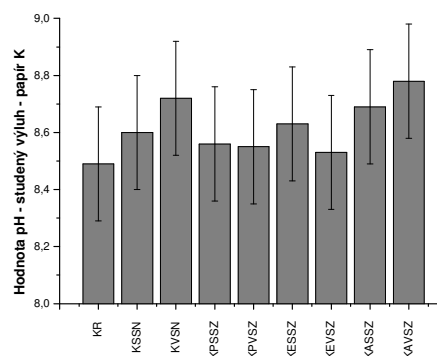
Graf 11 Hodnoty pH studeného výluhu pro papír označený N



Graf 12 Hodnoty pH studeného výluhu pro papír označený C



Graf 13 Hodnoty pH studeného výluhu pro papír označený H



Graf 14 Hodnoty pH studeného výluhu pro papír označený K

Poznámka: Vysvětlivky označení v grafech 7-10: N – novinový papír, C – chemo-termomechanická buničina, K – křídový papír, H – kyselý novodobý papír, R – standardní vzorek, A – hliníková folie (Branopac III), P – polyvinylalkoholová fólie (NK EVOH), E – polyethylenová folie (LDPE), SS – umělé stárnutí suchým teplem, VS – vlhké stárnutí suchým teplem, Z – zabalené papíry, N – nezabalené papíry

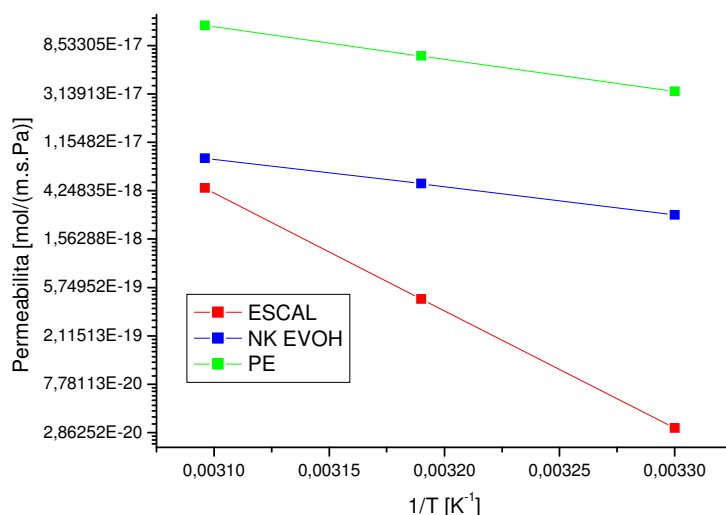
Hodnota pH studeného výluhu papírů

Z Grafů 11-14 je patrné, že za dobu umělého stárnutí nedošlo k výrazným změnám v hodnotě pH sledovaných papírů. Pouze u novinového papíru označeného N došlo vlivem všech typů umělého stárnutí v kombinaci s vakuovým balením k poklesu hodnoty pH studeného výluhu přibližně o 0,5 jednotky pH. Tento papír byl ale ve velmi špatném stavu (nízká hodnota počátečního pH, papír nebyl klížený) už na počátku experimentů (Graf 11). U ručně vyrobeného papíru označeného C došlo k poklesu hodnoty pH studeného výluhu pouze při umělém stárnutí (teplem i vlhkým teplem), ale vlivem vakuového zabalení byl papír ochráněn a k poklesu jeho

hodnoty pH tak nedošlo (Graf 12). Rozdíl mezi jednotlivými fóliemi a jejich ochrannými vlastnostmi není patrný. Papír označený K v sobě obsahoval alkalickou rezervu (patrně ve formě CaCO_3), což pozitivně ovlivnilo jeho životnost a umělé stárnutí na něj nemělo žádný vliv.

Propustnost folií pro kyslík a vyhodnocení IČ spekter

Vybrané naměřené a vypočítané hodnoty transportních vlastností studovaných folií pro kyslík v závislosti na teplotě jsou uvedeny v Tabulce 1 a Graf 15.



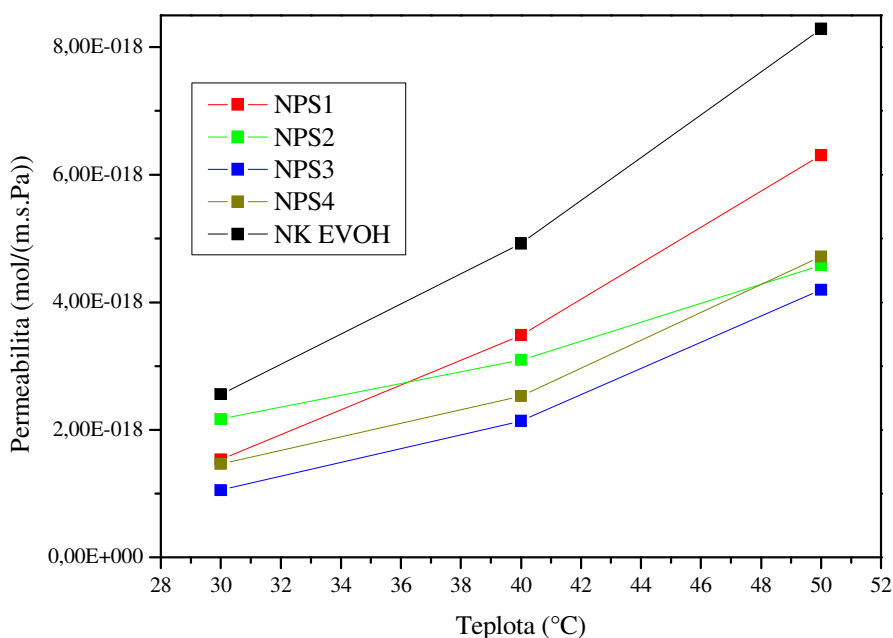
Graf 15 Závislost permeability kyslíku na teplotě pro hliníkovou folii A (Branopac III = ESCAL), polyvinylalkoholovou folii P (NK EVOH) a polyethylenovou folii E (PE).

Fólie A byla pro plyny prakticky nepropustná a lze konstatovat, že její permeabilita pro kyslík při teplotě 50 °C byla nižší než $1.10^{-20} \text{ mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$ a tedy propustnost byla menší než $0,0037 \text{ ml} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{den})^{-1}$. Dále je nutné upozornit, že u polyvinylalkoholové fólie P (NK EVOH) docházelo při vyšších teplotách k uvolňování hydroxylových skupin, což bylo dokázáno měřením diferenciálních infračervených spekter fólie tepelně zatížené při 50 °C po dobu 24 hodin a fólie tepelně nezatížené. Tyto uvolněné hydroxylové skupiny mohly chemicky ovlivňovat materiál chráněný touto fólií. Nejvyšší hodnoty permeability pro kyslík byly naměřeny u polyethylenové fólie E (LDPE). U folií obsahujících polyetylen bylo dokázáno měřením diferenciálních IČ spekter, že dochází při dlouhodobém zatížení při vyšších teplotách k částečné krystalizaci polyetylenu a tedy k mírné změně jeho transportních vlastností. Polyetylen je při běžných pokojových podmínkách nad svou teplotou T_g a tedy v tzv. kaučukovitěm stavu – hodnoty T_g a T_m polymerů používaných na bariérové fólie viz Tabulka 3. Ostatní polymery jsou při těchto podmínkách pod hodnotou T_g , tedy v tzv. skelném stavu.

Tabulka 3 Teplota skelného přechodu a teplota tání jednotlivých polymerů

Polymer	T_g [°C]	T_m [°C]	Poznámka
Polyetylén (PE)	-36	108 - 120	Záleží na typu PE
Polypropylén (PP)	-3	187	
Polyvinylalkohol (PVA)	85	265	
Polyetyléntereftalát (PET)	69	280	
Polyetylénavinylalkohol (EVOH, EVAL)	27% PE	72	Záleží na obsahu polyethylenu
	48% PE	48	

Z trendů křivek permeabilit a propustností vyplývá, že při umělém stárnutí polymerních fólií došlo k poklesu propustnosti pro kyslík (viz Graf 16). Tento jev lze vysvětlit krystalizací a síťováním polymeru vlivem radikálů. Tím dochází ke snížení pohyblivosti řetězců a volného objemu mezi řetězci. Při delší době stárnutí může vlivem krystalizace, síťování a degradačních reakcí dojít ke zkřehnutí materiálů a potom k následnému zvýšení propustnosti. Tomu nasvědčuje i vývoj hodnot permeabilit a propustností, které procházejí minimem při stárnutí po dobu 2 až 3 měsíců. Po čtyřech měsících stárnutí fólie byl již zaznamenán nárůst hodnot propustností pro všechny měřené teploty.



Graf 16: Teplotní závislost permeability pro kyslík polyvinylalkoholové fólie (NK EVOH) a fólií NPS1 až NPS4, (N – novinový papír, P - polyvinylalkoholová fólie (NK EVOH), S – umělé stárnutí suchým teplem, čísla znamenají dobu stárnutí v měsících)

Nejméně propustnou fólií pro kyslík byla zjištěna u folie A (Branopac III), kde bariérovou vrstvou je hliníková vrstva, díky které je folie neprůhledná. Z průhledných folií byla nejnižší propustnost pro kyslík naměřena u polyvinylalkoholové folie P (NK EVOH). Nejvyšší permeabilita kyslíku byla naměřena u polyethylenové folie E (LDPE), která zároveň při dlouhodobé teplotní zátěži měnila svou krystalinitu – folie žloutla. Bohužel ale degradační produkty zde byly přítomny ve velmi nízké koncentraci a nebylo možné je identifikovat.

Použití všech folií bylo omezeno teplotou skelného přechodu a teplotou měknutí jejich teplotně nejcitlivější složky.

Analýza degradačních produktů vzniklých v balíčcích

Experiment ukázal, že přes polyvinylalkoholovou fólii P (NK EVOH) migrovala vlhkost dovnitř k uloženým archiváliím. Tím dále probíhaly nechtěné oxidační a hydrolytické reakce. Hliníková folie A (Branopac III) se naopak ukázala zcela nepropustná pro kyslík i vlhkost, ale u papírů uložených v této fólii došlo k výrazné barevné změně. Po otevření těchto folií byl cítit charakteristický zápach.

Analýzou vzniklých plynných degradačních produktů v zavakuovaných balíčcích byla metodou GC-MS zjištěna přítomnost velkého množství chemických sloučenin, byť v nízkých koncentracích. Po obou typech umělého stárnutí byly v balíčcích identifikovány tyto těkavé rozkladné produkty degradace: vysoká koncentrace 2-furfuralu, dále voda, aceton, toluen, xyleny, 3,5-dihydroxytoluen (5-methylresorcinol), organické kyseliny (kyselina mravenčí, octová, propionová, izomáselná), ketony (2-hydroxy-2-propanon, 2,3-pentandion, 2-hexanon, 2-heptanon, di-terc-butyl-benzochinon), deriváty organických kyselin (metylacetát, metylkapronát, metylkaprinát, metylvalerát), aldehydy (hexanal, 5-metyl-2-furfural, izopropylbenzaldehyd). Dále byly identifikovány sloučeniny s uhlovodíkovým řetězcem (s počtem uhlíkových atomů n-C10, n-C11, n-C12, n-C16, n-C18, rozvětvený C14), které se zřejmě uvolnily z polymerních materiálů tvořících fólie. Všechny tyto degradační produkty papírů i folií se koncentrovaly uvnitř balíčků a vstupovaly do degradačních reakcí materiálů i bez přístupu kyslíku. Tzn. že uvnitř balíčku se vytvořilo mikroklima, kde nedocházelo k výměně degradačních produktů s okolím.

Možnosti odstranění zbytkového kyslíku

V posledních letech zejména v oblasti balení potravin dochází k intenzivnímu vývoji materiálů pohlcujících zbytkový kyslík v ochranné atmosféře balených produktů. Tyto materiály uzavřené v prodyšných pytlíčcích lze přidávat do obalů k baleným předmětům. Tím lze dlouhodobě zajistit

eliminaci kyslíku, který do obalu vnikne difúzí skrz materiál obalu. Forma aplikace pohlcovačů kyslíku v poslední době se stala natolik sofistikovanou, že jsou vkomponovány přímo do materiálu obalové fólie a jejich činnost se aktivuje až při zabalení. Také jsou aplikovány ve formě samolepicí etikety, která se aplikuje na vhodné místo dovnitř obalu. Anglická firma *Conservation by Design* nabízí fólie a způsoby balení do bezkyslíkového prostředí. Pod názvem AGELESS dodává pytlíčky s pohlcovačem kyslíku a korozivních plynů, v případě potřeby i vlhkosti, které se vkládají do obalu. Ty jsou schopny udržet obsah kyslíku v zataveném obalu pod hodnotou 0,01% (tj. 100 ppm) prakticky po neomezenou dobu (záleží na permeabilitě použité fólie). Tyto prostředky jsme ale díky získaných negativním výsledkům s vakuovým balením nakonec netestovali.

Závěr

Studie ověřila účinnost vybraných folií při vakuovém balení a jejich schopnost ochránit papír před degradačními reakcemi, především oxidačními. Zpráva souhrnně prezentuje dostupné informace o možnosti využití vakuového balení jako alternativní možnosti uložení archivních fondů a shrnuje získané výsledky výzkumu.

Pořadí od nejméně propustné fólie pro kyslík po nejvíce propustnou v rozmezí teplot 30 až 50 °C bylo následující: hliníková folie A (BRANOPAC III) < polyvinylakoholová fólie P (NK EVOH) < polyethylenová folie E (LDPE). Během experimentu se výrazně projevil rozdíl mezi testovanými fóliemi. Jedině hliníková fólie za dobu umělého stárnutí nepropustila kyslík ani vlhkost do vakuově zabaleného systému papírů. Ze studia vlivu vakuového balení na vlastnosti papíru v průběhu umělého stárnutí lze vyvodit, že za sledovaných podmínek nedošlo k významným rozdílům mezi vakuově baleným a volně uloženým systémem. Z výsledku pH studeného výluhu lze konstatovat, že např. kyselý, silně poškozený materiál není vhodné tímto způsobem ukládat. Přes polyvinylalkoholovou fólii P (NK EVOH) migruje vlhkost a kyslík dovnitř k uloženým papírovým materiálům, tedy dále probíhají nežádoucí oxidační a hydrolytické reakce. Obecně došlo k negativním změnám sledovaných vlastností papírových materiálů. Hmotnost balíčků z hliníkové fólie A (Branopac III) se neměnila, vlhkost ani kyslík nemigroval dovnitř, protože hliník má výborné bariérové vlastnosti pro prostup kyslíku. Nevýhodou hliníkových folií je zejména pozorovaná změna barvy zabalených papírů. Další nevýhodou balení materiálů do folií s kovovou vrstvou je, že při jakékoliv potřebě práce se zabaleným materiálem musí být obal porušen a potom opětovně zataven a re-evakuován. To samozřejmě zvyšuje požadavky na čas obsluhujícího personálu včetně finančních nákladů. Tento problém se týká zejména badatelské činnosti, ale také např. kontroly stavu archiválií. Použití všech folií je omezeno teplotou skelného přechodu a teplotou měknutí jejich teplotně nejcitlivější složky.

Z výsledků tohoto dílčího výzkumného úkolu vyplývá, že vakuové balení do speciálních polymerních fólií není vhodná metoda pro dlouhodobé uložení knih a novin s vysokým obsahem dřevoviny. V zabalených systémech se vytváří pravděpodobně mikroklima, a proto se ze zabalených materiálů uvolňují těkavé organické látky, které mohou vést k urychlení degradačních reakcí např. mechanismem hydrolýzy v kyselém prostředí. Historický materiál tak není ochráněn před poškozením a je třeba hledat další možnosti jak lépe zachránit naše kulturní dědictví na papíře.

Seznam použitých zdrojů

KOLEKTIV autorů. *Návrh grantu NK č. 0002322103*. Národní knihovna ČR, 27. 2. 2004.

Conservation by Design Limited. *Oxygen Free Storage & Display* [online]. 20.9.2005. Dostupný z WWW: <http://www.conservation-by-design.co.uk>.

NEUVIRT, Jiří. CHEMTECH. *Osobní sdělení*.

OHLÍDALOVÁ, Martina; VÁVROVÁ, Petra. Problems of archive documents storage into packing of special oxygen barrier foils. In *VII Conference of Art Conservation-Restoration - Studies and Practice, Toruń, 13 –15 October 2005*. Posterová prezentace.

OHLÍDALOVÁ, Martina; VÁVROVÁ, Petra. Vacuum packing system for storage of modern archival materials. In *Conference Saving the Past for the Future. Modern Technologies of Conservation of Library Collection, 29.-30.3. 2007, Varšava, Polsko*.

VÁVROVÁ, P.; JONÁŠOVÁ, Š.; OHLÍDALOVÁ, M. Vakuové balení novodobých papírů – možnost ochrany před degradačními vlivy? In *Konference konzervátorů-restaurátorů 2008, 9 -11. 10 2008, Příbram*. Posterová prezentace.

VÁVROVÁ, P.; JONÁŠOVÁ, Š.; OHLÍDALOVÁ, M. Vakuové balení novin jako možnost dlouhodobého uložení – ano či ne? In *Ochrana a využívání kulturněho dědictví, 28.-29. 10. 2008, Martin*. Posterová prezentace

JONÁŠOVÁ, Šárka. *Vliv vakuového balení na vlastnosti novinového papíru*. Bakalářská práce. Praha : VŠCHT, 2008.

BROŽOVÁ. *Zpráva o proměření teplotní závislosti permeabilit kyslíku u dodaných fólií*. 2007.

Oxygen Free Storage & Display. The Time Collection, January 2005.

<http://www.nkp.cz/povodne/suseni.htm>

Poděkování

Část této práce vznikla s podporou Výzkumného záměru NK ČR č. 0002322103. Část této práce byla řešena jako součást výzkumného záměru MSM 6046137302 „Příprava a výzkum funkčních materiálů a materiálových technologií s využitím mikro- a nanoskopických metod“.

F_PŘÍLOHA_1C_Ukládání knih a dokumentů do obalů ze speciálních folií bez přístupu vzduchu
Ing. Petra Vávrová, PhD.; Ing. Martina Ohlidalová, PhD.

Za stanovení propustností folií pro kyslík děkujeme paní Ing. Brožové z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR, za měření vybraných vlastností folií a papírů děkujeme Bc. Šárce Jonášové a za identifikaci těžkých degradačních produktů děkujeme panu Ing. Vídenovi z Centrálních laboratoří na VŠCHT Praha.