

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2017

Bc. David Durčík

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Katedra polygrafie a fotofyziky

Vliv neutralizace MMMK a hydrogenuhličitanů na stabilitu tiskařské černě  
Bc. David Durčák

Diplomová práce  
2017

University of Pardubice  
Faculty of chemical technology  
Department of graphic arts and photophysics

Effects of MMMC and bicarbonates neutralization on the stability of printing  
black ink

Bc. David Durčik

Diploma thesis

2017

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2016/2017

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. David Durčík**  
Osobní číslo: **C15603**  
Studijní program: **N3441 Polygrafie**  
Studijní obor: **Polygrafie**  
Název tématu: **Vliv neutralizace MMMK a hydrogenuhličitanů na stabilitu tiskařské černě**  
Zadávací katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Prostudujte literaturu zabývající se problematikou neutralizace tiskovin se zaměřením především na metody s využitím MMMK a hydrogenuhličitanů. Získané poznatky zpracujte v teoretické části práce.
2. Připravte vzorky tiskařské černě na ručním papíru. Část vzorků podrobte urychlenému stárnutí vlivem vlhkého tepla. Následně proveďte neutralizaci vzorků s využitím MMMK a hydrogenuhličitanů. Část neutralizovaných vzorků vystavte dalšímu urychlenému stárnutí vlivem vlhkého tepla.
3. Proveďte hodnocení změn povrchového pH a mechanické stability vrstvy tiskařské černě v důsledku urychleného stárnutí vlhkým teplem a použitých neutralizačních metod.
4. Získané výsledky diskutujte v závěrečné části práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Hana Holická, Ph.D.**

Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání diplomové práce:

**21. února 2017**

Termín odevzdání diplomové práce:

**12. května 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

**Prohlašuji:**

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 12. 5. 2017

Bc. David Durčík

**Poděkování:**

Děkuji Ing. Haně Holické, Ph.D. za odborné vedení diplomové práce, pomoc při provádění experimentů a vyhodnocování výsledků. Rád bych poděkoval své rodině za morální a finanční podporu během celého studia, a také pracovníkům Národního archivu v Praze, bez jejichž zapojení by práce nemohla vzniknout.

## **ANOTACE**

Cílem této diplomové práce je posoudit vliv neutralizačních činidel a urychleného stárnutí na stabilitu vrstvy tiskařské černě. Pro zhotovení vzorků byl použit ruční papír a tiskařská černě, která obsahovala jako pojidlo předpolymerovaný lněný olej a pigment lampové saze. Část vzorků se podrobila urychlenému stárnutí vlivem vlhkého tepla, následně byla provedena jejich neutralizace s využitím MMMK a hydrogenuhličitanů a část neutralizovaných vzorků byla podrobena dalšímu urychlenému stárnutí vlivem vlhkého tepla. V experimentální části byla pro vrstvu tiskařské černě měřena změna povrchového pH a testem odolnosti proti oděru mechanická stabilita.

### *Klíčová slova*

lněný olej, neutralizace, MMMK, hydrogenuhličitan, tiskařská černě, lampové saze

## **ANNOTATION**

The goal of this master thesis is to assess the effect of neutralization agents and accelerated aging on the printing black ink layer stability. Samples were manufactured from hand-made paper and printing black ink, which contained pre-cross-linked linseed oil as a binder and lampblack pigment. A portion of samples was aged by the effect of moist heat, followed by MMMC and bicarbonate neutralization. A portion of the neutralized samples was then subjected to moist heat aging again. In the experimental section changes to surface pH of black printing layer were measured and abrasion resistance test was used to evaluate mechanical stability of said layer.

### *Keywords*

linseed oil, neutralization, MMMC, bicarbonates, printing black ink, lampblack



# OBSAH

OBSAH.....	9
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK .....	11
SEZNAM ILUSTRACÍ .....	12
SEZNAM TABULEK .....	13
ÚVOD.....	14
1    TEORETICKÁ ČÁST .....	15
1.1    Tiskařská čern a její složení .....	15
1.2    Černé uhlíkaté pigmenty.....	15
1.3    Stabilita tiskařských barev.....	17
1.4    Rostlinné oleje a jejich složení .....	17
1.4.1    Rozdělení rostlinných olejů podle oxypolymerační schopnosti.....	18
1.4.2    Lněný olej.....	18
1.4.3    Mastné kyseliny rostlinných olejů .....	19
1.4.3.1    Nasycené mastné kyseliny.....	20
1.4.3.2    Nenasycené mastné kyseliny .....	20
1.4.4    Oxidační zasychání rostlinných olejů .....	22
1.4.5    Zahuštěné oleje.....	24
1.4.6    Stárnutí a degradace olejových filmů.....	25
1.5    Degradace papíru.....	26
1.5.1    Hydrolýza.....	27
1.5.2    Oxidace .....	28
1.5.3    Fotolýza a fotooxidace .....	28
1.6    Urychlené stárnutí tiskovin.....	28
1.6.1    Metody urychleného stárnutí.....	29
1.7    Neutralizace (odkyselování) papíru.....	30
1.7.1    Neutralizační činidla .....	30

1.7.2	Metody neutralizace .....	30
1.7.2.1	Vodné procesy neutralizace.....	32
1.7.2.2	Bezvodé procesy neutralizace .....	34
1.7.2.3	Procesy neutralizace v plynné fázi .....	38
1.7.2.4	Neutralizace pomocí prokládání listy papíru.....	38
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	39
2.1	Experimentální materiál .....	39
2.1.1	Tiskový papír .....	39
2.1.2	Tiskařská čern .....	39
2.2	Použité experimentální přístroje.....	39
2.2.1	Nátiskový stroj IGT C1 .....	40
2.2.2	Klimatizační komora Sanyo Gallenkamp PLC .....	40
2.2.3	Oděrový přístroj Digital Ink Rub Tester .....	40
2.2.4	Spektrofotometr X-Rite GretagMachbeth SpectroEye .....	40
2.2.5	pH metr handylab pH11 .....	41
2.3	Experimentální postup.....	41
2.3.1	Příprava tiskařské černě .....	41
2.3.2	Tisk vzorků.....	41
2.3.3	Stárnutí vzorků .....	42
2.3.4	Ošetřování vzorků .....	42
3	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	45
3.1	Hodnocení mechanické stability vrstvy tiskařské černě.....	45
3.1.1	Vliv urychleného stárnutí.....	47
3.1.2	Vliv neutralizace na nestárnuté a stárnuté vzorky.....	48
3.1.3	Vliv následného stárnutí na neutralizované vzorky .....	51
4	ZÁVĚR .....	53
5	POUŽITÁ LITERATURA .....	54

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

DEMI	demineralizovaná voda
DEZ	dietylzinek
MBG	magnesiumbutylglykolát
MG-3	magnesiumbutoxytriglykolát
MK	masné kyseliny
MMMCK	metoxymagnesiummetylkarbonát
VEPA	věda pro papírové artefakty
$\Delta E^*$	barvová odchylka
N	nestárnutý vzorek (původní)
NH	nestárnutý vzorek ošetřený hydrogenuhličitaný
NHS	nestárnutý vzorek ošetřený hydrogenuhličitaný s následným stárnutím
NM	nestárnutý vzorek ošetřený MMMCK
NMS	nestárnutý vzorek ošetřený MMMCK s následným stárnutím
S	stárnutý vzorek (urychlené stárnutí vlhkým teplem)
SH	stárnutý vzorek ošetřený hydrogenuhličitaný
SHS	stárnutý vzorek ošetřený hydrogenuhličitaný s následným stárnutím
SM	stárnutý vzorek ošetřený MMMCK
SMS	stárnutý vzorek ošetřený MMMCK s následným stárnutím
SS	2× stárnutý vzorek (urychlené stárnutí vlhkým teplem)

## SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1	<i>Obecná struktura triglyceridu [9]</i> .....	18
Obrázek 2	<i>Příkladný triglycerid obsažený ve lněném oleji</i> .....	19
Obrázek 3	<i>Strukturní vzorec kyseliny stearové</i> .....	20
Obrázek 4	<i>Strukturní vzorec kyseliny palmitové</i> .....	20
Obrázek 5	<i>Strukturní vzorec kyseliny olejové</i> .....	21
Obrázek 6	<i>Strukturní vzorec kyseliny elaidové</i> .....	21
Obrázek 7	<i>Strukturní vzorec kyseliny linolové</i> .....	21
Obrázek 8	<i>Strukturní vzorec kyseliny linolenové</i> .....	21
Obrázek 9	<i>Strukturní vzorec kyseliny <math>\alpha</math>-eleostearové</i> .....	22
Obrázek 10	<i>Strukturní vzorec kyseliny <math>\beta</math>-eleostearové</i> .....	22
Obrázek 11	<i>Důsledek působení kyselé hydrolyzy na papír [26]</i> .....	28
Obrázek 12	<i>Schéma procesu hromadného odkyselování [1]</i> .....	32
Obrázek 13	<i>Strukturní vzorec metoxymagnesiummetylkarbonátu</i> .....	34
Obrázek 14	<i>Obohacovací zařízení Herco [43]</i> .....	44
Obrázek 15	<i>Měření povrchového pH</i> .....	45
Obrázek 16	<i>Časové závislosti naměřených průměrných hodnot pH pro každou variantu stárnutí a ošetření</i> .....	46
Obrázek 17	<i>Digital Ink Rub Tester [45]</i> .....	46
Obrázek 18	<i>Průměrné hodnoty barvových odchylek N, S a SS vzorků při všech taktech oděru a hodnoty pH</i> .....	47
Obrázek 19	<i>Průměrné hodnoty barvových odchylek N, NM a NH vzorků při všech taktech oděru a hodnoty pH</i> .....	48
Obrázek 20	<i>Průměrné hodnoty barvových odchylek S, SM a SH vzorků při všech taktech oděru a hodnoty pH</i> .....	50
Obrázek 21	<i>Průměrné hodnoty barvových odchylek NM, NH, NMS a NHS vzorků při všech taktech oděru a hodnoty pH</i> .....	51
Obrázek 22	<i>Průměrné hodnoty barvových odchylek SM, SH, SMS a SHS vzorků při všech taktech oděru a hodnoty pH</i> .....	52

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1	<i>Receptura tiskařské černě pro tisk ilustrací [2]</i> .....	15
Tabulka 2	<i>Receptura tiskařské černě pro tisk knih [2]</i> .....	15
Tabulka 3	<i>Vlastnosti pigmentu lampové saze [6]</i> .....	16
Tabulka 4	<i>Přehled mastných kyselin obsažené ve lněném oleji [16]</i> .....	19
Tabulka 5	<i>Přehled 11 skupin vzorků s různou variantou stárnutí a ošetření</i> .....	42
Tabulka 6	<i>Naměřené hodnoty pH všech testovaných vzorků odečtené na 10. minutě</i> .....	46

## ÚVOD

Je všeobecně známo, že papír v průběhu času stárne a degraduje. Touto problematikou se zabývá řada výzkumných institutů konzervování a restaurování, s cílem zpomalit proces přirozeného stárnutí a degradace papíru. Stimulující iniciátory degradace jsou například plynné polutanty, teplo, světlo a vlhkost, které způsobují samotnou degradaci papíru. Aby nedocházelo k degradaci nebo ke zpomalení průběhu degradace papíru, byly vyvinuty speciální konzervační metody, které používají různá neutralizační činidla. Cílem těchto konzervačních metod je zneutralizovat vzniklé kyseliny, vytvořit alkalickou rezervu a prodloužit životnost papíru. Konzervační metody byly vyvinuty především na ochranu papíru, avšak jaký mají vliv neutralizační činidla na natištěnou vrstvu barvy na papíru se zjišťuje postupem času. Zjistit vliv neutralizačních činidel a urychleného stárnutí na stabilitu natištěné vrstvy barvy na papíru je hlavním cílem této diplomové práce.

Tato diplomová práce navazuje, na již proběhlý projekt VEPA (Věda pro papírové artefakty) ve spolupráci s Národním archivem v Praze a na bakalářské a diplomové práce, které byly v rámci tohoto projektu řešeny.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Tiskařská čern a její složení

Černá tisková barva též také označovaná jako tiskařská čern, se již využívala ve druhé polovině 15. století. Hlavní složkou tiskařské černě je černý pigment a pojidlo. Nejčastěji používaným pojidlem byly fermeže z lněného oleje [1]. Procentuální zastoupení jednotlivých složek tiskařské černě se pohybovalo v rozmezí:

- pojidlo 70–78 %;
- pigment 19–30 %;
- barviva 1–2 % (pruská modř, indigo a další).

Jednotlivé složení receptur tiskařských černí se liší na základě požadované viskozity, kvality a druhu použitých vstupních materiálů. Na základě literatury [2] jsou níže v tabulkách (tabulka 1 a 2) uvedeny dvě receptury tiskařských černí. Receptura tiskařské černě pro tisk knih byla výchozí pro tuto diplomovou práci.

Tabulka 1 *Receptura tiskařské černě pro tisk ilustrací [2]*

Surovina/Viskozita	Procentuální zastoupení jednotlivých složek (%)		
	Nízká	Střední	Vysoká
Pojidlo	78	78	78
Lampové saze	20	19	19
Pruská modř	2	2	1
Indigo	–	1	–
Ocelová modř	–	–	2

Tabulka 2 *Receptura tiskařské černě pro tisk knih [2]*

Surovina/Viskozita	Procentuální zastoupení jednotlivých složek (%)		
	Nízká	Střední	Vysoká
Pojidlo	77	79	80
Lampové saze	23	21	20

## 1.2 Černé uhlíkaté pigmenty

Základní složkou černých uhlíkatých pigmentů, mezi které patří saze, grafit a také uhelnaté černě, je uhlík [3]. Jedná se o látky, které jsou chemicky inertní, odolné vůči stárnutí, mají vysokou kryvost a jsou vhodné pro tiskařské využití [4].

Příprava uhelnatých černí a sazí se liší v tom, že uhelnaté černě se připravují suchou destilací bez přístupu vzduchu z látek organického původu a saze se připravují neúplným spalováním odpadních produktů z organických výrob [3]. Saze jsou v podstatě jemné částice amorfního

uhlíku o velikosti částic 0,01–0,2  $\mu\text{m}$ . Saze pro svoji barevnou vydanost, sytost odstínu patří k nejkvalitnějším pigmentům [1]. Na rozdíl od uhelnatých černí jsou špatně mísitelné s ostatními pigmenty a nelze je použít k tónování barev na tmavé odstíny [5]. Kvalitnější saze se získávají neúplným spalováním metanu a rozkladem acetyleny za vysokých teplot. Tyto saze jsou čistší a mají vysokou jemnost primárních částic [3].

Oproti sazím, je procentuální zastoupení čistého uhlíku v uhelnatých černích 10–70 % a zbytek jsou popeloviny. Výchozí organické látky jsou živočišného nebo rostlinného původu (kosti, bukové dřevo), od kterých jsou odvozeny různé názvy uhelnatých černí (kostní, révová apod.) [3].

Černé uhlíkaté pigmenty můžeme rozdělit do následujících skupin na [6]:

- lampové nebo olejové saze;
- uhelnaté nebo plynové saze;
- révové nebo rostlinné černě;
- kostní černě;
- a různé směsi černí.

## Lampové saze

Počátky výroby lampových sazí sahají až do středověku. Na počátku 20. století byla na tehdejšímu trhu celá řada lampových sazí, které se lišily podle způsobu výroby, struktury, a hlavně podle použitých vstupních materiálů (např. naftalen, antracen, zbytky olejů, dehet a další.) [6]. Dnes se pro výrobu lampových sazí používají minerální oleje a petroleje. Podobné pigmenty jako lampové saze jsou plynové saze, které mají stejnou strukturu. Lampové saze mají výbornou kryvost a hlubokou černou barvu [1]. Výčet vlastností lampových sazí je uveden v tabulce 3.

Tabulka 3 *Vlastnosti pigmentu lampové saze [6]*

<b>Pigment lampové saze</b>	
<b>Odstín</b>	Sytá černá až nahnědlá
<b>Absorpce olejů</b>	Vysoká
<b>Hladkost barvy</b>	Hladká
<b>Abrazivní vlastnosti</b>	Není abrazivní
<b>Význam pro výrobu barev</b>	Nahrazuje se levnějšími plynovými sazemi



### 1.3 Stabilita tiskařských barev

Testování tiskařských barev nám umožňuje předvídat určité chování, a to zejména najít možné vady nebo nedostatky mezi procesem tisku, papírem, barvou a požadovanou kvalitou tisku [7]. Lze zkoumat řadu vlastností tiskových barev v různých stádiích tiskového procesu, a to:

- před tiskem;
- v průběhu tisku;
- a po tisku.

Mezi vlastnosti, které se zkoumají po tisku, patří například:

- chemická a fyzikální odolnost tiskařské černě;
- odolnost tiskařské černě proti oděru;
- odolnost tiskařské černě proti urychlenému stárnutí (vlhké teplo, světlo, plynné polutanty a další);
- měření povrchového pH, optické hustoty, měrné světlosti  $L^*$ , barvových souřadnic  $L^*$  a  $b^*$  a stanovení barvové odchylky  $\Delta E^*$  (rovnice 1).

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

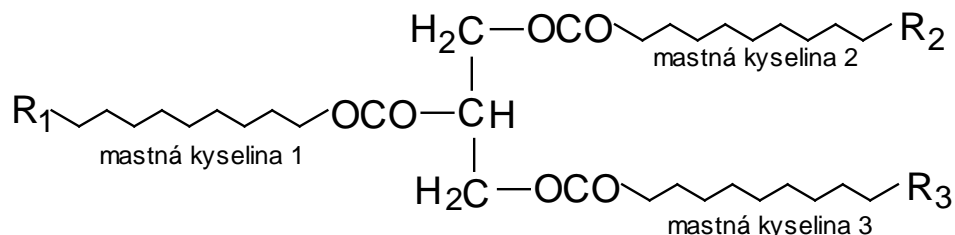
### 1.4 Rostlinné oleje a jejich složení

Rostlinné oleje jsou skupinou jednoduchých lipidů, které se skládají ze směsi triacylglycerolů mastných kyselin (95–98 %) a směsi komplexních sloučenin (2–5 %) [8]. Olej je označován za materiál, který je za normálních podmínek či teploty tekutý a nerozpustný ve vodě [9].

Rostlinné oleje mají v dnešní době všestranné využití v různých průmyslových odvětvích. Nositelem oxypolymeračních reakcí jsou nenasycené mastné kyseliny [10]. Jako pojidlo se v tiskových barvách používají vysychavé rostlinné oleje, zejména lněný olej. Tyto oleje umožňují oxidační zasychání tiskových barev. Olejové pojidlo ovlivňuje optické a mechanické vlastnosti barevného filmu. V největší míře podléhá vlivům přirozeného stárnutí i vlivům okolního prostředí. Objasnování chemických procesů, které probíhají při stárnutí barevné vrstvy olejových obrazů, a také faktorů ovlivňujících toto stárnutí, přispívá k řešení problematiky konzervování uměleckých děl [11].

Rostlinné oleje se skládají z různých chemických sloučenin. Jedná se o triglyceridy, tedy trojnásobné estery vyšších mastných kyselin ( $C_{18}$ ) a glycerolu. Jelikož glycerol obsahuje pouze

tři hydroxylové skupiny, může být esterifikován jen třemi mastnými kyselinami, lišícími se délkou řetězce a stupněm nenasyčenosti [9, 10, 12]. Obecně lze strukturu těchto triglyceridů vyjádřit vzorcem, který lze vidět na obrázku 1, kde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> a R<sub>3</sub> jsou alifatické řetězce mastných kyselin [9]:



Obrázek 1 Obecná struktura triglyceridu [9]

#### 1.4.1 Rozdělení rostlinných olejů podle oxypolymerační schopnosti

Stupeň nenasyčenosti olejů rozhoduje o rychlosti jejich vysychání (polymerace iniciovaná vzdušným kyslíkem) a schopnosti tvořit pevný film [11]. Kritériem nenasyčenosti je jodové číslo. Určuje množství jódu, které se za definovaných podmínek naváže na dvojně vazby [13] obsažené v oleji. Podle hodnot jodového čísla můžeme rozdělit oleje do tří skupin:

- Vysychavé oleje, jejichž hodnota jodového čísla je vyšší než 170. Doba jejich zasychání v tvrdý film je 2–4 dny [10]. Obsahují vysoký obsah kyseliny linolenové [11].
- Polovysychavé oleje, jejichž hodnota jodového čísla se pohybuje v rozmezí 100–170. Doba jejich zasychání v tvrdý film je o něco delší než u vysychavých olejů; film je měkčí a elastičtější [10].
- Nevysychavé oleje, jejichž hodnota jodového čísla je menší než 100. Tyto oleje nevytvářejí tvrdý film a zůstávají v tekutém stavu [10]. Obsahují vysoký podíl nasycených kyselin [14].

Vysychavé a polovysychavé oleje mají schopnost vysychat do podoby hladkých elastických filmů. V molekulách vysychavých olejů jsou především zastoupeny nenasyčené mastné kyseliny a v menší míře i nasycené kyseliny např. kyselina palmitová a stearová [11].

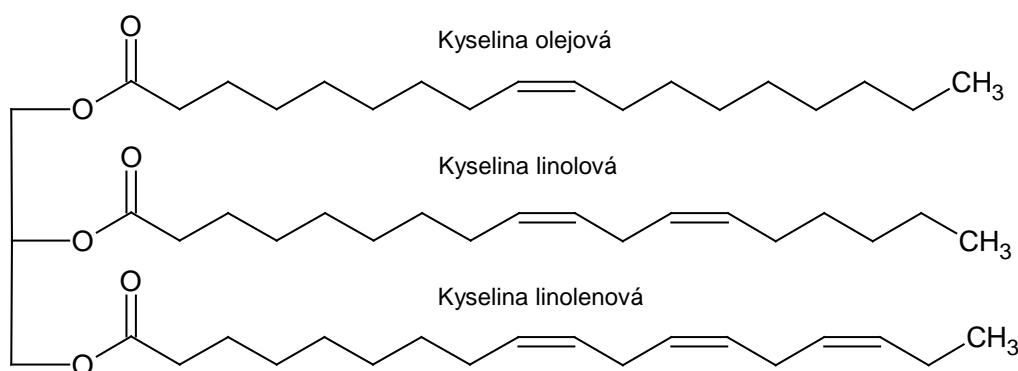
#### 1.4.2 Lněný olej

Lněný olej je čirý žlutý olej, který se získává zpracováním zralých semen lnu. Surový lněný olej musí podstoupit rafinaci, protože obsahuje nežádoucí látky, které zhoršují zasychání a prosychání [10]. Lněný olej je rozpustný v aromatických rozpouštědlech, éterech,

terpentýnu [14]. Obsahuje tři nenasycené mastné kyseliny (tabulka 4), a to kyselinu linolovou, kyselinu linolenovou, která je v něm nejvíce obsažená a kyselinu olejovou [9, 10, 15]. Na obrázku 2 je znázorněn příkladný triglycerid obsažený v lněném oleji. Lněný olej vysychá rychle za tvorby elastického, průsvitného filmu, který se zbarví do žluta až hněda [11]. Po zaschnutí vytvoří lesklý, hladký povrch bez povrchové struktury, který je snadno zmýdelnitelný, odolává povětrnostním podmínkám a žloutne na slunci [10].

Tabulka 4 Přehled mastných kyselin obsažené ve lněném oleji [16]

	Mastné kyseliny (hmot. %)				
	Palmitová	Stearová	Olejová	Linolová	Linolenová
<b>Lněný olej</b>	6–7	3–6	14–24	14–19	48–60



Obrázek 2 Příkladný triglycerid obsažený ve lněném oleji

### 1.4.3 Mastné kyseliny rostlinných olejů

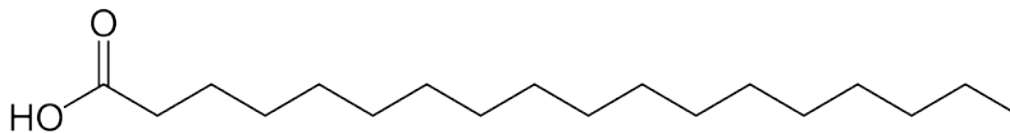
Jedná se o alifatické monokarboxylové kyseliny, které mají na jednom konci řetězce karboxylovou skupinu (-COOH) [17]. Mastné kyseliny se v olejích vyskytují ve dvou formách:

- nasycené;
- nenasycené.

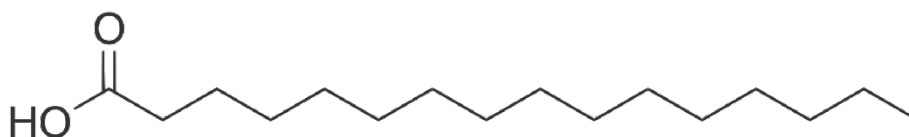
Rychlost zasychání ovlivňuje počet dvojných vazeb (stupeň nenasycenosti) v řetězci mastné kyseliny. Na zasychání filmu má vliv počet dvojných vazeb mezi atomy uhlíku, což znamená, že větší počet dvojných vazeb způsobí rychlejší zasychání filmu a naopak [9].

### 1.4.3.1 Nasycené mastné kyseliny

Nasycené mastné kyseliny mají plný počet vodíkových atomů [18] a obsahují nerozvětvený nasycený lineární řetězec bez dvojných vazeb [19]. V rostlinných olejích se v podstatě vyskytují pouze kyseliny se sudým počtem uhlíkových atomů [10]. Mezi nasycené mastné kyseliny patří například kyselina stearová (obrázek 3) a palmitová (obrázek 4).



Obrázek 3 *Strukturní vzorec kyseliny stearová*



Obrázek 4 *Strukturní vzorec kyseliny palmitové*

### 1.4.3.2 Nenasycené mastné kyseliny

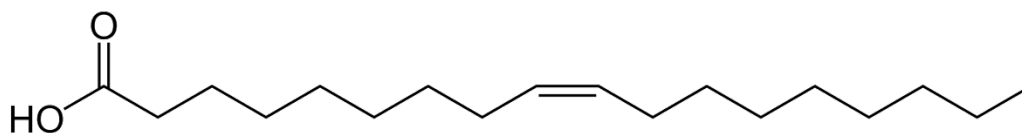
Nenasycené mastné kyseliny mají první dvojnou vazbu umístěnou mezi devátým a desátým uhlíkovým atomem [10]. Nenasycené mastné kyseliny můžeme dělit podle počtu dvojných vazeb na [18]:

- nenasycené mastné kyseliny s jednou dvojnou vazbou – *mononenasycené MK*
- nenasycené mastné kyseliny s dvěma dvojnými vazbami – *dienové MK*
- nenasycené mastné kyseliny s více dvojnými vazbami – *polynenasycené MK*

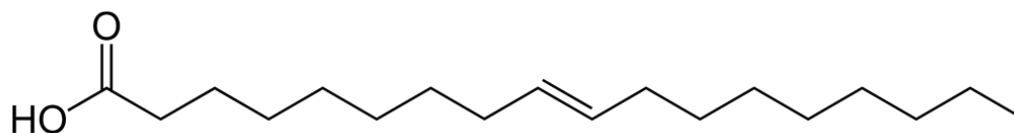
Nejvíce podléhají oxidaci polynenasycené mastné kyseliny, které obsahují tři dvojně vazby [19]. Všechny dvojně vazby u kyselin s izolovanými dvojnými vazbami jsou v *cis*- konfiguraci a mastné kyseliny s konjugovanými dvojnými vazbami mají dvojně vazby částečně v *cis*- a *trans*- formě.

### Kyselina olejová

Sumární vzorec kyseliny olejové je  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ . Kyselina olejová (obrázek 5) patří k nejdůležitějším kyselinám, která obsahuje dvojnou vazbou mezi 9. a 10. uhlíkem. Za vyšší teploty je možné kyselinu olejovou přesmyknout na *trans*-formu, tedy na kyselinu elaidovou (obrázek 6). Kyselina elaidová má odlišné fyzikální vlastnosti než kyselina olejová a je mnohem reaktivnější s kyslíkem. Obsahuje také jednu dvojnou vazbu na uhlíku  $\text{C}_9$  [10, 20].



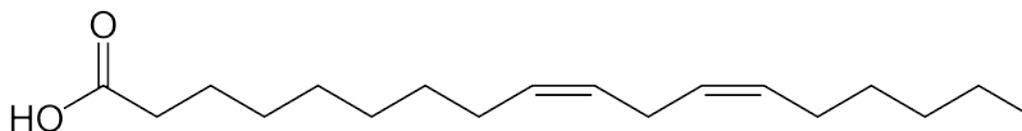
Obrázek 5 *Strukturní vzorec kyseliny olejové*



Obrázek 6 *Strukturní vzorec kyseliny elaidové*

### **Kyselina linolová**

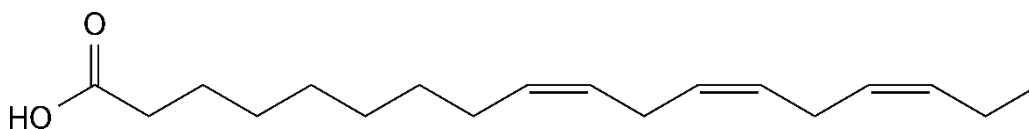
Sumární vzorec kyseliny 9,12-linolové je  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ . Kyselina 9,12-linolová (obrázek 7) se nachází v mnoha rostlinných olejích. Obsahuje dvě izolované dvojné vazby v cis-formě [10].



Obrázek 7 *Strukturní vzorec kyseliny linolové*

### **Kyselina linolenová**

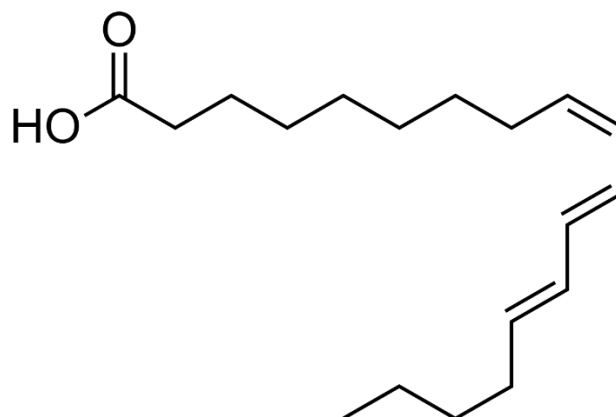
Sumární vzorec kyseliny linolenové je  $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ . Kyselina linolenová (obrázek 8) obsahuje tři izolované dvojné vazby v poloze 9, 12, 15 v cis-formě. Kyselina linolová a linolenová tvoří hlavní podíl kyselin ve vysychavých a polovysychavých olejích [10].



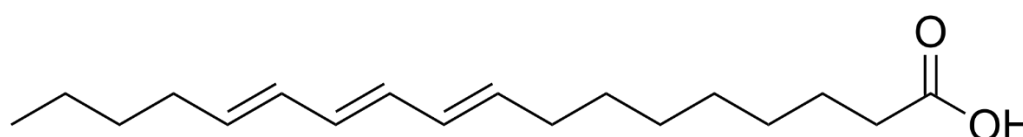
Obrázek 8 *Strukturní vzorec kyseliny linolenové*

### **Kyselina eleostearová**

Sumární vzorec kyseliny eleostearové je  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ . Kyselina eleostearová obsahuje tři dvojné vazby v konjugované poloze a má dva izomery; alfa (obrázek 9) a beta (obrázek 10). Je reaktivnější než kyselina linolenová [10].



Obrázek 9 *Strukturní vzorec kyseliny  $\alpha$ -eleostearové*



Obrázek 10 *Strukturní vzorec kyseliny  $\beta$ -eleostearové*

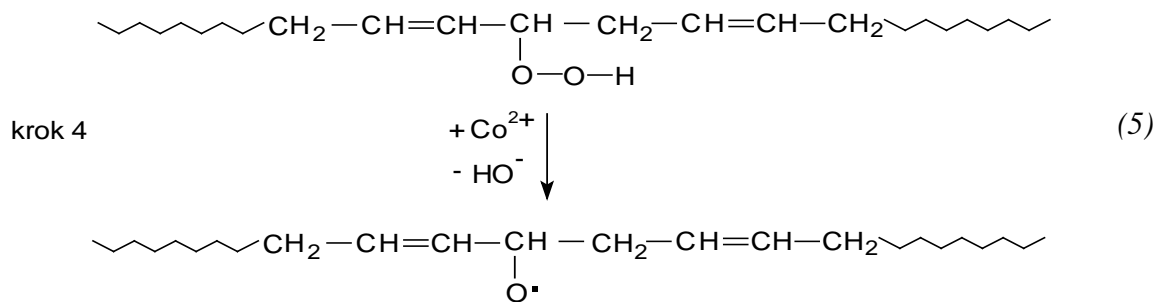
#### 1.4.4 Oxidační zasychání rostlinných olejů

Vysychání olejových barev je jev, který je spojený s polymerací nenasycených mastných kyselin pomocí kyslíku [11]. Autooxidací se rozumí schopnost rostlinných olejů reagovat s vzdušným kyslíkem spontánně a bez přítomnosti jiných látek, kdy olej přechází z kapalného stavu do pevného a vytváří elastický film [19].

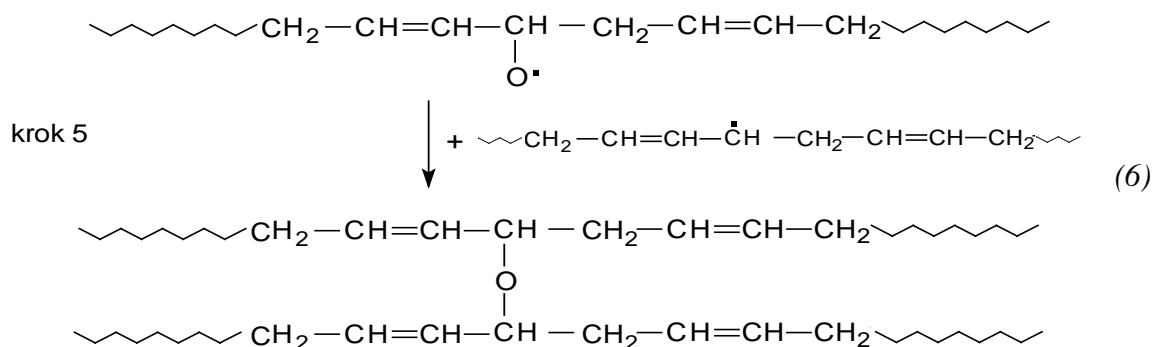
Autooxidace je závislá na faktorech, které ji ovlivňují. Mezi tyto faktory patří například teplota, obsah kovových iontů z pigmentů, přírodní a syntetické antioxidanty, světlo, tloušťka filmu [21, 22]. Dnes je využívána celá řada rostlinných olejů, které se liší svým složením, a proto tato reakce nemá jednotné schéma. Obecné schéma autooxidace rostlinných olejů popisují následující kroky:

**Krok 1:** K zahájení oxidačního zasychání je zapotřebí aktivační energie, která zapříčiní vznik volného radikálu na metylenové skupině mastné nenasycené kyseliny. Aktivační energie je dodávána do systému světlem, eventuálně vyšší teplotou [10] nebo působením chemických iniciátorů [11]. Ideálním a nejcitlivějším místem pro vznik volných radikálů jsou  $\text{CH}_2$  skupiny vedle dvojných vazeb mastné kyseliny. Mastné kyseliny s jednou dvojnou vazbu jsou obtížně napadány vzdušným kyslíkem a autooxidace probíhá jen velmi zvolna. Mastné kyseliny s dvěma nebo více izolovanými vazbami podléhají autooxidaci snáze. Lze tedy usoudit,





**Krok 5:** Vzniklý alkoxylový radikál z hydroperoxidu (krok 4) zreaguje s volným radikálem na metylenové skupině mastné kyseliny (krok 3) a vznikne vazba éterového typu. Kromě éterové vazby mohou vznikat i další variace vazeb.



### 1.4.5 Zahuštěné oleje

Nejvýznamnější úpravou olejů je jejich polymerace, která vede přímo k jejich zahuštění. Zahuštěný olej vzniká předpolymerací, při které vznikají větší makromolekuly [14]. Tímto procesem se zvýší viskozita, hustota a klesne jodové číslo [9]. Pokles jodového čísla značí snížení nenasycenosti oleje. Zároveň jsou narušovány konjugované systémy ve struktuře oleje, čímž je dána jeho odolnost proti žloutnutí a optická stálost. Snížení počtu dvojných vazeb způsobí pomalejší polymeraci zahuštěných olejů v případě, že jsou použity jako pojídlo barev. Dnes se tyto oleje připravují pod inertní atmosférou oxidu uhličitého nebo pod vakuem [11].

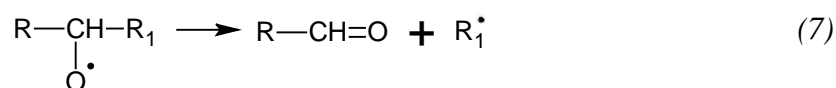
Polymerace u lněného oleje se dosáhne delším zahříváním za nepřístupu vzduchu po dobu 16–30 hodin při teplotě 280–290 °C. Tato doba reakce určí, jestli budou oleje slabě či silně zahuštěné. Obvykle se připravují směsné oleje, například kombinací lněného a tungového oleje v poměru 5:1. Filmy z polymerovaných olejů mají vyšší lesk, větší pevnost a povětrnostní stálost [9].



### 1.4.6 Stárnutí a degradace olejových filmů

Po první fázi polymerace oleje nejsou všechny možnosti oxidace a další reakce vyčerpány. Tyto následné reakce vedou k polymeraci, zejména k degradačním reakcím, které jsou příčinou stárnutí filmu. Projevem stárnutí filmu je žloutnutí, ztráta pružnosti, snížení adheze, kroucení, praskání a rozpad olejového filmu [11].

Při zasychání olejů a jejich stárnutí se mohou vyskytovat i takové reakce, které nevedou k zesílení, ale k rozpadu vazeb za vzniku nízkomolekulárních produktů. Zejména se tak děje při vedlejších reakcích hydroperoxidových meziproductů. Rovnice 7 znázorňuje, že alkoxylový radikál může zaniknout reakcí s vodíkem z jiné molekuly nebo navázáním na dvojnou vazbu:



Produkty jsou aldehydy (propanal, hexanal a další) a alkylový radikál. Radikál může dále reagovat s kyslíkem nebo se navázat na dvojnou vazbu. Aldehydy se dále oxidují na karboxylové kyseliny (kyselina azelaová, pelargonová a další). Uvažujeme-li za R glycerol-esterový konec molekuly mastné kyseliny, pak je výsledná kyselina navázaná jako poloester dikarboxylové kyseliny. Ale pokud je R uhlovodíkový konec molekuly mastné kyseliny, konečným produktem je volná monokarboxylová kyselina. Délka řetězce těchto možných produktů závisí na přesné pozici hydroperoxidové skupiny. Nejrozšířenější zastoupení mají poloestery C<sub>9</sub> dikarboxylových kyselin, a další C<sub>8</sub> nebo C<sub>9</sub> sloučeniny [22].

Kyselina azelaová [24] je převažujícím produktem degradace kyseliny olejové a urychleným stárnutím dochází k nárůstu jejího obsahu v olejovém filmu.

Viditelná degradace olejového filmu se projeví žloutnutím až hnědnutím filmu. Tato barevná změna je příčinou vzniku chromoforních molekul, které absorbují z ultrafialové a viditelné oblasti [25]. Účinek nenasycených mastných kyselin na žloutnutí olejů roste s počtem dvojných vazeb (olejová, linolová, linolenová a eleostearová kyselina). Největší obsah kyseliny linolenové má lněný olej, tudíž žloutne nejvýrazněji. Žloutnutí ovlivňuje zejména vlastní oxidace, zpracování oleje, sušidla.

Proces degradace olejových filmů ovlivňuje řada faktorů, např. světlo, teplo, vlhkost, přístup kyslíku a přítomnost přechodných kovů, které ovlivňují oxidaci a následnou degradaci filmu. Světlo způsobí štěpení chemických vazeb a zapříčiní vznik primárních radikálů, které iniciují reakci s kyslíkem. Působení světla (především UV složky, která je schopna štěpit C-C vazby) na film způsobí jeho odbarvení, které je možno vysvětlit odbouráním konjugovaných barevných systémů. Dalším faktorem je teplota, která urychluje proces oxidace filmu

a i difuzi kyslíku. Rozdílná roztažnost jednotlivých vrstev filmu a podložky může vyvolat napětí vedoucí k popraskání. Vlhkost ovlivňuje hydrolýzu esterových vazeb triglyceridů původních i vytvořených sekundárně esterifikací alkoholů a kyselin vzniklých oxidací. Zvýšená vlhkost způsobí rychlejší fotooxidaci, a díky tomu je snadnější difuze kyslíku do vodou zbobtnalého filmu [11].

## 1.5 Degradace papíru

Všeobecně lze říci, že degradace papíru je výsledkem vzájemné kombinace vnitřních i vnějších faktorů, které se navzájem stimulují. Papír je poškozován chemickými a fyzikálními procesy, které způsobují jeho degradaci. Chemické mechanismy degradace jsou např. hydrolýza, síťování a oxidace [1].

Jakékoliv poškození celulóзовých vláken způsobí jejich zkrácení, které zapříčiní, že dojde k snížení jejich pevnosti. Pevnost papíru je závislá na kvalitě celulóзовých vláken. Degradací proces papírových dokumentů je složitý mechanismus, ve kterém se prolíná mnoho degradačních faktorů, které rozdělujeme na vnitřní a vnější [1, 26, 27].

**Vnitřními faktory** rozumíme chemické, fyzikální, mechanické a optické vlastnosti papíru, které mu jsou dány v průběhu jeho výrobního procesu a nemůžeme je ovlivnit. Do těchto vnitřních faktorů se zahrnuje:

- výchozí suroviny, druh vlákniny, kvalita papíroviny a chemické složení papíroviny;
- použitá plniva, klíždla a barviva (aditiva);
- nečistoty vnesené do papíru z procesu výroby.

**Vnější faktory** jsou takové, které působí na již vyrobený papír, a shodují se s vlivy působícími během skladování papírových dokumentů. Vnější faktory můžeme ovlivnit a ovlivňujeme je. Do těchto vnějších faktorů se zahrnuje:

- relativní vlhkost vzduchu a teplota;
- čistota ovzduší (kyselinotvorné oxidy síry a dusíku, ozónu);
- světelná energie;
- biologičtí škůdci (plísňe, bakterie, hmyz atd.).

### 1.5.1 Hydrolýza

Pod pojmem hydrolýza chápeme rozklad chemických vazeb působením vody. Tento jev je nežádoucí, protože u papíru dochází k rozpadu vazeb, a tím ztrácí mechanické vlastnosti [1, 4]. Za normálních podmínek je rychlost hydrolýzy pomalá, ale výrazně ji urychluje [26]:

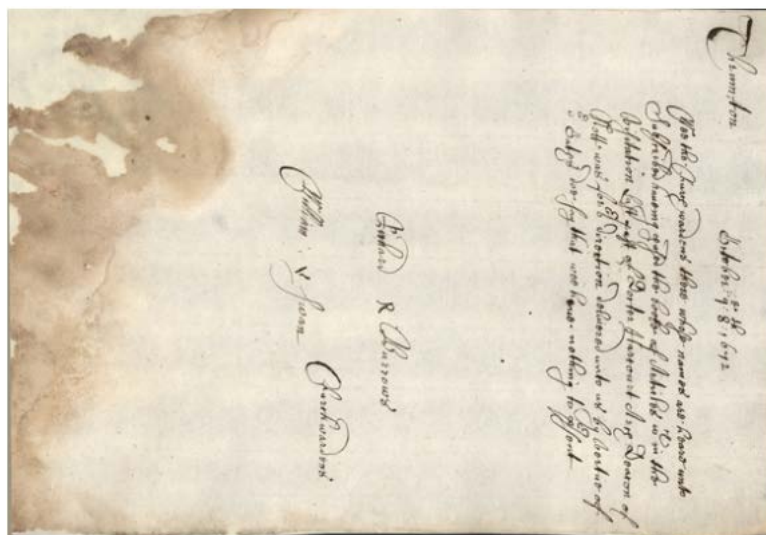
- **teplota** nad 120–130 °C, tento proces nazýváme termická hydrolýza;
- **kyselé prostředí**, tento proces nazýváme kyselá hydrolýza, která se vyskytuje nejčastěji;
- **alkalické prostředí**, tento proces nazýváme alkalická hydrolýza, která může nastat při nevhodném postupu odkyselování papíru.

#### Kyselá hydrolýza

Glykosidická vazba v celulóze, ale i v hemicelulózách je stabilní v neutrálním a v mírně alkalickém prostředí. Naopak v kyselém prostředí podléhá glykosidická vazba hydrolýze; způsobí zkracování polymerního řetězce, tedy snižování polymeračního stupně a ztrátu mechanických vlastností papíru [1]. Na obrázku 11 je znázorněn účinek kyselé hydrolýzy, která způsobila poškození papíru.

Hydrolýza glykosidické vazby v celulóze je katalyzovaná vodíkovým kationtem. Samotná kyselá hydrolýza probíhá především v amorfní části molekuly celulózy [1]. Kyselost papíru může způsobit řada zdrojů, které jsou například [1, 28]:

- atmosférické polutanty, nejčastěji  $\text{SO}_2$  a  $\text{NO}_x$ , které jsou adsorbovány papírem, které zde reagují s přítomnou vodou za vzniku kyseliny sírové a dusičné;
- ozón a těkavé organické látky;
- kamenec ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ ), který se používal při klížení papíru, ve vlhkém prostředí hydrolyzuje za vzniku kyseliny sírové;
- karboxyly vzniklé při oxidačním bělení papíru.



Obrázek 11 *Důsledek působení kyselá hydrolyzy na papír [26]*

## 1.5.2 Oxidace

Další nežádoucí reakce je oxidace celulózy, kdy při oxidaci dochází k odštěpení vodíkového atomu za působení kyslíku. Dochází k oxidaci primární a sekundární hydroxylové skupiny  $\beta$ -D-glukopyranózy, zejména na uhlíkovém atomu C<sub>6</sub>, kdy tato hydroxylová skupina je nejreaktivnější. Oxidací mohou vznikat aldehydové, karboxylové a ketonové skupiny [1].

## 1.5.3 Fotolýza a fotooxidace

Takzvanou fotodestrukci celulózy lze rozdělit na fotolýzu a fotooxidaci. Při fotodestrukci dochází ke žloutnutí, křehnutí a ztrátě pevnosti tiskoviny. Při interakci kyslíku a ultrafialového záření dochází k fotooxidaci papíru. Fotooxidace je závislá na chemickém složení papíru, kde každá složka je jinak citlivá k fotooxidaci. Fotolýza je vyvolána pouze působením světelného záření. K přímé fotolýze chemických vazeb celulózy je třeba foton o vlnové délce 300 nm a menší. Samotná čistá celulóza světelné záření neabsorbuje, ale pokud je v ní přítomno jakékoliv množství fotosenzibilátorů a katalyzátorů (acetalové, karboxylové nebo karboxylové funkční skupiny, ionty přechodných kovů, barviva, pigmenty, nečistoty a další), dochází k fotolýze celulózy při 300–400 nm [1, 26, 28].

## 1.6 Urychlené stárnutí tiskovin

Obecně přirozené stárnutí můžeme definovat jako nevratné změny, které nastávají pomalu v průběhu času. Z důvodu toho, že účinky přirozeného stárnutí při dané teplotě okolního

prostředí trvají několik let, jsou dnes zavedeny metody urychleného stárnutí, které simulují degradační procesy. Papír je vystaven agresivnějšímu prostředí, než je tomu u přirozeného prostředí. Principiálně se nastavují podmínky stárnutí tak, aby jejich krátkodobé účinky (změny) na papír byly úměrné přirozeným, dlouhodobým účinkům. K urychlenému stárnutí se nejčastěji používá zvýšená teplota, vlhkost, světlo a plynné polutanty [1, 28].

### **1.6.1 Metody urychleného stárnutí**

Metody urychleného stárnutí můžeme rozdělit do několika kategorií podle účinků například tepla, vlhkosti, které popisuje ISO norma 5630 (Papír a lepenka; urychlené stárnutí). ISO norma 5630 se skládá z následujících částí [29]:

- Část 1: Suché teplo při teplotě 105 °C (ISO 5630-1: 1991);
- Část 2: Vlhké teplo při teplotě 90 °C a 25% relativní vlhkosti (ISO 5630-2: 1985);
- Část 3: Vlhké teplo při teplotě 80 °C a 65% relativní vlhkosti (ISO 5630-3: 1996);
- Část 4: Suché teplo při teplotě 120 °C nebo 150 °C (ISO 5630-4: 1986);
- Část 5: Působení zvýšené teploty při 100 °C (ISO 5630-5: 2008);
- Část 6: Působení atmosférických polutantů NO<sub>2</sub> (ISO 5630-6: 2009);
- Část 7: Působení světla (ISO 5630-7: 2014).

#### **Vlhké teplo při teplotě 80 °C a 65% relativní vlhkosti (ISO 5630-3: 1996)**

Působení několika hodin škodlivého prostředí, v tomto případě kombinace teploty a vlhkosti, nám může poskytnout informaci týkající se přirozených změn, které by mohly nastat v materiálu v průběhu několik let. Chemické, mechanické a optické vlastnosti zkoumaného materiálu se měří před a po urychleném stárnutí, které se pak navzájem porovnávají. Degradace celulózy závisí na vlhkosti. Důležité je, aby papír při urychleném stárnutí měl nasimulované stejné podmínky (vlhkost, teplota), které odpovídají přirozenému stárnutí. Po studiu stárnutí několika druhů papíru při rozdílných podmínkách byla zvolena teplota 80 °C a 65% relativní vlhkost. Připraví se 5 sérií testovacích vzorků, které se chrání před působením světla, chemickými výpary a lidským kontaktem. Zařízení, ve kterém probíhá urychlené stárnutí, musí být schopné udržet stálou teplotu na  $80 \pm 0,5$  °C a  $65 \pm 2$  % relativní vlhkost. Samotný test probíhá ve tmě a vzorky se zavěšují do nádoby na urychlené stárnutí na dobu  $24 \pm 0,25$  h.,  $48 \pm 0,5$  h.,  $72 \pm 0,75$  h. a  $144 \pm 1,5$  hodin [30].

## 1.7 Neutralizace (odkyselování) papíru

Termínem odkyselování (deacidifikace) se označuje proces chemického ošetření papírových dokumentů. Jde o technické a technologické postupy, zaměřené na odstranění vlastní příčiny vzniku degradace papíru – jeho kyselosti, tj. v papíru přítomných kyselých látek. Nosným principem odkyselovacího procesu je neutralizace (inaktivace) volných kyselin přítomných v papíru [31]. Dojde ke zrušení jejich katalytického účinku a rozkladná reakce se tím výrazně zpomalí. Neutralizace degradaci papíru nezastaví zcela, ale zásadním způsobem ji omezí [32].

Do papíru se současně zavede tzv. alkalická rezerva (udržující hodnotu pH v rozmezí 7,5 až 9) ve formě uhličitanu vápenatého a hořečnatého, které zde vytvářejí zásobu pro postupnou neutralizaci vznikajících kyselin v papíru v důsledku přirozeného stárnutí a absorpce vzdušných oxidů síry a dusíku. Tímto způsobem jsou vlákna papíru chráněna před dalším poškozením po dlouhá desetiletí až staletí, nežli se alkalická rezerva vyčerpá [32].

### 1.7.1 Neutralizační činidla

Existuje celá řada neutralizačních činidel pro neutralizaci papírových dokumentů a můžeme je rozdělit podle chemické povahy na [33, 34]:

- uhličitaný –  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ;
- hydrogenuhličitaný –  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ;
- hydroxidy –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;
- oxidy kovů –  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ;
- borax –  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;
- aminy –  $\text{NH}_3$ , hexametylentetramin, aminosilany;
- organokovové sloučeniny – např.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ ;
- alkoholáty kovů – např.  $\text{H}_3\text{COMgOCOCH}_3$ .

### 1.7.2 Metody neutralizace

Metody neutralizace (odkyselování) můžeme rozdělit na dvě základní skupiny. První skupinu tvoří metody individuálního odkyselování, při kterých se ručně ošetřuje malé množství tiskovin a listin. Druhou skupinou jsou pak metody tzv. hromadného odkyselování. Potřeba těchto metod vychází z praxe. Velké množství materiálu by nebylo individuálními metodami odkyselování možné zvládnout. Kvůli tomu se konstruují technologické neutralizační linky

na průmyslové bázi. V podstatě jde o komerční procesy [1, 31, 35]. Cílem masového a individuálního odkyselení je prodloužit životnost dokumentu. Výběr metody hromadného odkyselování závisí na charakteru tiskoviny, zejména pak na barvě nebo inkoustu.

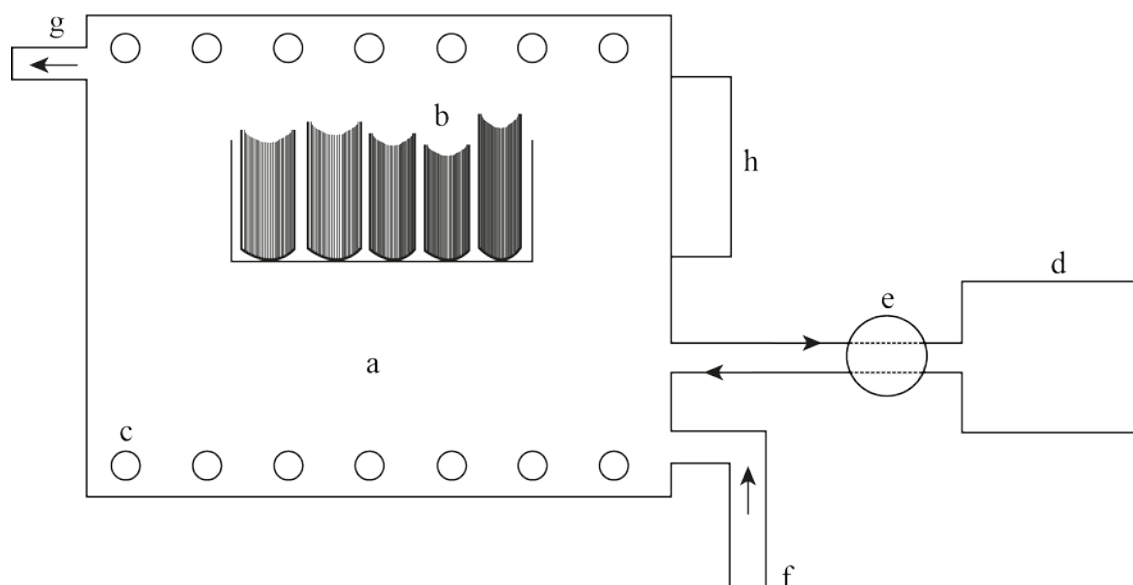
Požadavky kladené na ideální metodu hromadné neutralizace jsou následující [32, 36]:

- knihy, které budou neutralizovány, nesmí být rozvazovány;
- proces musí být aplikovatelný na všechny druhy papíru;
- proces nesmí negativně působit na jakýkoliv druh materiálu použitý na knize;
- nesmí být změněn vzhled knihy;
- všechny kyseliny musí být kompletně a trvale neutralizovány;
- v papíru musí být vytvořena neutralizační alkalická rezerva ekvivalentní 2% uhličitanu vápenatého;
- alkalická rezerva a distribuce pH musí být homogenní v celé knize;
- hodnota pH papíru musí být v rozmezí hodnot 7–8,5;
- životnost neutralizovaného papíru (stanoveno testy urychleného stárnutí) musí vzrůst pětinašobně;
- chemikálie, které se používají při neutralizaci, nesmí být nebezpečné pro obsluhu, budoucí čtenáře a životní prostředí, musí být trvale neškodné pro veškeré součásti knihy a účinek chemikálií musí být trvalý, ale reversibilní.

Výše zmíněné požadavky nespĺňuje zatím žádná v současné době dostupná metoda hromadné neutralizace a je otázkou, zda je v lidských silách takovou metodu vůbec kdy objevit.

Na obrázku 12 lze vidět schéma procesu hromadného odkyselování, které se skládá z následujících částí:

- a – reakční tlaková nádoba;
- b – box s odkyselovacím materiálem;
- c – ohřev;
- d – odkyselovací roztok;
- e – čerpadlo;
- f – přívod vzduchu nebo inertního plynu;
- g – evakuace, odtah par;
- h – vstup, výstup.



Obrázek 12 Schéma procesu hromadného odkyselování [1]

Metody lze také dělit podle použitého nosiče odkyselovacího činidla. Existují vodné a bezvodé procesy, procesy neutralizace v plynné fázi a neutralizace pomocí prokládání listy naimpregnovanými uhličitanem vápenatým. Výběr metody závisí na charakteru tiskoviny, zejména pak na barvě nebo inkoustu. Neutralizační činidla musí být navíc snadno dostupná, levná a stabilní [1, 31, 35].

### 1.7.2.1 Vodné procesy neutralizace

Vodné odkyselovací postupy jsou efektivní, jednoduché a nepředstavují žádné zdravotní riziko pro uživatele a restaurátory. Tyto postupy mají nicméně dva závažné nedostatky; nemohou být použity na dokumenty potištěné barvou nebo inkoustem, které jsou citlivé na vodu a jsou nevhodné pro hromadné odkyselování [34]. Výše uvedenou nevýhodu u dokumentů citlivých na vodu lze odstranit přidáním fixativ ve vodě rozpustných barevných látek do odkyselovacího roztoku [31].

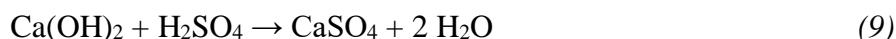
V dnešní době se na odkyselování papíru používají uhličitany kovů alkalických zemin, především uhličitan vápenatý a horečnatý. Mechanismus jejich vzniku v papíru je různý, účinek na kyseliny je téměř stejný a probíhá dle rovnice 8:



Vzniklá kyselina uhličitá se dále rozkládá na oxid uhličitý a vodu, které unikají do atmosféry. Uhličitany vápníku a hořčíku jsou stabilní, reagující s kyselinami za vzniku



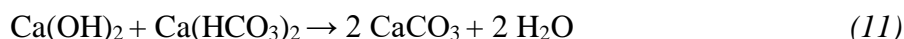
neutrálních solí. Podle způsobu jejich vzniku existuje několik neutralizačních postupů. Nejstarší neutralizační činidla jsou hydroxidy vápníku a barya. Reakce s kyselinou probíhá dle rovnice 9:



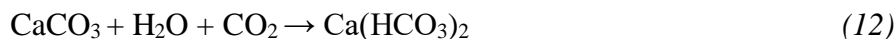
U hydroxidu barnatého je také možno pracovat v nevodném metanolovém roztoku. Alkalická rezerva uhličitanu se tvoří postupnou reakcí se vzdušným oxidem uhličitým dle rovnice 10:



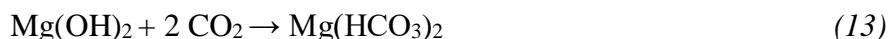
Později byla tato reakce urychlena namočením v další lázni obsahující hydrogenuhličitan vápenatý dle rovnice 11:



Vzhledem k vysokým hodnotám pH roztoků hydroxidu, které poškozují papír a tiskovou barvu, je bezprostředně nutné používat jen zředěné roztoky. K nejrozšířenějším neutralizačním činidlům patří hydrogenuhličitan vápníku a hořčíku. Jejich příprava probíhá dle rovnice 12:

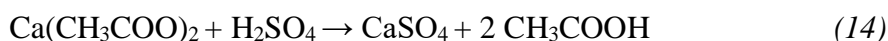


Reakce probíhá sycením vodné suspenze uhličitanů oxidem uhličitým. V papíru po jeho namočení a následném vyschnutí dojde ke zpětnému vzniku uhličitanů podle rovnice v opačném směru. Hydrogenuhličitan vápenatý má malou rozpustnost (0,156 g/100 ml vody), díky tomu vzniká nedostatečná alkalická rezerva (kolem 0,2 %  $\text{CaCO}_3$ ). Z toho důvodu se nahrazuje hydrogenuhličitanem hořečnatým, který má ve vodě vyšší rozpustnost, což má za následek větší alkalickou rezervu (až 0,5 %). Reakce potom probíhá dle rovnice 13:



Uvedené uhličitanu mají příliš malou rozpustnost, tedy činí tento postup účinný jen pouze vůči aktuální kyselosti papíru bez splnění požadavku vytvoření alkalické rezervy. Z toho hlediska je metoda namáčení papíru ve vodné suspenzi uhličitanů neuspokojivá z pohledu dlouhodobějších neutralizačních účinků.

Octany vápníku, hořčíku a barya jsou velmi rozpustné soli. Dostatečná rozpustnost soli umožňuje zvyšovat neutralizační účinnost zvyšováním koncentrace roztoků. Mechanismus odkyselování (vytěsnění slabší kyseliny octové silnější kyselinou) probíhá dle rovnice 14:



Uvolněnou kyselinu octovou je třeba neutralizovat. Po ošetření octanem následuje lázeň s uhličitánem amonným, který neutralizuje kyselinu octovou a současně převádí alkalickou rezervu z formy octanů na uhličitany [1].

### 1.7.2.2 Bezvodé procesy neutralizace

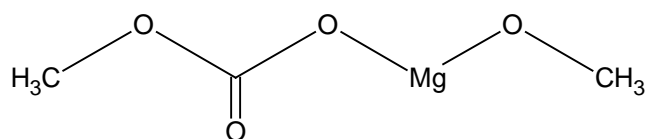
Odkyselování v nevodném kapalném prostředí bylo odvozeno z nevýhod odkyselování ve vodném prostředí. Procesy vodného odkyselení jsou velmi polární a nemohou být použity na některé materiály, které mohou způsobit například rozpustnost barev, inkoustů, pojiv a další [33]. Zmíněné nedostatky byly eliminovány zavedením odkyselovacích metod založených na organických rozpouštědlech. Organická rozpouštědla se používají, protože jsou nasákávána papírem rychleji než voda, mají menší bobtnavý a deformační účinek na papír, a oproti vodě jsou z papíru snadněji vysušitelná [34].

Bezvodé odkyselovací procesy obsahují odkyselovací činidla a rozpouštědla, která slouží jako tzv. nosná média, nosiče neutralizačních činitelů. Odkyselovací činidla jsou na bázi zásaditých látek, organokovových látek, obvykle hořečnaté alkoholáty a organická rozpouštědla, jakou jsou alkoholy, freony, perfluorované uhlovodíky a siloxany. Z hlediska ekologického jsou rozpouštědla typu freon nebo halogenové uhlovodíky nevhodné a nepoužívají se. Představitelé bezvodých odkyselovacích procesů jsou např. Wei T'o, FMC, Sablé, Book Saver, Battelle a další [1, 11, 31].

V poslední době probíhají výzkumy, které se zabývají aplikací nanočástic hydroxidu hořečnatého a vápenatého dispergovaných v alkoholech.

### Wei T'o proces

Metoxymagnesiummetylkarbonát, zkráceně MMMK, je odkyselovací činidlo v současné době používané v procesu Wei T'o [33]. Chemický vzorec metoxymagnesiummetylkarbonátu je  $\text{H}_3\text{COMgOCOOCH}_3 \cdot x \text{CO}_2$ , kde  $x$  je závislé na rozpouštědle a na teplotě [34]. Strukturální vzorec metoxymagnesiummetylkarbonátu lze vidět na obrázku 13.



Obrázek 13 Strukturální vzorec metoxymagnesiummetylkarbonátu

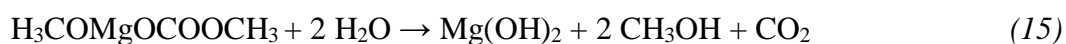
Wei T'o proces byl vyvinut panem Richardem D. Smithem v roce 1970 na chicagské univerzitě. Tento bezvodý proces hromadného odkyselování (využíván také i pro individuální

odkyselování) byl pojmenován podle čínského boha, který chrání papír a knihy před poškozením v důsledku požáru, červy a zloději [37].

Proces Wei T'o prošel různé evoluce při hledání správného a dobře pracujícího odkyselovacího činidla, které není příliš citlivé na vlhkost a je stabilní [33]. Zpočátku byl využíván roztok MMMK ve freonu, který byl později nahrazen sloučeninami fluóru a chlóru [38, 39]. Aby bylo zajištěno dokonalé rozpuštění neutralizačního činidla, přidává se pomocné polární rozpouštědlo ve formě metanolu. Běžně se používají 1–2% roztoky a alkalická rezerva je asi 2 % uhličitanu hořečnatého. Po ošetření se hodnota pH ustálí kolem hodnoty 8–9 [1].

Nevýhodou použití metanolu v procesu je jeho vysoká rozpouštěcí schopnost některých barviv, lepidel a pojiv [1]. Z toho vyplývá, že se musí dbát na zvýšenou pozornost při výběru dokumentu či knihy pro tento proces odkyselování, nesprávné rozhodnutí by mohlo knihu znehodnotit nebo v krajním případě zničit. Proto je důležité před celým procesem provést zkoušky rozpustnosti použitých barev.

MMMK se usazuje na vláknech papíru a reaguje se vzdušnou vlhkostí za vzniku směsi uhličitanu hořečnatého, hydroxidu hořečnatého a oxidu hořečnatého [38]:



Vzájemný poměr těchto vznikajících sloučenin závisí na množství přítomného oxidu uhličitého a vody ve vzduchu. Hydroxid hořečnatý, oxid hořečnatý a uhličitan hořečnatý reagují se silnými kyselinami za vzniku neutrálních solí.

Kyselina sírová reaguje s hydroxidem hořečnatým za vzniku síranu hořečnatého a vody:



Současně uhličitan hořečnatý reaguje s kyselinou a tvoří síran hořečnatý a oxid uhličitý a vodu:



Hydroxid hořečnatý a uhličitan hořečnatý [40] následně absorbují vzdušnou vlhkost za vzniku zásaditého uhličitanu hořečnatého ( $4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ), který se ukládá na vláknech papíru a působí zde jako alkalická rezerva:



Princip nanášení neutralizačního činidla na ošetřovaný materiál je pomocí sprejování nebo ponořením. Prvním krokem procesu ponoření je vakuové sušení, přičemž se z ošetřovaného materiálu redukuje vlhkost na hodnotu 0,5 %. Poté se přemístí do evakuované nádoby naplněné neutralizačním činidlem, kde reakční nádoba je pod zvýšeným tlakem z důvodu dostatečné impregnace stran. Po proběhnutí odkyselovacího kroku se zbytek činidla odstraní a následuje vakuové sušení. Posledním krokem je uložení ošetřeného materiálu do lepenkových krabic, aby se obsah vlhkosti vyrovnal vůči okolním podmínkám [1, 33, 38].

### **Lithco proces**

Lithium Corporation of America (Lithco), dceřiná společnost FMC Corporation, vyvinula bezpečné, netoxické proprietární ošetření a proces odkyselení, který prodlužuje životnost knih a papírových dokumentů [41]. Společnost FMC Corporation navrhla proces, v němž se využívaly sloučeniny hořčíku (původně magnesiumbutoxytriglykolát MG-3, později magnesiumbutylglykolát MBG), jako odkyselovací činidlo, které se rozpustí v rozpouštědle. Hojně se využíval jako rozpouštědlo freon, ale vzhledem k negativním vlivům na přírodní prostředí byl nahrazen heptanem. U MG-3 a MBG bylo zjištěno, že mají výbornou rozpustnost v těchto rozpouštědlech, aniž by bylo nutné použít polární pomocné rozpouštědlo [33].

Proces se skládá v podstatě ze tří kroků: předsušení, impregnace s účinnou složkou a odstranění rozpouštědla. Během předsušení se odstraní nadbytečná vlhkost z ošetřovaných papírů na 2 % [41]. Poté jsou v reakční komoře zaplaveny papíry na 10 minut neutralizačním roztokem. Posledním krokem je odpaření přebytečného neutralizačního roztoku a vysušení ošetřených papírů teplem za zvýšeného tlaku [1].

### **Bookkeeper®**

Velmi perspektivní neutralizační metodou se jeví Bookkeeper® proces vyvinutý v Koppers Company Laboratories [32]. Odkyselovací látkou jsou mikročástice oxidu hořečnatého MgO (velikost částic méně než 1  $\mu\text{m}$ ) dispergované v perfluorheptanu nebo v n-propanolu [33]. Koncentrace oxidu hořečnatého v disperzi je 2,5  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Do disperze se přidává povrchově aktivní látka, kyselina polyoxyperfluoroalkanová, která zaručuje, aby disperze byla stabilní a nedocházelo ke koagulaci. Princip nanášení neutralizačního činidla na ošetřovaný materiál je pomocí sprejování nebo ponořením. Odkyselení probíhá postupně dle níže uvedených rovnic [1, 38]. Oxid hořečnatý reaguje se vzdušnou vlhkostí za vzniku

hydroxidu hořečnatého, který dále reaguje s přítomným oxidem uhličitým za vzniku uhličitanu hořečnatého.



Hydroxid hořečnatý, oxid hořečnatý a uhličitan hořečnatý reagují se silnými kyselinami za vzniku neutrálních solí. Část oxidu hořečnatého neutralizuje přítomné kyseliny, zatímco nezreagovaná část vytváří alkalickou rezervu.



Existují dvě technologie, kdy Bookkeeper I a II byly vyvinuty pro odkyselení volných listů papíru a knih s mimořádnými rozměry a technologie Bookkeeper III byl obecně vyvinut pro odkyselení knih. Technologie Bookkeeper III využívá čtyři válcové vertikální nádoby se speciálním nosičem pro vějířovité uchycení knih. V prvním kroku je nádoba naplněna disperzí oxidu hořečnatého za sníženého tlaku. V dalším kroku je knihami asi 10 až 15 minut intenzivně pohybováno pomocí držáku. Ve třetím kroku jsou knihy vytaženy nad odkyselovací disperzí a přebytek disperze je vypuštěn. Držák s knihami se přemístí do odpařovací nádoby, kde dochází asi k 90minutovému vakuovému odpařování nosné kapaliny a její recyklaci. Celý proces trvá přibližně 16 hodin [1, 38]. Určitým nedostatkem metody je tvorba nedostatečně velké alkalické rezervy u hodně klížených papírů a knih se silným knižním blokem [32].

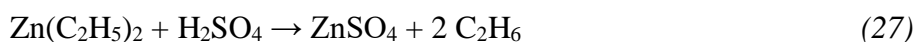
### **CSC Booksaver<sup>®</sup>**

Společnost CSC vyvinula technologii odkyselení CSC Booksaver<sup>®</sup>, která v současné době patří mezi nejúčinnější na světě pro zachování knih a dokumentů. Neutralizačním médiem této technologie je uhličitan di-n-propanolátu hořečnatého rozpuštěný v n-propanolu, jako nosič byl zvolen fluorovaný uhlovodík heptafluorpropan (HFC-227) [32]. HFC-227 je netoxický, nehořlavý, bez zápachu, a nemá žádný potenciál narušovat ozónovou vrstvu. Výhodou je, že papír s běžným obsahem vlhkosti nemusí být předsušen. Pouze zvláště citlivé papíry se musí stabilizovat vysušením po dobu 12 až 24 hodin při maximální teplotě 50 °C [33]. Určitým nedostatkem metody je tvorba nedostatečně velké alkalické rezervy u hodně klížených papírů a knih se silným knižním blokem [32].

### 1.7.2.3 Procesy neutralizace v plynné fázi

#### Akzo proces (DEZ)

Akzo proces byl vyvinut na začátku roku 1970 v USA [42]. Tento proces využívá plynné médium k hromadné neutralizaci. Účinná látka je zde dietylzinek, což je organokovová sloučenina, která neutralizuje kyselinu sírovou přítomnou v papíru za vzniku síranu zinečnatého a etanu [1, 32].



První krok v procesu, fáze sušení, zahrnuje umístění knihy do uzavřené nádoby, kde je vzduch nejprve nahrazen dusíkem, a potom se aplikuje vakuum při teplotě 40 °C po dobu dostatečně dlouhou, aby se zmenšil obsah vlhkosti v papíru na přibližně 0,5 %. Při takto nízkých hodnotách vlhkosti je možná přeměna DEZ na ZnO, který po reakci se zbytkovou vodou vytváří Zn(OH)<sub>2</sub>. ZnO slouží jako alkalická rezerva. Ve druhé fázi procesu následuje samotné ošetření parami DEZ ve vakuu při teplotě -20 až -30 °C, který se přidává postupně, s postupným vývojem etanu. DEZ a etan, který vzniká v průběhu tohoto procesu, je poté separován a recyklován. Poslední krok je obnovení vlhkosti papíru, které probíhá v komoře přidáváním par vody a oxidu uhličitého [33].

DEZ je jedovatá těkavá kapalina, která agresivně reaguje při styku se vzduchem, vodou a teplotami nad 150 °C. V současnosti se už prakticky nevyužívá [1].

#### 1.7.2.4 Neutralizace pomocí prokládání listy papíru

Jednou z nejjednodušších a cenově výhodných metod odkyselení kyselého papíru, je neutralizace listy papíru, které jsou impregnované uhličitanem vápenatým, který je v přímém kontaktu s kyselým papírem. Neutralizovány mohou být jak jednotlivé listy, tak i knihy, přičemž u knih se musí dávat pozor na množství proložených listů, aby nedošlo k velkému nárůstu objemu knihy, což může vést k poškození hřebu knihy [33, 34].

## **2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

### **2.1 Experimentální materiál**

Pro experimentální část diplomové práce byl použit tiskový ruční papír a tiskařská čern s pigmentem lampové saze.

#### **2.1.1 Tiskový papír**

Ruční tiskový papír byl dodán Ruční papírnou Velké Losiny, a.s. Plošná hmotnost tohoto papíru je  $120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ . Papír byl vyroben z textilních vláken. Jeho složení je 60 % bavlny a 40 % lnu. Papír také obsahuje klíždla ve formě 2% roztoku technické želatiny. Klih byl srážen 0,08% roztokem dodekahydrátu síranu hlinitodraselného (kamenec hlinitý). Ruční papír má hodnotu pH 7,9.

#### **2.1.2 Tiskařská čern**

Pro experimentální část byla připravena jedna formulace tiskařské černě. Tiskařská čern obsahovala lampové saze (20 hm. %) a předpolymerovaný lněný olej (80 hm. %).

##### **Lněný olej**

Pojidlem tiskařské černě byl předpolymerovaný lněný olej 3227. Tento lněný olej byl polymerovaný v inertní atmosféře dusíku (tzv. stand oil). Jednalo se o žluto-hnědou viskózní kapalinu bez obsahu těkavých organických látek. Jeho viskozita byla přibližně  $7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Předpolymerovaný lněný olej dodala firma UMTON barvy.

##### **Lampové saze**

Pigmentem tiskařské černě byly lampové saze (Flammruß: Lampenschwarz 47250) od výrobce Kremer Pigmente. Hustota částic je  $1,7\text{--}1,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  při teplotě  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **2.2 Použité experimentální přístroje**

Pro měření a vyhodnocování vzorků bylo použito několik přístrojů, a to zejména nátiskový stroj IGT C1, oděrový přístroj Digital Ink Rub Tester, spektrofotometr X-Rite GretagMacbeth SpectroEye, klimatizační komora Sanyo Gallenkamp PLC a pH metr handylab pH 11.

### **2.2.1 Nátiskový stroj IGT C1**

Společnost IGT Testing System se zabývá vývojem a výrobou nátiskových a dalších zařízení. Řada nátiskových zařízení IGT C1-x (x – různé varianty přístrojů) slouží především k testování ofsetových barev. Nátiskové zařízení IGT C1 slouží k nátisku barevných proužků s opakovatelnou reprodukovatelností s maximální šířkou tisku 35 mm a délkou 200 mm. Vytištěné vzorky jsou následně určeny pro další experimentální zkoušky a stanovení parametrů barvové vrstvy (optická hustota, množství přenesené barvy, barvová odchylka a další). Nátiskové zařízení se skládá z tiskové jednotky a barevníku. Barevník se skládá ze dvou hliníkových válců a jednoho gumového válce. Barva je dávkována a nanášena pomocí IGT pipety. Samotná tisková jednotka se skládá z vyměnitelného tiskového válce a tlakového válce (nastavitelná přítlačná síla v rozmezí 100–1000 N). Tisková rychlost je  $0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### **2.2.2 Klimatizační komora Sanyo Gallenkamp PLC**

Jedná se o klimatizační komoru, která je schopna přesně udržet konstantní teplotu a relativní vlhkost vzduchu, tudíž je vhodná pro urychlené stárnutí působením tepla ve vlhké atmosféře splňující normu ISO 5630-3. Tato norma je použita, v této diplomové práci, pro urychlené stárnutí vzorků, která je popsána v kapitole 1.5.1.

### **2.2.3 Oděrový přístroj Digital Ink Rub Tester**

Digital Ink Rub Tester je poloautomatický přístroj určený pro odírání barvových vrstev. Obsahuje digitální počítadlo, na kterém lze nastavit různý počet taktů za minutu. K odírání využívá dvě různě těžká závaží o hmotnosti 0,9 a 1,8 kg. Na vybrané závaží se přichytí nepotištěný materiál, který byl použit pro tisk testovaného vzorku. Samotný oděr probíhá tak, že na odírací plošku se přilepí testovaný vzorek, položí se na něj závaží s přichyceným nepotištěným materiálem a dojde k oděru. Oděrové stopy jsou následně měřeny a vyhodnocovány.

### **2.2.4 Spektrofotometr X-Rite GretagMacbeth SpectroEye**

Jedná se o optický fotometr, který měří odrazová spektra barevných ploch v oblasti viditelného záření (v rozmezí 380–780 nm). Spektrofotometr může být také propojen s výpočetní technikou. Veškeré nastavení spektrofotometru je možné provádět přímo na něm nebo pomocí programu v počítači. Lze předem nastavit standardizované pozorovatele, standardizované osvětlení, použité filtry a měřené parametry. Na základě změřených spekter



umožňuje vypočítat různé parametry, jako například barvové souřadnice CIE  $L^*a^*b^*$ , optickou hustotu a další.

### **2.2.5 pH metr handylab pH11**

Jde o zařízení sloužící k měření povrchového pH od společnosti SCHOTT Instruments. Povrchový pH metr je přenosný, s jednoduchým ovládním a obsahuje speciální elektrodu vhodnou pro kontaktní měření pH. Samotné měření probíhá tak, že se aplikuje předem definované množství destilované vody na vzorek, přiloží se elektroda a probíhá měření (zapisování aktuální hodnoty pH).

## **2.3 Experimentální postup**

Příprava, zhotovení, ošetřování, testování a vyhodnocování vzorků probíhalo v několika krocích. Nejdříve bylo potřeba připravit vhodnou tiskařskou čern v dostatečném množství a vytisknout potřebné vzorky. Po vytištění, vzorky schnuly 72 dnů za laboratorní teploty a následně byly zaslány do Národního archívu v Praze, kde došlo k urychlenému stárnutí ve vlhké atmosféře po dobu 30 dnů. Po urychleném stárnutí se vzorky podrobily neutralizačním procesům a polovina ošetřených vzorků opět podstoupila urychlené stárnutí ve vlhké atmosféře po dobu 30 dnů. Určitá část vzorků zůstala nestárnuta a neošetřena z důvodu následného porovnání vlivů neutralizace a urychleného stárnutí.

Ošetřené vzorky byly podrobeny různým testům, konkrétně testování mechanické stability barvové vrstvy oděrem a měření povrchového pH.

### **2.3.1 Příprava tiskařské černě**

Tiskařská čern byla zhotovena z pigmentu lampové saze a předpolymerovaného lněného oleje v poměru 1:4, tedy 6,25 gramů lampových sazí a 25 gramů lněného oleje. Obě složky tiskařské černě byly důkladně smíchány, aby se docílilo rovnoměrné disperze pigmentu v pojidle.

### **2.3.2 Tisk vzorků**

Nanesení vrstvy tiskařské černě na papír probíhalo pomocí laboratorního nátiskového stroje IGT C1 za použití gumového válečku o tiskové šíři 35 mm a obvodu 200 mm. Přítlačná síla při tisku byla nastavena na hodnotu 400 N. Do soustavy rozvalovacích válců byla pomocí pipety

aplikována tiskařská čern, která byla přibližně minutu rozvalována. Poté byl k rozvalovacím válcům přiložen válec tiskový (gumový váleček) a navalování na tiskový válec trvalo 20–30 s. Množství přenesené barvy bylo určeno z rozdílu hmotností válečku před a po tisku, které se pohybovalo v průměru 0,043 g, tj. 5,8 g·m<sup>-2</sup>. Po každém otisku bylo pomocí pipety aplikováno na soustavu rozvalovacích válců 0,02 ml barvy pro každý vzorek. Po vytištění byly vzorky sušeny na vzduchu za laboratorní teploty. Celkem bylo vytištěno 66 vzorků, které byly rozstříženy na dvě části z důvodu dalšího zpracování, tj. celkem 132 vzorků. Pro každou variantu stárnutí a ošetření (celkem 11 skupin, viz tabulka 5) bylo určeno 12 vzorků. U každého vzorku byla 3× naměřena optická hustota spektrofotometrem (D50, 2°). Naměřené hodnoty byly zprůměrovány a optická hustota vzorků se pohybovala v rozsahu 1,05–1,14.

Tabulka 5 Přehled 11 skupin vzorků s různou variantou stárnutí a ošetření

Skupina vzorků	Varianta stárnutí a ošetření		
1.	N		
2.	NM		
3.	NH		
4.	S		
5.	SM		
6.	SH		
7.	NMS	<b>Legenda</b>	
8.	NHS	N	Vzorek nestárnutý (původní)
9.	SS	S	Vzorek stárnutý vlhkým teplem
10.	SMS	M	Vzorek ošetřený MMMK
11.	SHS	H	Vzorek ošetřený hydrogenuhličitanem

### 2.3.3 Stárnutí vzorků

Vzorky byly podrobeny urychlenému stárnutí ve vlhké atmosféře při 80 °C a 65% relativní vlhkosti v klimatizační komoře (splňující normu ISO 5630-3). Vzorky byly do klimatizační komory zavěšeny po dobu 30 dnů. Po urychleném stárnutí byly vzorky ošetřeny a určitá část vzorků byla podrobena opětovnému stárnutí po dobu 30 dnů.

### 2.3.4 Ošetřování vzorků

Ošetřované vzorky byly podrobeny neutralizačním procesům v Národním archivu České republiky v Praze. Při jednotlivých procesech byl použit běžný postup, který se používá při

ošetřování dokumentů a archiválií. Ošetřování probíhalo za odborné asistence a dozoru zkušených pracovníků národního archivu.

### **Neutralizace pomocí MMMK**

Ošetřované vzorky byly namáčeny do 0,8% roztoku MMMK v metanolu po dobu jedné minuty. Z bezpečnostních důvodů bylo nezbytně nutné pracovat v digestoři a v ochranných rukavicích. Po uplynutí jedné minuty byly vzorky vytaženy pomocí pipety z mělké lázně neutralizačního činidla na filtrační papír. Vzorky se po ošetření sušily za laboratorní teploty přibližně jednu hodinu.

### **Neutralizace vodním roztokem hydrogenuhličitanů**

Ošetřované vzorky byly namáčeny do vodní lázně obohacené směsí hydrogenuhličitanu vápenatého a hydrogenuhličitanu hořečnatého. Vzorky byly namočené ve vodní lázni po dobu 20 minut. Po uplynutí této doby byly vzorky umístěny do sušicího regálu a sušily se za laboratorní teploty. Vodní lázeň byla připravena obohacováním demineralizované (DEMI) vody v zařízení Herco (obrázek 14). DEMI voda byla připravena reverzní osmózou; jejím cílem bylo odstranit z vody nežádoucí ionty, zejména pak kationty Fe a Na. Demineralizovaná voda dále přecházela přes dolomity, kde byla obohacována kationty Ca a Mg. Pro vznik hydrogenuhličitanů se do systému zavedl CO<sub>2</sub>. Během obohacování byla sledována vodivost a pH vodního roztoku. Hodnota vodivosti byla 2,33 mS·cm<sup>-1</sup> a pH 7,32. Po obohacování byl vodní roztok hydrogenuhličitanů přenesen do nádoby, kde byla vykonána samotná neutralizace ošetřovaného materiálu.



Obrázek 14 *Obohacovací zařízení Herco [43]*

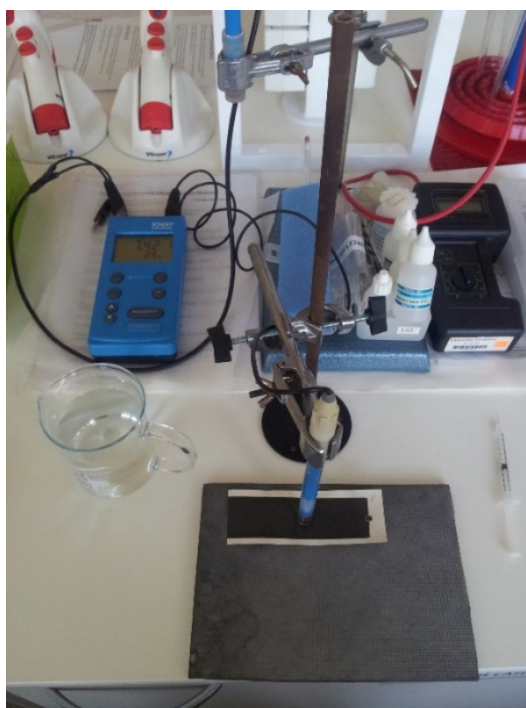
1. nádoba s DEMI vodou, 2. kontrolní prvky reverzní osmózy, 3. konduktometr, 4. pH metr,
5. dolomity s Ca a Mg ionty, 6. nádoba s CO<sub>2</sub>, 7. nádoba s vodním roztokem hydrogenuhličitanů

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

#### 3.1 Hodnocení mechanické stability vrstvy tiskařské černě

K hodnocení mechanické stability vrstvy tiskařské černě byl použit přístroj Digital Ink Rub Tester k testu odolnosti vůči oděru. K zjištění povrchových změn pH barvových vrstev byl použit pH metr handylab pH11 (SCHOTT Instruments) vybavený elektrodou BlueLine 27.

Nejdříve bylo provedeno proměření povrchového pH, za laboratorní teploty 25 °C, pro všechny připravené vzorky pomocí pH metru, kdy před začátkem měření byla provedena kalibrace přístroje (obrázek 15). K měření byly použity vzorky potištěné tiskařskou černí pro každou variantu stárnutí a ošetření, které jsou zahrnuty v tabulce 5.

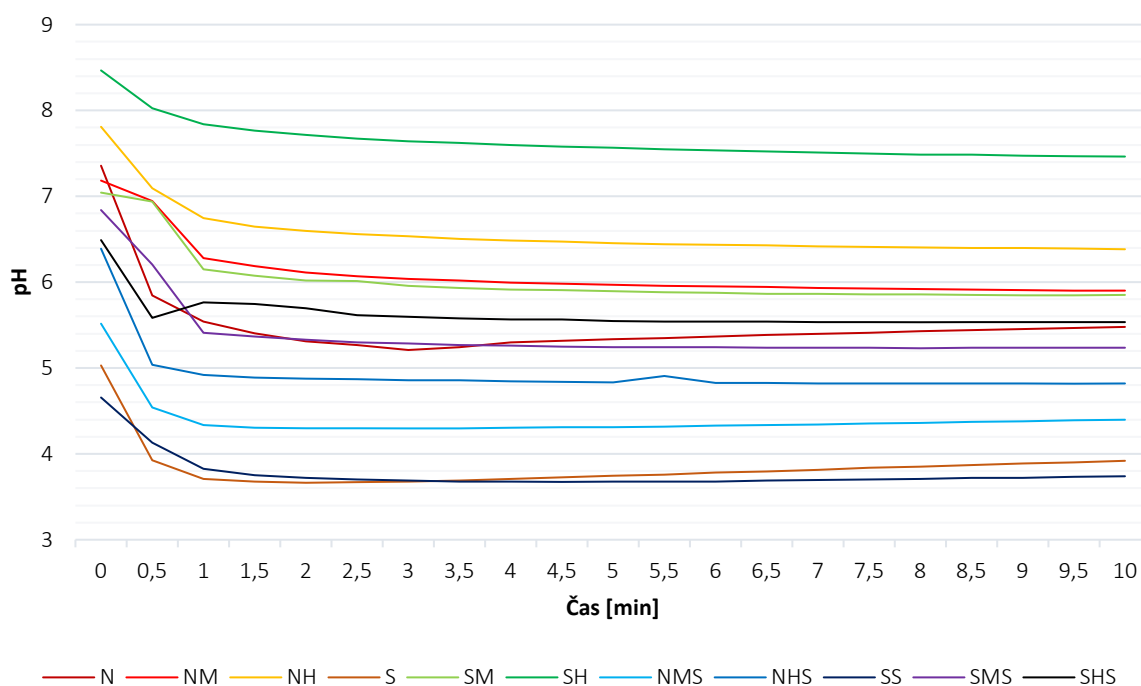


Obrázek 15 Měření povrchového pH

Na povrch vytištěné barvové vrstvy bylo aplikováno 0,02 ml destilované vody pomocí injekční stříkačky. Po této aplikaci byla na povrch přiložena kontaktní měřící elektroda a proběhlo měření, které trvalo pro každý vzorek 10 minut, přičemž každých 30 sekund byla zapsána aktuální hodnota pH. Každý vzorek byl proměřen 3× a byla vypočítána průměrná hodnota.

Norma T 529 om-99 [44], která se zabývá měřením povrchového pH papíru, doporučuje odečítání pH hodnot po 10 minutách měření, protože do této doby dochází k ustalování (vyrovnání) hodnot pH. Na základě normy T 529 om-99 bylo pro experiment zvoleno odečítání pH hodnot na 10. minutě. Na obrázku 16 je viditelný průběh časových závislostí naměřených

průměrných hodnot pH pro každou variantu stárnutí a ošetření, přičemž konkrétní průměrné hodnoty pH v 10 minutách jsou znázorněny v tabulce 6. Směrodatná odchylka všech vzorků v 10 minutách se pohybovala v rozmezí hodnot 0,03–0,33.



Obrázek 16 Časové závislosti naměřených průměrných hodnot pH pro každou variantu stárnutí a ošetření

Tabulka 6 Naměřené průměrné hodnoty pH všech testovaných vzorků odečtené na 10. minutě

Vzorky	N	S	SS	NM	NH	SM	SH	NMS	NHS	SMS	SHS
pH	5,48	3,92	3,74	5,90	6,38	5,85	7,46	4,40	4,82	5,23	5,54

Dále bylo provedeno proměření mechanické stability tiskařské černě na všech připravených vzorcích (tabulka 5). Pomocí přístroje Digital Ink Rub Tester (obrázek 17) bylo provedeno samotné odírání potištěné vrstvy protikusem nepotištěného ručního papíru a zvoleným závažím o hmotnosti 1,8 kg. Přístroj byl nastaven na rychlost 85 cyklů za minutu. Pro každou skupinu vzorků byly použity tři vzorky s různým počtem oděrových taktů (10, 50, 100), tj. celkem 9 vzorků. Směrodatná odchylka všech vzorků se pohybovala v rozmezí hodnot 0,61–2,46.



Obrázek 17 Digital Ink Rub Tester [45]

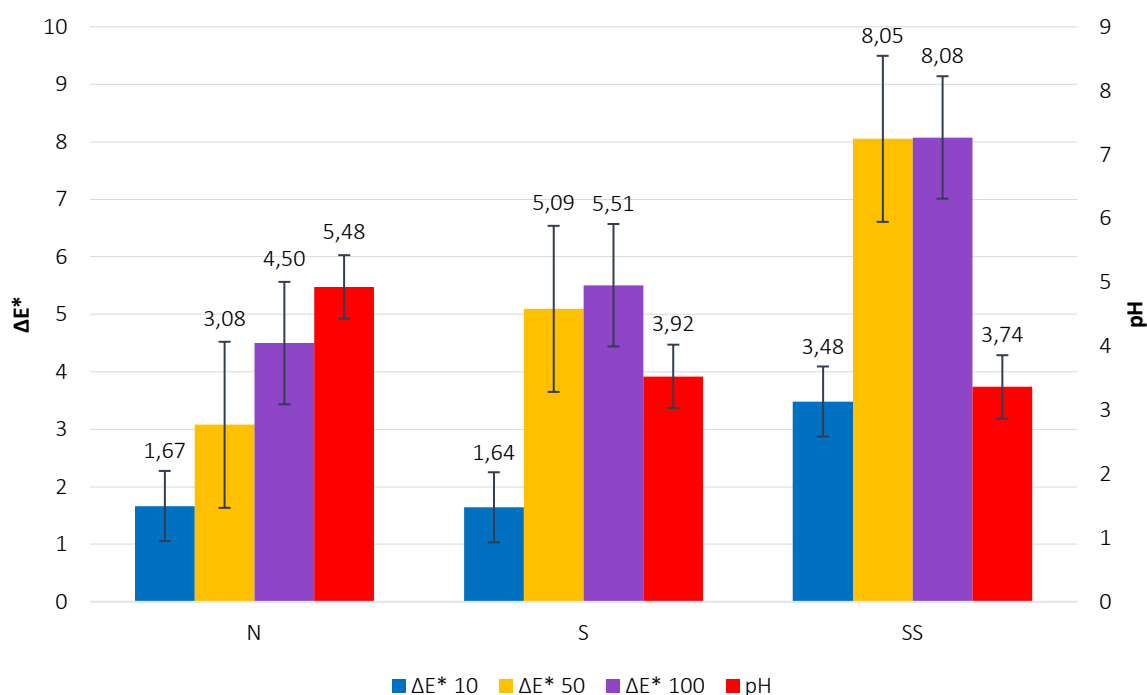
Po oděru všech vzorků byly spektrofotometrem SpectroEye naměřeny hodnoty  $L^*a^*b^*$ , z nichž byla následně vypočítána průměrná hodnota barvové odchylky ( $\Delta E^*$ ) oděrových stop a čistého ručního papíru. Spektrofotometr byl nastaven na osvětlení D50 a 2° pozorovatele.

### 3.1.1 Vliv urychleného stárnutí

Z obrázku 18 je zřejmé, že na nestárnutém, stárnutém a 2× stárnutém vzorku při všech taktech se odolnost vůči oděru snižuje. Při všech oděrových taktech se tedy prokázalo, že v důsledku urychleného stárnutí dochází ke snížení odolnosti vůči oděru. Jedinou výjimkou je, že odolnost vůči oděru při 10 taktech u nestárnutého vzorku, je téměř stejná jako u stárnutého vzorku, což je pravděpodobně způsobeno chybou měření.

Při 50 a 100 taktech bylo prokázáno, že urychlené stárnutí způsobuje narušení a zhoršení mechanické stability vrstvy tiskařské černě, což je způsobeno degradací lněného oleje, kdy zesíťovaná vrstva nestárnutého vzorku vykazuje vyšší mechanickou stabilitu.

Působením urychleného stárnutí vlhkým teplem na barvovou vrstvu tiskařské černě dochází k degradačním procesům, kde dochází ke štěpení mastných kyselin, které jsou obsažené v lněném oleji, za vzniku nízkomolekulárních produktů. Tyto produkty se mohou dále oxidovat na kyseliny, které zapříčiní pokles hodnot pH a snížení mechanické stability tiskařské černě, tedy zvýšení barvových odchylek oděrových stop.



Obrázek 18 Průměrné hodnoty barvových odchylek N, S a SS vzorků při všech taktech oděru a hodnoty pH

### 3.1.2 Vliv neutralizace na nestárnuté a stárnuté vzorky

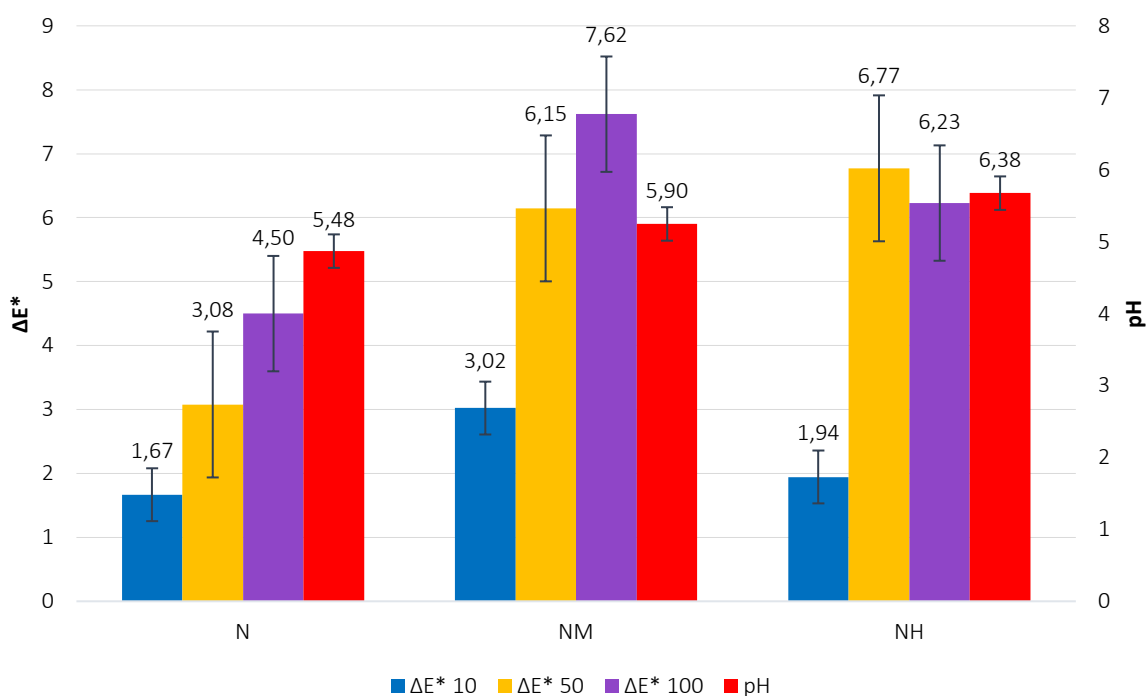
#### Nestárnuté vzorky

Z obrázku 19 je patrné, že u nestárnutých ošetřených vzorků pomocí neutralizačních činidel MMMK a hydrogenuhličitanů je odolnost vůči oděru nižší než u nestárnutých neošetřených vzorků.

Při oděrových taktách 10 a 100 došlo u vzorků, které byly ošetřeny látkou MMMK, k vyššímu snížení odolnosti vůči oděru, oproti vzorkům ošetřeným hydrogenuhličitanem. Opačný výsledek se projevil při oděrovém taktu 50, kde došlo k vyššímu snížení odolnosti vůči oděru u vzorků ošetřených hydrogenuhličitanem, což může být způsobeno chybou měření. Tato chyba měření mohla být způsobena příliš vysokou hodnotou oděru.

Vyšší hodnoty oděru vzorků ošetřených látkou MMMK mohou být pravděpodobně vysvětleny přítomností MMMK v metanolu, kdy metanol může více reagovat s barvou vrstvy tiskařské černě a vyšší reaktivitou MMMK s barvou vrstvy. Vyšší hodnoty oděru pravděpodobně způsobila neutralizační činidla, která zapříčinila zmýdelnění povrchu.

Vlivem neutralizačních činidel MMMK a hydrogenuhličitanů došlo i k nárůstu hodnot pH. Z toho vyplývá, že nárůst hodnot pH může být způsoben usazením alkalických látek, obsažených v neutralizačních činidlech, na povrchu vrstvy tiskařské černě. K vyššímu nárůstu hodnot pH došlo u vzorků ošetřených hydrogenuhličitanem.



Obrázek 19 Průměrné hodnoty barvových odchylek N, NM a NH vzorků při všech taktách oděru a hodnoty pH



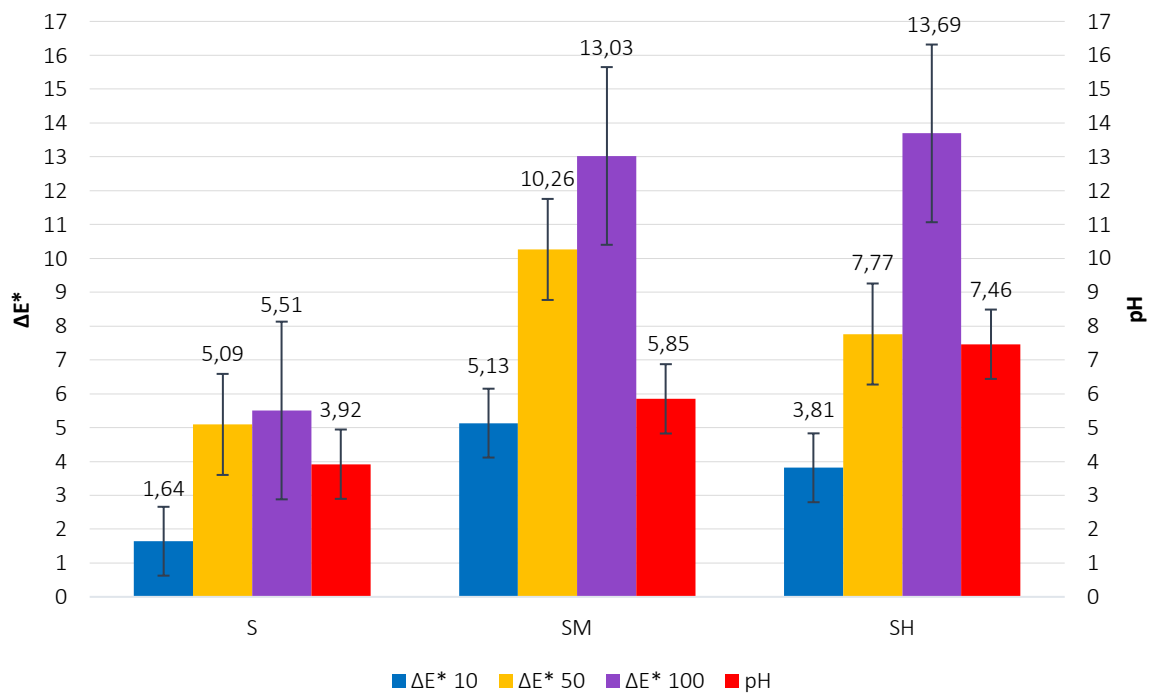
## **Stárnuté vzorky**

Z obrázku 20 je patrné, že u stárnutých ošetřených vzorků pomocí neutralizačních činidel MMMK a hydrogenuhličitanů je odolnost vůči oděru nižší než u stárnutých neošetřených vzorků. Při ošetření stárnutých vzorků neutralizačními činidly MMMK a hydrogenuhličitanů je reakce s barvou vrstvou vyšší než u nestárnutých vzorků, což způsobuje větší oděr.

Při oděrových taktách 10 a 50 došlo u vzorků, které byly ošetřeny látkou MMMK, k vyššímu snížení odolnosti vůči oděru, oproti vzorkům ošetřených hydrogenuhličitanem. Opačný výsledek se projevil při oděrovém taktu 100, kde došlo k vyššímu snížení odolnosti vůči oděru u vzorků ošetřených hydrogenuhličitanem, což může být způsobeno chybou měření. Tato chyba měření mohla být způsobena příliš vysokou hodnotou oděru.

Snížení mechanické odolnosti vůči oděru způsobily opět degradační procesy v tiskařské černi, které byly zapříčiněny urychleným stárnutím vlhkým teplem a reakcemi neutralizačních činidel. U stárnutých vzorků vlhkým teplem došlo k vyššímu narušení barvové vrstvy, vzniklo více degradačních produktů a došlo k vyšší reaktivitě neutralizačních činidel s barvou vrstvou. Tyto všechny faktory způsobily i vyšší oděry barvových vrstev, oproti vzorkům, které byly nestárnuté a ošetřené neutralizačními činidly. Vyšší hodnoty oděru prokázalo neutralizační činidlo MMMK, kdy stejný výsledek byl i u nestárnutých vzorků.

Z pohledu pH došlo k vyššímu nárůstu hodnot pH u vzorků ošetřených hydrogenuhličitanem. Ošetření stárnutých vzorků hydrogenuhličitanem probíhalo delší dobu (20 min.) než u vzorků ošetřených MMMK (1 min.), a tato doba mohla být klíčová pro reakci mezi vzniklými kyselinami po urychleném stárnutí a neutralizačními činidly. Další důvod může být ten, že na barvové vrstvě se mohlo usadit více alkalických látek z hydrogenuhličitanů. Z těchto důvodů je možné i vysvětlit, proč je hodnota pH u hydrogenuhličitanů vyšší než u stárnutých vzorků ošetřených látkou MMMK.



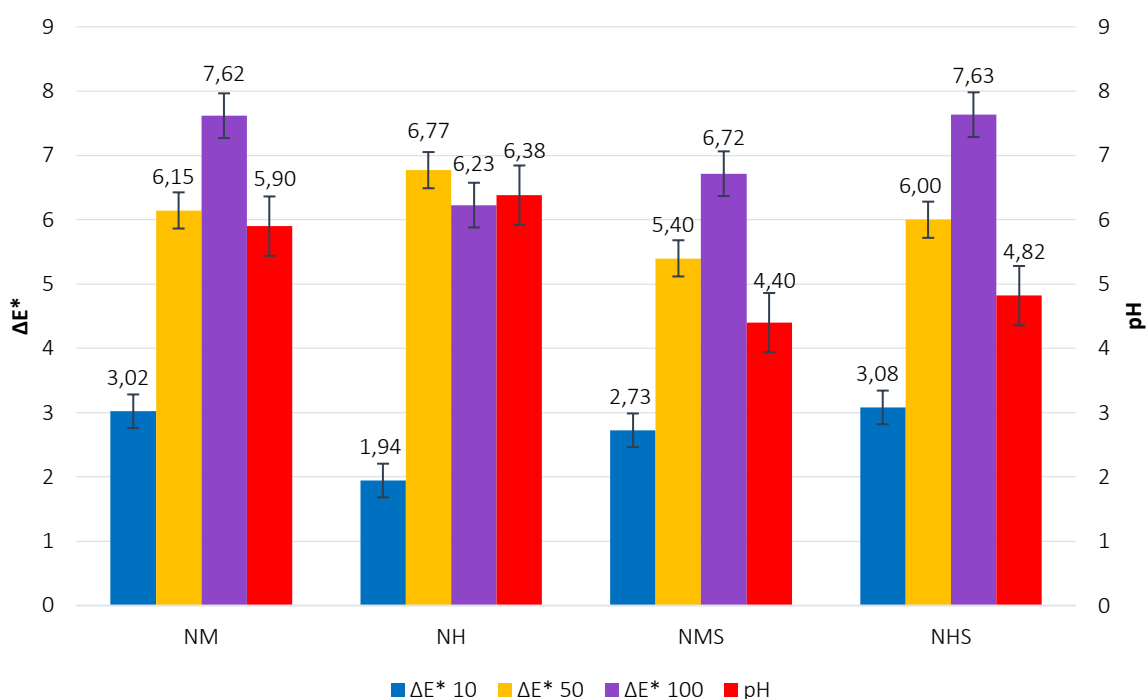
Obrázek 20 Průměrné hodnoty barvových odchylek S, SM a SH vzorků při všech taktech oděru a hodnoty pH

### 3.1.3 Vliv následného stárnutí na neutralizované vzorky

#### Nestárnuté vzorky

Z obrázku 21 vyplývá, že rozdíl mezi nestárnutými ošetřenými vzorky a následně stárnutými vzorky je minimální. V důsledku následného stárnutí nestárnutých ošetřených vzorků neutralizačním činidlem MMMK nedošlo ke zhoršení odolnosti vůči oděru, a tedy nemá vliv na mechanickou stabilitu tiskařské černě. U vzorků ošetřených hydrogenuhličitanem došlo ke zhoršení odolnosti vůči oděru (s výjimkou oděrového taktu 50).

Hodnoty pH po následném stárnutí vzorků jsou nižší a vyšší hodnoty pH opět projevily vzorky ošetřené hydrogenuhličitanem.



Obrázek 21 Průměrné hodnoty barvových odchylek NM, NH, NMS a NHS vzorků při všech taktach oděru a hodnoty pH

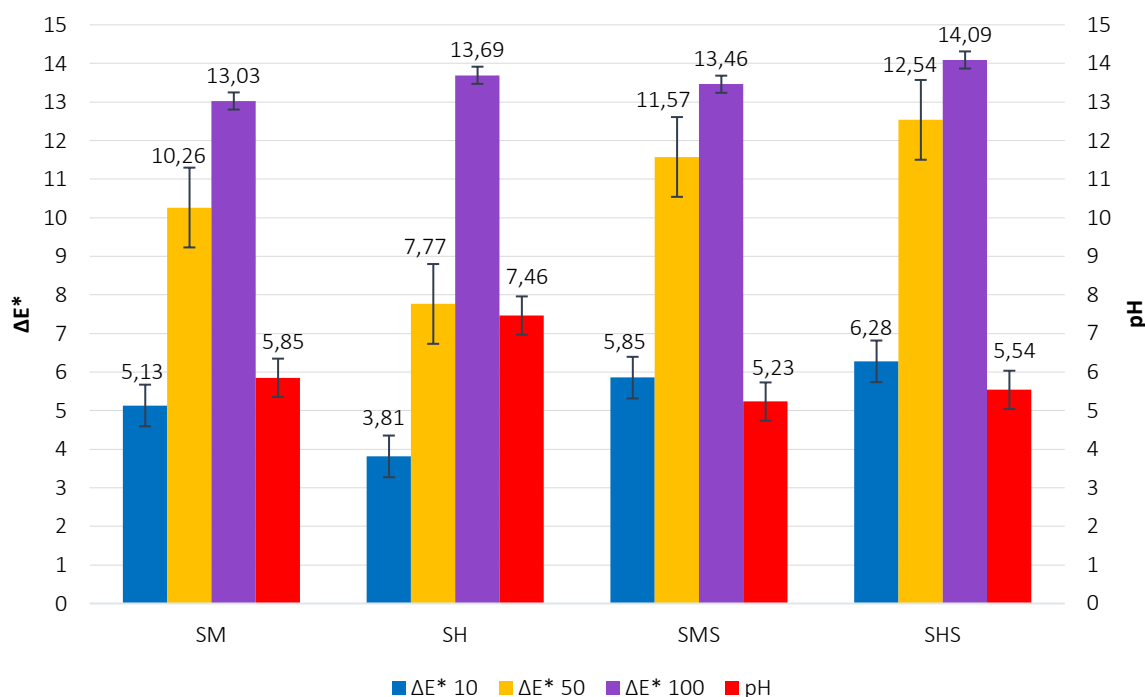
## Stárnuté vzorky

Z obrázku 22 vyplývá, že rozdíl mezi stárnutými ošetřenými vzorky a následně stárnutými vzorky látkou MMMK je nepatrný, ale u vzorků ošetřených hydrogenuhličitany je výraznější. Mechanická stabilita barvové vrstvy tiskařské černě se zhoršuje s následným stárnutím.

V důsledku následného stárnutí již stárnutých vzorků ošetřených neutralizačními činidly došlo ke zhoršení odolnosti vůči oděru při oděrových taktech 10 a 50. Při oděrovém taktu 100 došlo k naměření vysokých hodnot oděrů, kde rozdíly mezi vzorky byly minimální a nelze je objektivně hodnotit.

Snížení mechanické odolnosti vůči oděru způsobily opět degradační procesy v tiskařské černi, které byly zapříčiněny urychleným stárnutím vlhkým teplem a reakcemi neutralizačních činidel.

Hodnoty pH po následném stárnutí vzorků jsou nižší a vyšší hodnoty pH opět projevily vzorky ošetřované hydrogenuhličitany.



Obrázek 22 Průměrné hodnoty barvových odchylek SM, SH, SMS a SHS vzorků při všech taktech oděru a hodnoty pH

## 4 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo ověřit vliv neutralizačních činidel a urychleného stárnutí na stabilitu vrstvy tiskařské černě.

Pro experiment byly připraveny vzorky potištěné tiskařskou černí, která byla složena z předpolymerovaného lněného oleje a lampových sazí. Připravené vzorky byly podrobeny urychlenému stárnutí pomocí vlhkého tepla a byly ošetřeny neutralizačními činidly MMMK a hydrogenuhličitany. Byla měřena změna povrchového pH vrstvy tiskařské černě a testem odolnosti proti oděru mechanická stabilita.

Diplomová práce potvrdila, že vliv urychleného stárnutí vlhkým teplem a neutralizačních činidel MMMK a hydrogenuhličitanů způsobí pokles mechanické stability tiskařské černě. Snížení mechanické odolnosti vůči oděru způsobily degradační procesy v tiskařské černi, které byly zapříčiněny urychleným stárnutím vlhkým teplem a reakcemi neutralizačních činidel.

U nestárnutých vzorků ošetřených neutralizačním činidlem MMMK nedošlo vlivem následného stárnutí ke zhoršení odolnosti vůči oděru, tudíž nemá vliv na mechanickou stabilitu tiskařské černě. Naopak u nestárnutých vzorků ošetřených hydrogenuhličitany došlo ke zhoršení odolnosti vůči oděru, až na výjimku při oděrovém taktu 50.

Při porovnání stárnutých ošetřených vzorků a následně stárnutých vzorků látkou MMMK došlo k nepatrnému zhoršení odolnosti vůči oděru, ale u vzorků ošetřených hydrogenuhličitany se prokázalo výraznější zhoršení. Mechanická stabilita barvové vrstvy tiskařské černě se tedy zhoršuje s následným stárnutím.

K vyššímu nárůstu hodnot pH došlo vždy u vzorků ošetřených hydrogenuhličitany.

Daná problematika o vlivu neutralizačních činidel na stabilitu tiskařské černě je zajímavá a důležitá pro ochranu starých archiválií. Tato problematika by měla být dále studována a zkoumána, se zaměřením na identifikaci degradačních produktů v tiskařské černi, například plynovou chromatografií.

## 5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1.] ĎUROVIČ, Michal. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. V Praze: Paseka, 2002. ISBN 8071853836.
- [2.] ANDRÉS, Louis Edgar. *Oil colours and printers' inks*. London, Scott, Greenwood & co.; New York, D. Van Nostrand co., 1903.
- [3.] TROJAN, Miroslav., Petr KALENDA a Zdeněk ŠOLC. *Technologie anorganických pigmentů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. ISBN 80-851-1339-2.
- [4.] HUDEČEK, Karel. *Tiskové barvy*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1964. Polygrafická edice.
- [5.] KADERÁBEK, Vladimír a Jan ČERNÝ. *Polygrafické materiály*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1989. ISBN 8085113074.
- [6.] UNDERWOOD, Norman a Thomas V. SULLIVAN. *The chemistry and technology of printing inks*. New York: D. van Nostrand Company, 1915. ISBN 1409793435.
- [7.] MARAVAL, Martine a Françoise FLIEDER. *The Stability of Printing Inks*. *Restaurator*. 1993, **14**(3), 141–171. ISSN 0034-5806.
- [8.] HÁJEK, J. a kol. *Využití infračervené spektrofotometrie pro sledování změn při oxidaci řepkového oleje*. *Chemické listy*. 1998, 92, s. 434–440.
- [9.] KALEDOVÁ, Andrea a Petr KALENDA. *Technologie nátěrových hmot I.: pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004. ISBN 8071946915.
- [10.] JARUŠEK, Jaroslav, Petr KALENDA a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Chemie filmotvorných látek*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1998. ISBN 8071941697.
- [11.] ZELINGER, Jiří. *Chemie v práci konzervátora a restaurátora*. 2., přeprac. a dopl. vyd. Praha: Academia, 1987.
- [12.] FOSTER, R., C.S. WILLIAMSON a J. LUNN. BRIEFING PAPER: Culinary oils and their health effects. *Nutrition Bulletin*. 2009, **34**(1), 4-47. ISSN 14719827.
- [13.] KORN, M, D SANTOS, B WELZ, M VALE, A TEIXEIRA, D LIMA a S FERREIRA. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review. *Talanta*. 2007, **73**(1), 1-11. ISSN 00399140.
- [14.] TŘESOHLAVÁ, Magdalena. *Srovnání tradičních a moderních konsolidačních prostředků pro zpevňování barevné vrstvy nástěnné malby*. Litomyšl, 2006. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování. Vedoucí práce Ing. Karol Bayer.
- [15.] MICHOTTE, D., H. ROGEZ, R. CHIRINOS, E. MIGNOLET, D. CAMPOS a Y. LARONDELLE. Linseed oil stabilisation with pure natural phenolic compounds. *Food Chemistry*. 2011, **129**(3), 1228-1231. ISSN 03088146.

- [16.] LAZZARI, Massimo a Oscar CHIANTORE. Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 1999, **65**(2), 303-313. ISSN 01413910.
- [17.] Fatty acid. In: *Encyclopædia Britannica* [online]. Encyclopædia Britannica, inc. 2015 [cit. 2016-10-20]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/fatty-acid>
- [18.] BEZDĚKOVÁ, Andrea, Mojmir BAROŇ a Jiří SOCHOR. *Základy biochemie: Lipidy* [online]. 2013. vyd. [cit. 2016-10-20]. Dostupné z: [http://web2.mendelu.cz/af\\_291\\_projekty2/vseo/stranka.php?prez=58](http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/stranka.php?prez=58)
- [19.] JIŘÍ DOSTÁL a kol. *Lékařská chemie II., Bioorganická chemie*, Brno: Masarykova univerzita, 2009. ISBN 9788021037892.
- [20.] KODÍČEK, Milan. *Biochemické pojmy: výkladový slovník*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2004. ISBN 807080551x.
- [21.] BELTRÁN, A., M. RAMOS, N. GRANÉ, M.L. MARTÍN a M.C. GARRIGÓS. Monitoring the oxidation of almond oils by HS-SPME–GC–MS and ATR-FTIR: Application of volatile compounds determination to cultivar authenticity. *Food Chemistry*. 2011, **126**(2), 603-609. ISSN 03088146.
- [22.] MILLS, John S. a Raymond. WHITE. *The organic chemistry of museum objects*. 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994. ISBN 0750616938.
- [23.] SOUCEK, M.D., T. KHATTAB a J. WU. Review of autoxidation and driers. *Progress in Organic Coatings*. 2012, **73**(4), 435-454. ISSN 03009440.
- [24.] MATEO-CASTRO, R., J. V. GIMENO-ADELANTADO, F. BOSCH-REIG, A. DOMÉNECH-CARBÓ, M. J. CASAS-CATALÁN, L. OSETE-CORTINA, J. DE LA CRUZ-CAÑIZARES a M. T. DOMÉNECH-CARBÓ. Identification by GC-FID and GC-MS of amino acids, fatty and bile acids in binding media used in works of art. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 2001-4-24, **369**(7-8), 642-646. ISSN 09370633.
- [25.] PRIVETT, O. S., M. L. BLANK, J. B. COVELL a W. O. LUNDBERG. Yellowing of oil films. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1961, **38**(1), 22-27. ISSN 0003021x.
- [26.] VÁVROVÁ, Petra. *Koroze a degradace papíru* [online]. VŠCHT Praha: Ústav chemické technologie restaurování památek, s. 41–60 [cit. 2016-11-05]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/6478984-3-4-koroze-a-degradace-papiru.html>
- [27.] MAŘÍK, Filip. *Degradace papírových dokumentů a možné způsoby nápravy: hromadné odkyselování a reformátování*. Praha, 2009. Bakalářská práce. Univerzita Karlova, Filozofická fakulta. Vedoucí práce Mgr. Jan Hutař.
- [28.] ZERVOS, Spiros a Irene ALEXOPOULOU. Paper conservation methods: a literature review. *Cellulose*. 2015, **22**(5), 2859-2897. ISSN 09690239.

- [29.] ISO 5630-1:1991(en). *International Organization for Standardization* [online]. [cit. 2016-11-06]. Dostupné z: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:5630:-1:ed-2:v1:en>
- [30.] ISO standard 5630-3, *Paper and board. Accelerated ageing. Part 3: Moist heat treatment at 80 °C and 65% relative humidity*, 1996.
- [31.] EXELOVÁ, Brigita. *Hromadné odkyselování dokumentů v knihovnách a archivech České republiky*. Knihovna [online]. 2011, roč. 22, č. 2, s. 5-27 [cit. 2016-11-08]. Dostupný z: <http://knihovna.nkp.cz/knihovna112/11205.htm>. ISSN 1801-3252.
- [32.] ĎUROVIČ, Michal a Hana Paulusová. *Hromadné odkyselování archivních a knihovních sbírek - stav v roce 1997* [online]. 2008 [cit. 2016-11-18]. ISSN 1214-6498. Dostupné z: <http://www.vkol.cz/cs/dokumenty/knihovni-obzor/clanek/hromadne-odkyselovani-archivnich-a-knihovnich-sbirek---stav-v-roce-1997>
- [33.] BATY, W. John, Crystal L. MAITLAND, William MINTER, Martin A. HUBBE, Sonja K. JORDAN-MOWERY. Deacidification for the conservation and preservation of paperbased works: a review. *BioResources*. 2010, **5**(3), 1955-2023. ISSN 1930-2126.
- [34.] ZERVOS, Spiros a Irene ALEXOPOULOU. Paper conservation methods: a literature review. *Cellulose*. 2015, **22**(5), 2859-2897. ISSN 09690239.
- [35.] BLÜHER, Agnes a Beat VOGELSANGERB. *Mass Deacidification of Paper*. CHIMIA International Journal for Chemistry, 2001, **55**(11), 981-989. ISSN 0009-4293.
- [36.] SPARKS, Peter G. *Technical Considerations in Choosing Mass Deacidification Processes. Report*. [online]. Commission on Preservation and Access, Washington, DC., 1990, 25 [cit. 2016-11-21]. Dostupné z: <http://files.eric.ed.gov/fulltext/ED324008.pdf>
- [37.] SCHWERDT, Peter. *Mass Deacidification Procedures for Libraries and Archives: State of Development and Perspectives for Implementation in the Federal Republic of Germany*. [online]. Commission on Preservation and Access, Washington, DC., 1989, 11 [cit. 2016-11-28]. Dostupné z: <http://files.eric.ed.gov/fulltext/ED314092.pdf>
- [38.] PORCK, Henk J. *Mass deacidification: an update on possibilities and limitations*. Washington: Commission on Preservation and Access, 1996. ISBN 1887334521.
- [39.] GIORGI, Rodorico, Claudio BOZZI, Luigi DEI, Chiara GABBIANI, Barry W. NINHAM a Piero BAGLIONI. Nanoparticles of Mg(OH)<sub>2</sub>: Synthesis and Application to Paper Conservation. *Langmuir*. 2005, **21**(18), 8495-8501. ISSN 07437463.
- [40.] BRANDIS, LEANNE. Summary and Evaluation of the Testing Sponsored by the Library of Congress of Books Deacidified by the FMC, Akzo and Wei T'o Mass Deacidification Processes. *Restaurator*. 1994, **15**(2). ISSN 00345806.
- [41.] WEDINGER, Robert S. Lithco develops deacidification strengthening process. *Alkaline paper advocate* [online]. 1989, **2**(4) [cit. 2016-12-08]. Dostupné z: <http://cool.conservation-us.org/byorg/abbey/ap/ap02/ap02-4/ap02-402.html>



- [42.] TURKO, Karen. *Mass deacidification systems: planning and managerial decision making*. Washington, D.C. (1527 New Hampshire Ave. N.W., Washington 20036): Association of Research Libraries, 1990. ISBN 9780918006196.
- [43.] HALENKOVIČ, Tomáš. *Vliv dezinfekce a neutralizace na stabilitu barevné vrstvy tiskařské černě*. Pardubice, 2014. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Ing. Hana Holická, Ph.D.
- [44.] *TAPPI T 529: Surface pH measurement of paper*. TAPPI, 1999.
- [45.] ŽLEBKOVÁ, Ivana. *Degradace tiskařské černě s pigmentem lampové saze v důsledku konzervování papíru*. Pardubice, 2016. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Ing. Hana Holická, Ph.D.