

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Katedra polygrafie a fotofyziky

Degradace tiskařské černě v důsledku působení světla

Radka Burešová

Bakalářská práce

2017

Prohlašuji:

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

Byla jsem seznámena 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 7. 7. 2017

Radka Burešová

Ráda bych poděkovala vedoucí bakalářské práce paní Ing. Haně Holické, Ph.D. za odborné vedení, konzultace a podnětné metodické pokyny, které jsem využila při tvorbě této práce.

ANOTACE

Cílem této bakalářské práce bylo zjistit vliv působení světla na degradaci tiskařské černě. Urychlenému stárnutí vlivem světla byl vystaven ruční a dřevitý papír potištěný tiskovou barvou obsahující pigment kostní čern a lampové saze s přidaným lněným olejem, který má funkci pojidla. Doba působení světelného záření z xenonové výbojky byla stanovena na 5, 10, 15 a 30 dní. Tyto vzorky byly spektrofotometricky změřeny a podrobeny zkoušce odolnosti tisku vůči oděru.

Klíčová slova: tiskařská čern, urychlené stárnutí světlem, odolnost tisku vůči oděru, stabilita tiskových barev

ANNOTATION

The aim of this bachelor thesis was to determine the influence of light on the degradation of black printing inks. Accelerated light aging was applied on to a handmade and wood paper, printed by inks made of bone black and lamp black pigment with the addition of linseed oil as a binder. The radiation of light using xenon lamp was treated for a period of 5, 10, 15 and 30 days. These samples were measured by spectrophotometry and were tested to abrasion resistance.

Keywords: black printing inks, accelerated aging by light exposure, abrasion resistance, stability of inks

OBSAH

ÚVOD	10
1. TEORETICKÁ ČÁST	11
1.1. Historie tiskařské černě	11
1.2. Složení tiskařské černě	14
1.2.1. Černé pigmenty	14
1.2.2. Lněný olej.....	19
1.3. Degradace tiskovin v důsledku působení světla.....	22
1.3.1. Degradace tiskařské černě.....	22
1.3.2. Degradace tiskového papíru.....	25
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
2.1. Experimentální materiál	27
2.1.1. Tiskové papíry.....	27
2.1.2. Tiskové barvy.....	27
2.2. Experimentální přístroje.....	27
2.3. Experimentální metody	28
2.4. Experimentální výsledky.....	30
2.4.1. Hodnocení změny barevnosti vrstvy tiskařské černě v důsledku urychleného stárnutí.....	30
2.4.2. Hodnocení změny mechanické stability vrstvy tiskařské černě v důsledku urychleného stárnutí.....	33
3. DISKUZE A ZÁVĚR	36
4. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	37

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1 <i>Theniova pec</i>	18
Obrázek 2 <i>Projev hnědnutí olejových barev</i>	24
Obrázek 3 <i>Projevy krvácení olejových barev</i>	24
Obrázek 4 <i>Testovací komora Q-SUN Xe-1</i>	27
Obrázek 5 <i>Ink Rub tester s příslušenstvím</i>	29
Obrázek 6 <i>Grafické vyjádření rozdílu barvových odchylek oděrových stop stárnutých vzorků v závislosti na době působení světla</i>	34
Obrázek 7 <i>Oděrové stopy pro dřevitý papír, kostní čern</i>	35

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 <i>Receptura I tiskařské černě pro rotační tisk</i>	12
Tabulka 2 <i>Receptura II tiskařské černě pro novinový tisk</i>	12
Tabulka 3 <i>Receptura III tiskařské černě pro tisk knih</i>	12
Tabulka 4 <i>Receptura IV pro ilustrační černě</i>	12
Tabulka 5 <i>Obsah mastných kyselin ve lněném oleji</i>	19
Tabulka 6 <i>Sledované parametry pro dlouhodobé uložení archiválií</i>	26
Tabulka 7 <i>Parametry $L^* a^* b^*$ pro kostní černě</i>	30
Tabulka 8 <i>Parametry $L^* a^* b^*$ pro lampové saze</i>	30
Tabulka 9 <i>Parametry $L^* a^* b^*$ pro oba typy papírů</i>	31
Tabulka 10 <i>Barvová odchylka stárnutých vzorků od nestárnutého, vrstva tiskové barvy</i>	31
Tabulka 11 <i>Barvová odchylka stárnutých vzorků od nestárnutého, tiskové papíry</i>	31
Tabulka 12 <i>Barvová odchylka oděrových stop jednotlivých barev</i>	33

ÚVOD

Problematikou stárnutí tiskových papírů se zabývá řada výzkumů a studií. Stárnuté vzorky totiž podléhají různým atmosférickým jevům, přičemž jedním z nich je světlo. Mělo by se brát v potaz to, že tyto vlivy působí i na tiskové barvy, kterými jsou tiskové papíry potištěny. Právě na tiskové barvy jsou v současnosti kladeny stále větší nároky, převážně co se týče jejich kvality a odolnosti.

V rámci této bakalářské práce je zkoumán vliv působení světla na degradaci tiskařské černě, kdy je světlo tvořeno světelným zářením z xenonové výbojky, umožňující urychlené stárnutí vzorků. V důsledku tohoto urychleného stárnutí je provedeno i vyhodnocení změny mechanické stability vrstvy tiskařské černě.

Získané výsledky měření a celkové poznatky mohou pomoci restaurátorům a archivářům při jejich práci s historickými tiskovinami.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Historie tiskařské černě

Okolo roku 1440 byl rytci a zlatníkovi Johannu Gutenbergovi připisován vynález knihtisku, ve kterém využíval písmolijectví, sazby a tiskařského lisu. Pro tisk na papír použil speciální tiskovou barvu složenou z fermeže a sazí. [1]

V Evropě je tisk s tiskovými barvami na bázi oleje znám už od 11. století, kdy se používaly pro dekoraci textilií. Tisk na papír se začal používat na konci 14. století, přičemž každá používaná tisková technika má svoje specifikace. [2]

Tiskařská čern se od 16. století v hlavních ingrediencích příliš neliší od dnešní. Základními složkami těchto barev bylo vždy pojídlo a pigment. Pigmentem byly černě nebo saze. Pojídlo bylo nejčastěji lněný nebo i jiný olej, ale mohla jím být i pryskyřice, mýdlo, balzám kopajva nebo terpentýn.

Základem pojídla na bázi vařeného oleje a pryskyřice byl vařený hustý lněný olej, který se vařil poměrně dlouho, aby se zabránilo případnému maštění papíru. Uvařený olej se nechal odstát a znovu se zahříval, aby se do něj mohla přidat vysušená pryskyřice, která upravila lněný olej na požadovanou hustotu. Od roku 1848 se začal používat též pryskyřičný olej.

Do tiskařských barev se dále přidávala krášlidla, aby měla černá barva sytější odstín. Jako krášlidlo se využívalo indigo, Pruská modř nebo anilinové barvy. [7, 20]

Indigo je syté modré barvivo měděného lesku, které se v oleji částečně rozpouští. Na světle bylo stále stejně jako dnešní synteticky vyráběné Indigo. V grafických barvách se přidáním indiga dodává tiskařské černi přepychové sytosti při výrobě ilustračních černí.

Pruská modř je modrý minerální pigment s hlubokým tónem a kovovým leskem. Jedná se o ferrokyanid železitý, zvaný též jako berlínská nebo pařížská modř. V olejových barvách schne velmi dobře. [4]

Anilinová barviva se používala jako krášlidla na místo indigo. Nabývají modrých a fialových odstínů a v oleji musí být rozpustná natolik, aby se beze zbytku rozpustila v barvě. V roce 1879 poukázal profesor Koester, že anilinová barviva jsou vzhledem k jejich nestabilitě nebezpečná pro historické dokumenty. [3]

Jak už bylo zmíněno, základem tiskařské černě je pojídlo a pigment, ke kterým se mohou přidávat krášlidla. Pro výrobu tiskařské černě existuje řada receptur, které však závisí na povaze a původu těchto černí. Nelze tedy určit přesnou dávku surovin a tyto

receptury slouží pouze pro úpravu tiskařské černě. Správná receptura pak lze určit jedině praxí

Pro ukázkou jednotlivých receptur, používaných v různých odvětvích tisku, byly jako pigment zvoleny lampové saze. Obsah použitých surovin udávají Tab. 1 – Tab. 4. [9]

Tabulka 1. Receptura I tiskařské černě pro rotační tisk. [9]

	množství [kg]		
suroviny	řidká	střední	hustá
pojídlo	70	72	72
lampové saze	30	28	28

Tabulka 2. Receptura II tiskařské černě pro novinový tisk. [9]

	množství [kg]	
suroviny	řidká	střední
pojídlo	78	76
lampové saze	22	24

Tabulka 3. Receptura III tiskařské černě pro tisk knih. [9]

	množství [kg]		
suroviny	řidká	střední	hustá
pojídlo	77	79	80
lampové saze	23	21	20

Tabulka 4. Receptura IV pro ilustrační černě. [9]

	množství [kg]		
suroviny	řidká	střední	hustá
pojídlo	77	79	80
lampové saze	23	21	20
pruská modř	2	2	1
indigo	–	1	–
ocelová modř	–	–	2

Je patrné, že pojídlo je ve všech černích přibližně ve stejném množství. Lze tedy říci, že odstín a sytost barvy závisela hlavně na kvalitě lampových sazí.

Brackenbuschovy speciální receptury

Podstatou těchto receptur je částečně nebo úplně nahradit pojídlo, kterým byl lněný olej. Náhradou za lněný olej byl např. parafinový olej. Účelem použití jiného pojídla bylo snížení ceny tiskové barvy, dosažení rychlejšího zasychání nebo speciálního lesku tiskové barvy.

Gutherova čern

Jedná se o tiskařskou čern používanou jako leptací nebo razítková barva. Základními složkami byly dehet nebo asfalt, případně nejvyšší frakce dehtového nebo antracenového oleje po speciální úpravě. Dalšími složkami mohly být v lihu rozpustný anilin, měkké mýdlo vyráběné s rybím olejem a vysychavý grónský rybí olej. Smíchání těchto ingrediencí proběhlo při teplotě 60 až 80 °C.

Dr. Artusova čern

Tato čern se připravovala z benátského dehtu, kyseliny olejové, měkkého mýdla, lampových sazí a pruské modři.

Röslova čern

Čern byla připravena z 9 dílů Rakouského terpentýnu, 10 dílů měkkého mýdla, 4 dílů kyseliny olejové a 4 nebo více dílů lampových sazí. Tyto přísady byly za tepla promíchány a důkladně zpracovány v malířském mlýnku. Vyznačuje se několika výhodami, mezi které patří jednoduchá výroba a o třetinu nižší cena než u jiných barev. Další předností je možnost odstranění černě ze starých tisků, pomocí houby namočené v 1% roztoku sody ve vodě. Papírovina pak může být vybělena a využita pro výrobu nového papíru.

Kircherova a Ebnerova čern

Jedná se o čern podobnou černi bratří Schmidtů, která může být z papíru odstranitelná, čímž lze papír znovu využít. Vyráběla se ze sirovodíku a sloučenin železa.

Černě bratrů Schmidů

Běžná tiskařská černě, složená z lampových sazí a lněného oleje, byla z papíru těžko odstranitelná. Pojidlo je sice možné rozpustit, ale lampové saze jsou odolné všem chemickým látkám a rozpouštědlům. Pro výrobu odstranitelné barvy mohl být jako náhrada za lampové saze zvolen přírodní manganit nebo pyroluzit. Náhradou za lněný olej mohl být terpentýn, glycerin nebo pryskyřičné mýdlo.

Při přípravě receptury černě bratří Schmidů byl černý pigment rozetřen a následně smíchán s vařeným lněným olejem.

Theniová černě

Příprava černě může být provedena pomocí různých receptur. Při první receptuře bylo smícháno 25 kg lněného oleje a 3 kg klejtu, vařeno tak dlouho, dokud po ochlazení směs nezhoustla, poté se nechala usadit. Do hustého oleje se následně přidalo 10 kg rozemleté lehké americké kalafuny a směs se zahřála pro přidání 5 kg oleje z uhelného dehtu. Nakonec byly přidány rozetřené lampové saze a směs se míchala, dokud nezchladla.

Při druhé receptuře bylo na kameni rozetřeno 10 kg dobrých částečně kalcinovaných olejových lampových sazí, ke kterým se přidával terpentýnový olej, dokud nebylo dosaženo husté pasty. Následovalo roztírání hmoty, dokud nezískala lesk a nebyla jemná.

Při další receptuře se použilo stejné množství černě, ale místo terpentýnového oleje byla použita fermež z uhelného dehtu. K fermeži byly přidány 2 kg na kameni rozetřené pruské modři a ¼ kg práškových sušidel. [9]

1.2. Složení tiskařské černě

Základními složkami tiskařské černě jsou černé pigmenty a pojidlo většinou tvořené lněným olejem. Pro úpravu a vylepšení těchto barev se mohou přidávat pryskyřice, mýdla, sušidla nebo tonery. [2]

1.2.1. Černé pigmenty

Černé pigmenty patří mezi nejstarší pigmenty, používané pro výrobu záznamových prostředků. Základem černých pigmentů je více či méně čistý uhlík, který je chemicky

téměř inertní, nepodléhá stárnutí a má výborné tiskařské vlastnosti. Z hlediska suroviny a způsobu výroby dělíme černé pigmenty na černě a saze.

Černě vznikají z rozemletých organických látek, které byly vloženy do pece nebo retorty a zahříváním za nepřístupu vzduchu zuhelnatěny. Vzniklá čern se pak rozemlela, promyla a vysušila. Obsahují určité množství minerálního popela, což jim dává oproti sazím méně sytý odstín a vyšší hmotnost. [6]

Kostní černě

Základem kostní černě je uhlík a popel složený z fosforečnanů, uhličitánů, malého množství síranů a sulfidů, přičemž tyto soli tvoří minerální složky kostí. Kostní černě obsahuje okolo 80 % tohoto popela.

Vyrábí se kalcinací rozemletých odmaštěných zvířecích kostí a rohů ve vzduchotěsné retortě. Po důkladné kalcinaci kostí byly retorty povoleny, aby došlo k ochlazení a produkt se vyjmul.

Dělí se na tři druhy, kdy prvním druhem je cukrovarská kostní černě, tedy černě používaná k rafinaci cukru, dále pak černě primárně určená pro použití jako pigment a kyselinou praná černě. Metody výroby těchto kostních černě jsou stejné ve všech případech, ale každá černě má různé fyzikální vlastnosti podle pozdějšího ošetření. [6, 9]

Při rafinaci cukru byl materiál ve formě granulí použit na filtraci cukru. Když už neměl dostatečnou odbarvovací sílu, byl vymyt, mokrý rozemlet, usušen a prodáván jako pigment.

Při přípravě kostní černě primárně určené jako pigment byly husté kosti rozemlety velmi jemně, prosátý a spalovány. Vedlejší produkty spalování (uhličitany, fosforečnany) ve většině případů shořely namísto toho, aby se odebraly a tím vznikl lepší produkt. Kostní černě připravená tímto způsobem měla větší intenzitu barvy a lepší užité vlastnosti než cukrárenská kostní černě.

Při úpravě kostní černě kyselinou byly rozpuštěny vápenaté soli a výsledkem jsou velmi jemné saze obsahující žádný nebo malé množství popela. Pigment upravený kyselinou měl velmi sytou černou barvu a díky jemné struktuře vysokou barevnou intenzitu.

Zeleninová a révová černě

Zařazují se mezi černé pigmenty vyrobené suchou destilací a karbonizací vrbového dřeva, větviček a kořenů vinné révy, vinného kvasu, hroznových slupek, ovocných

pecek, nebo jiného materiálu rostlinného původu. Karbonizace surovin probíhala, stejně jako u kostní černě, ve vzduchotěsné retortě. Po vyhoření byl materiál dobře propláchnut vodou, aby se odstranily rozpustné zásadité soli a usazeniny. Další možností je promytí v kyselině, čímž lze dosáhnout lepší kvality révové černě.

Zeleninová černě má sytou černou barvu a dobrou pevnost, je-li správně vyrobena. Základ je tvořen 75 % uhlíku a 25 % popela. Popel obsahuje oxid křemičitý, fosforečnan vápenatý, síran a malé množství uhličitanu draselného.

Révová černě je druh zeleninové černě a její název je odvozen z faktu, že pro její výrobu byly dříve používány výhradně suroviny z révy, v pozdějších letech se začaly používat všechny materiály rostlinného původu.

Minerální černě

Základem tohoto pigmentu je jílová břidlice obsahující 30 % uhlíku. Tento pigment se nacházel ve formě jemného prášku, pokud byl správně připraven, tj. vyprán a umlet. Využívala se při výrobě směsí černých tiskových barev.

Manganová černě

Hnědočerný odstín pigmentu tvoří vysrážený oxid manganičitý. Při přípravě tiskových barev se manganová černě smíchávala s kostní a révovou černí, ke kterým se mohla přidat i berlínská modř.

Speciální černě

Jedná se o černě určené ke speciálním účelům. Vyráběly se z koksu, hnědého uhlí a určitých vedlejších produktů. Obsah uhlíku a popela se měnil podle použitých surovin.

Smíšené černě

Výroba těchto černí je uskutečněna z kostní a révové černě a z různých dalších černí. Obsah popela byl třicet až padesát procent a zbytek byl uhlík. Tyto smíšené černě byly určeny pouze pro barvy na tisk z plochy. Nemohly obsahovat plynové nebo lampové saze, protože ty mají vysokou absorpci olejů a lze je lehce setřít.

Magnetický pigment

Jedná se o černý oxid železa, který se vyráběl patentovaným procesem. Tento pigment zlepšuje optickou hustotu, poddajnost a užité vlastnosti tiskových barev. [9]

Saze vznikají nedokonalým spalováním organických látek. Díky své barevné vydatnosti, sytosti odstínu a odolnosti patří mezi nejkvalitnější pigmenty vůbec. [6]

Lampové saze

Jedná se o velmi stabilní modro-černý pigment, který odolává účinkům světla, kyselin a zásad. Mají sametový vzhled a hlubokou černou barvu, přičemž platí, čím více je pigment jemnozrnný, tím hlubší je odstín barvy. Slouží jako zušlechťující přísada méně kvalitních pigmentů či k výrobě ilustračních barev. Mají vynikající kryvost a nejvyšší opacitu ze všech pigmentů. [2, 6, 8]

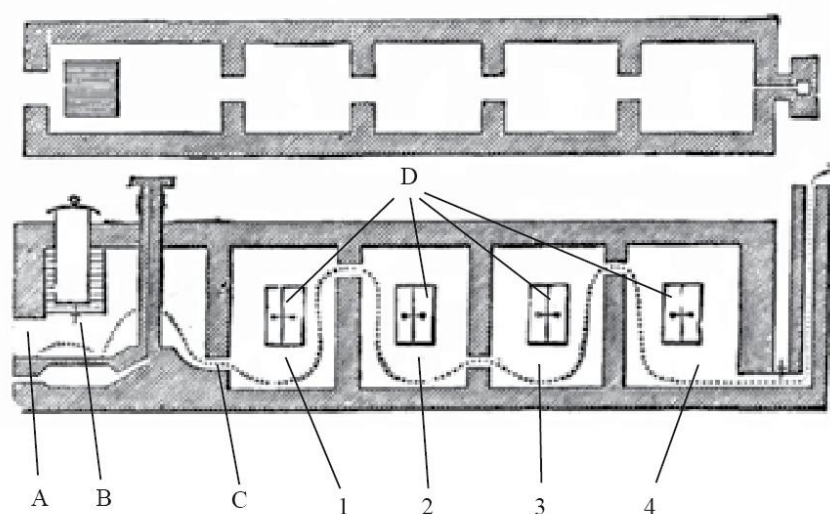
Výroba lampových sazí sahá až do středověku, kdy byly získávány nedokonalým spalováním olejů v upravených knotových lampách. Knotové lampy umožňovaly regulaci přívodu kyslíku a paliva. Používaly se až do počátku 20. století, kdy byly nahrazeny spalovacími pecemi.

Ve 20. století přicházela na trh řada dalších černých pigmentů, ale pro černé tiskové barvy byly nejpoužívanějšími lampové saze, které se získávaly spalováním různých materiálů bohatých na uhlík. Surový materiál vhodný pro výrobu lampových sazí musel být dobře hořlavý. Tímto materiálem mohla být americká pryskyřice, ozokerit nebo uhlovodíky, které jsou vedlejšími produkty získanými při rafinaci ropy a destilaci hnědého uhlí. [6, 20]

Proces spalování a sbírání sazí spočívá v převedení materiálu do litinové pece s dvířky, ve které byla uzavřena pánve nebo nádoba, která se rozpálila do červena. Rozpálení pánve podnítilo materiál k hoření a produkt hoření byl veden do sběrných komor. Nejtěžší částičky lampových sazí byly zachyceny v první komoře a ty jemnější byly unášeny dál a zachycovaly se až na konci soustavy komor. Lampové saze zachycené v první komoře byly hrubé a obsahovaly větší procento nespálených uhlovodíků, zatímco saze uchycené v posledních komorách měly dobrou strukturu a byly tvořeny téměř čistým uhlíkem. Pokud nedošlo k úplnému spálení uhlovodíků, byly saze vybrány z pece a znovu kalcinovány v ocelových kotlích.

Konec kanálu pro sběr lampových sazí byl spojen s vysokým komínem, pomocí kterého mohl být tah podle potřeby regulován nebo zcela uzavřen. [20]

Pro výrobu lampových sazí se používala i Theniova pec (Obr. 1), kde se jako surový materiál používal olej získaný z poslední destilace uhelného dehtu a olej uvolněný z naftalenu. Základem je železná deska v oddělení A, která je rozžhavena do červena. Na tuto desku kape z trubice B olej. Vzniká dým, který prochází malými otvory C přes komory 1, 2, 3 a 4. Po vyrobení dostatku černě, se nechala pec vychladnout a jednotlivé komory se otevřely okýnky D. V komorách 1 a 2 byl produkt nižší kvality. V komoře 3 byl velmi dobrý produkt a v komoře 4 se nasbíral nejlepší produkt. Železná deska byla následně vyčištěna a proces spalování se opakoval. Koks usazený na železné desce byl použit jako palivo. [20]



Obrázek 1. *Theniova pec.* [20]

Plynové saze

Jedná se o sytě černé pigmenty, také zvané jako uhelnaté saze se sametovým vzhledem a vynikající kryvostí. Základem plynových sazí je 92–95% uhlík bez popela. Jejich výroba tkví ve spalování zemního plynu, svítiplynu a acetyleny. Plynové saze vytvořené tímto způsobem obsahují jen malé množství nespálených uhlovodíků, jsou jemné a mají sytou barvu. Používají se k výrobě nejkvalitnějších ilustračních barev. [6, 9]

Plamenné saze

Obsahují minerální příměsi a jejich využití je při výrobě novinových barev. Mají menší sytost než lampové nebo plynové saze. Vyráběly se již ve středověku, a to

nedokonalým spalováním borového dřeva v účelových pecích. Obsah nádoby, který tvořila pryskyřice nebo borové dřevo, se nechal hořet v uzavřeném prostoru bez přístupu kyslíku. V 20. století byla výroba zdokonalena použitím komorových pecí, ve kterých se nedokonale spalují dehty a minerální oleje. [6, 9]

1.2.2. Lněný olej

Jedná se o pojivo, které se získává lisováním či extrakcí lněných semen. Účelem pojiva je fixace barevné vrstvy na podklad. Zároveň ovlivňuje mechanické a optické vlastnosti barevného filmu a v největší míře podléhá vlivům přirozeného stárnutí i vlivům okolního prostředí. [5, 6]

Lněný olej patří do skupiny rostlinných olejů, které jsou tvořeny směsí triglyceridů vyšších mastných kyselin. Průměrné složení triglyceridů ve lněném oleji je uvedeno v Tab. 5., která udává, že kromě nenasycených mastných kyselin jsou zde s menší mírou zastoupeny i nasycené (palmitová, stearová).

Tabulka 5. Obsah mastných kyselin ve lněném oleji. [5]

Kyselina	Obsah kyseliny ve lněném oleji (hm. %)
palmitová	6
stearová	4
olejová	22
linolová	15
linolenová	52
ostatní	1

Kyselina linolenová $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Patří mezi nenasycené mastné kyseliny a má největší zastoupení ve lněném oleji. Je tvořena 3 izolovanými dvojnými vazbami v poloze 9, 12, 15. Všechny tyto dvojně vazby jsou v cis-poloze. Společně s kyselinou linolovou tvoří hlavní podíl kyselin ve vysychavých a polovysychavých olejích.

Kyselina olejová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Patří mezi nenasycené mastné kyseliny a je součástí téměř všech rostlinných olejů. Jedná se o nejpoužívanější kyselinu s jednou dvojnou vazbou v cis-formě, přičemž při

vyšších teplotách je možné ji přesmyknout na trans-formu, tj. na kyselinu elaidovou. Vyznačuje se vyšší reaktivitou se vzdušným kyslíkem.

Kyselina 9,12-linolová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Patří také mezi nenasyčené mastné kyseliny a nachází se v mnoha rostlinných olejích, Má 2 izolované dvojné vazby, které jsou obě v cis-formě.

Kyselina palmitová a stearová patří mezi nasycené mastné kyseliny, jejichž lineární řetězec je bez dvojných vazeb a se sudým počtem uhlíkových atomů. [6]

Mastné kyseliny obsažené v triglyceridech mají různou délku uhlíkatých řetězců a různý stupeň nenasyčenosti. Stupeň nenasyčenosti rozhoduje o rychlosti vysychání a schopnosti tvořit pevný film. Kritériem nenasyčenosti je hodnota jodového čísla, podle které lze rostlinné oleje rozdělit do 3 skupin:

1. Nevysychavé oleje – hodnota jejich jodového čísla je nižší než 100 a vyznačují se vysokým obsahem nasycených mastných kyselin. Do této skupiny patří především olivový a ricinový olej.
2. Pomalu vysychavé oleje – hodnota jejich jodového čísla je 120–150 a obsahují značné množství kyseliny linolové. Do této skupiny patří makový a ořechový olej.
3. Rychle vysychavé oleje – hodnota jejich jodového čísla je 160–200 a vyznačují se vysokým obsahem kyseliny linolenové. Do této skupiny patří právě lněný olej a také tzv. tungový olej.

Lněný olej je zpracováván na fermež, protože oxidující reakce samotného oleje jsou pomalé. Způsob přípravy fermeže spočívá ve vaření lněného oleje v otevřených kotlích. Zahřátím lněného oleje na 300 °C dojde k jeho částečné polymeraci a oxidaci, tím dochází ke zvýšení jeho viskozity a hutnosti. [6]

Oxidace a polymerace lněného oleje

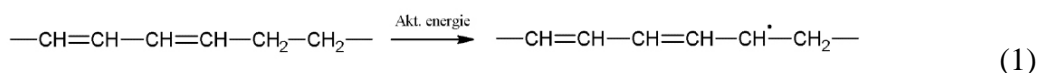
Vysychání olejových barev je proces polymerace mastných kyselin způsobený reakcí s kyslíkem za vzniku hydroperoxidů. Pro tvorbu filmu olejových barev jsou významné autooxidační procesy probíhající v lipidickém materiálu. Jedná se o procesy jako je schnutí olejů a jejich následující degradace.

Lněný olej vysychá poměrně rychle za tvorby elastického, průsvitného, většinou do žluta až hněda zbarveného filmu.

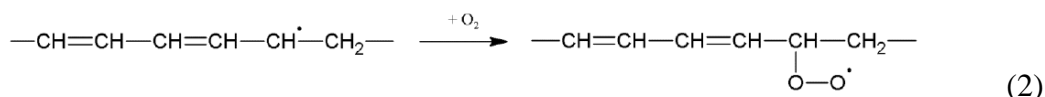
K zahájení schnutí je zapotřebí aktivační energie, která zapříčiní vznik volného radikálu na methylenové skupině. Velikost aktivační energie k odštěpení jednoho vodíkového atomu z methylenové skupiny u kyseliny s dvěma izolovanými dvojnými vazbami je 289 kJ. Aktivační energie je do systému dodávána světlem. Zároveň může docházet i ke zvětšení molekuly.

Ideálním a nejcitlivějším místem pro vznik volných radikálů jsou CH₂ skupiny vedle izolovaných dvojných vazeb mastné kyseliny. Schématický popis autooxidace spolu s postupem je uveden níže. [5, 10]

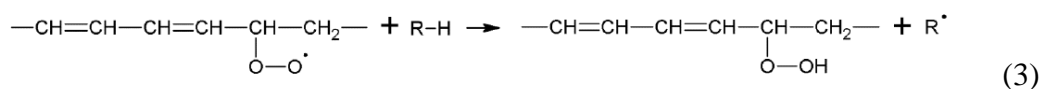
1. Autooxidace začíná odštěpením vodíku na nejreaktivnější CH₂ skupině mastné kyseliny za vzniku volného radikálu.



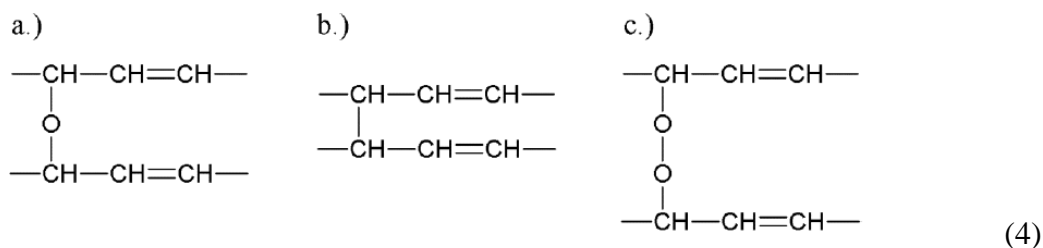
2. Vzniklý volný radikál reaguje se vzdušným kyslíkem za vzniku peroxidového radikálu.



3. Tvorba hydroperoxidu z peroxidového radikálu.



4. Rozpad hydroperoxidu za přítomnosti katalyzátorů s následným vznikem sloučenin s etherovými (4 a), C—C (4 b) nebo peroxidickými (4 c) vazbami. [10]



Mastné kyseliny s konjugovanými dvojnými vazbami se chovají podobně jako kyseliny s izolovanými dvojnými vazbami. Autooxidace těchto kyselin také způsobuje zvětšení molekuly, která nakonec vede až k tvorbě pevných produktů. [10]

Černé pigmenty (např. lampové saze, révová čern) tvořící tiskovou barvu mohou obsahovat některé inhibitory (fenoly, aminy), které zpomalují polymeraci lněného oleje, protože reagují se vznikajícími radikály při jeho zasychání. Doba zasychání olejových filmů pak může být dlouhá a sušení nedostatečné. Z tohoto důvodu se přidávají sušidla, které katalyzují oxidaci nenasycených mastných kyselin. Jako sušidla se nejčastěji používají sloučeniny kobaltu a manganu. [2, 10]

1.3. Degradace tiskovin v důsledku působení světla

1.3.1. Degradace tiskařské černě

Každá barva podléhá celé řadě fyzikálně chemických a mnohdy i biologických vlivů. Nízká světlostálost se projevuje blednutím, změnou barevného tónu, změnou jasu a sytosti, žloutnutím a podobně. Faktorem, který nejvíce ovlivňuje světlostálost, způsobuje největší poškození a degradaci barvy je UV záření. [15]

Způsob ochrany proti stárnutí je ovlivněn citlivostí materiálů, přičemž citlivost je dána jejich schopností absorbovat přijímané záření. Platí, že čím je energie záření vyšší, tím rychleji v materiálu probíhají degradační procesy a tím dříve se projeví jejich poškození. V souvislosti s výrazným pokrokem osvětlovací techniky a UV filtrů je vhodným zdrojem záření takový, který emituje pouze 5–10 $\mu\text{W}\cdot\text{lm}$.

Dalším důležitým ukazatelem poškození je doba, po kterou je materiál vystaven působení světla. Znamená to, že pro dosažení co nejmenšího poškození, je kromě

intenzity světla nutné omezit i dobu osvětlení. I světlo o nízké intenzitě může totiž při dlouhodobé působení vyvolat změny barevné vrstvy. [6]

Hodnocením barevných změn se zabývá mezinárodní norma ISO 12040: 1997 Graphic technology – Prints and printing inks – Assessment of light fastness using filtered xenon arc light, která specifikuje metodu pro posouzení světlostálosti tiskovin a tiskových barev, a to pomocí obecných zkušebních požadavků na tiskoviny, nebo speciálních zkušebních požadavků na barvy. [12]

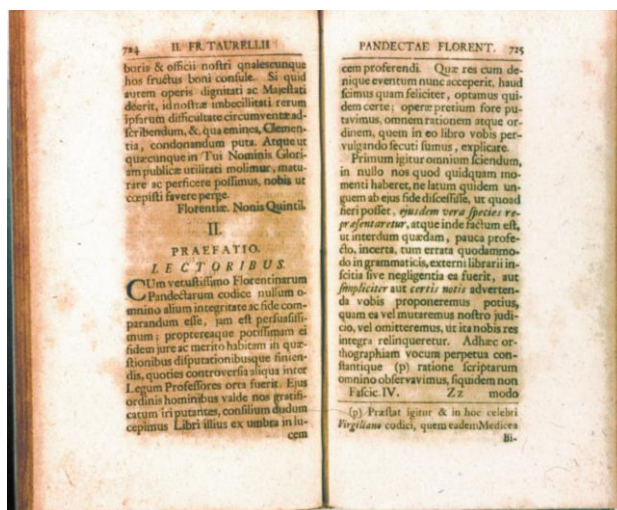
Tiskařská čern je tvořena pigmentem lampové saze, který je stabilní a odolává účinkům světla, kyselin a zásad. Další složkou je lněný olej, který má funkci pojiva a zajišťuje tím fixaci barevné vrstvy na podkladu. Lněný olej už není tak stabilní jako pigment a může podléhat degradaci. [5, 8]

Degradačním procesem jsou napadány především labilní peroxidické příčné vazby. Dochází k přerušení řetězce mastných kyselin a k tvorbě reaktivních skupin (hydroxylových, karboxylových a karbonylových). Příkladem je vznik nasycených a nenasycených uhlovodíků s řetězcem C₅–C₉ z kyseliny linolové. Mohou vznikat i různé aldehydy jako propanal, hexanal, heptanal a jejich následnou oxidací karboxylové kyseliny jako např. kapronová, 2-oktenová, atd.

Působení světla na lněný olej má za následek štěpení chemických vazeb a vytvoření primárních radikálů (1), které iniciují reakci s kyslíkem (2). Z tohoto hlediska je zvláště významná UV složka světla, která je schopna štěpit i C–C vazby. UV světlo je tedy schopno narušovat i barevné konjugované systémy vzniklé předchozí oxidací.

Vlivem působení světla pak dochází ke stárnutí olejového filmu. Projevem toho stárnutí může být žloutnutí, ztráta pružnosti, snížení adheze, kroucení, praskání až konečný rozpad. [5]

Po tisku může docházet k degradaci tiskovin, které jsou tištěné pomocí olejových barev na papír, i přes to že jsou tyto barvy považovány za inertní. Problémem je olej obsažený v tiskové barvě, který degraduje a vytváří obrysy kolem vytištěných písmen, čímž mastí tiskový papír. Tomuto jevu se říká hnědnutí (Obr. 2), jehož výzkumem se zabývá Royal Library v Haagu společně s Centrální výzkumnou laboratoří v Amsterdamu. Cílem výzkumu je vyhledat materiály a techniky pro tisk knih s ohledem na možnou příčinu hnědnutí.

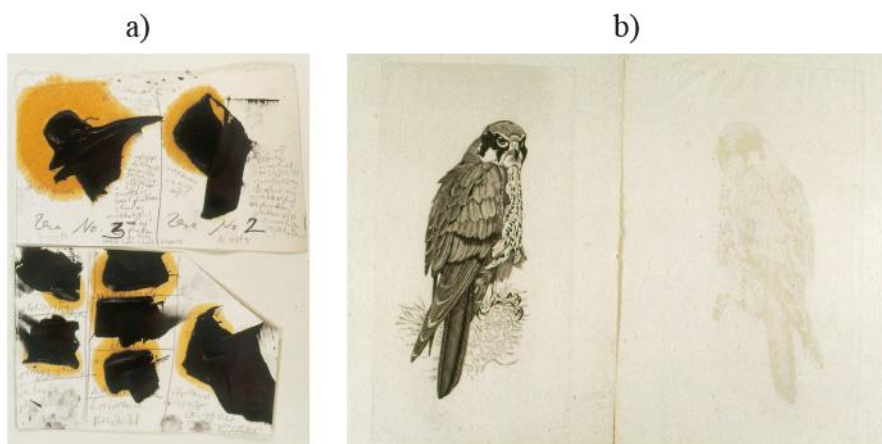


Obrázek 2. Projev hnědnutí olejových barev. [2]

V rámci tohoto výzkumu je také sledován jev zvaný jako krvácení tiskových barev. Krvácení může být způsobeno černými pigmenty nebo olejem. Pro zamezení krvácení způsobené černými pigmenty, musí být tyto pigmenty kalcinovány nebo promyty louhem, aby se odstranily bituminózní látky v nich obsažené.

Avšak nejčastější je krvácení způsobené únikem oleje z barvy. Olej proniká do papíru a vytváří kolem vrstvy tiskové barvy skvrny, které se krátce po tisku projeví bezbarvým prosvítáním, jenž jde vidět natočením papíru proti světlu. Později se skvrna zbarvuje do žluta nebo zelena, až nakonec získá tmavě hnědý odstín (Obr. 3 a). Velikost prosvítající skvrny ovlivňuje viskozita oleje, tak že nízkoviskózní olej proniká do papíru rychleji a hlouběji než vysokoviskózní.

Krvácení tiskových barev způsobené pronikáním oleje do papíru se může také projevit na rubu papíru, jak ilustruje Obr. 3 b). [2]



Obrázek 3. Projevy krvácení olejových barev. [2]

1.3.2. Degradace tiskového papíru

Stálost na světle je vlastnost papíru, kartónu nebo lepenky neměnit po delší dobu svůj odstín působením slunečního záření, především jeho ultrafialové složky. Jde o změny, které jsou průvodním jevem stárnutí účinkem slunečního záření. Velmi zřetelný je negativní vliv UV záření s kratší vlnovou délkou. Při každém snížení vlnové délky o 80–90 nm se poškození zdesateronásobí. Čím je vlnová délka dopadajícího záření nižší, tím větší má záření energii, a tím způsobí i větší škody.

Nositelem barevných změn u nebarevných papírů jsou vlákniny, a to v míře, která je závislá na jejich obsahu ligninu. Proto působením slunečního záření nejvíce žloutnou papíry s velkým obsahem dřevoviny, kdežto nejstálejší jsou papíry bezdřevé. Příčinou změn barevného odstínu bývají i pomocné prostředky, které jsou součástí papíru (např. klížídla, zjasňovací prostředky).

Degradační procesy vyvolané zářením výrazně zasahují do celkového vzhledu tiskovin a vedou k jejich trvalému poškození. Vlivem působení záření dochází k blednutí inkoustů, tmavnutí podložky či ke změně odstínu tiskových barev.

Základním problémem u tiskovin je na jedné straně zajistit potřebnou ochranu před nepříznivým vlivem světla a na straně druhé zajistit dobré osvětlení při studiu nebo výstavách. [6, 14]

Metodu pro urychlené stárnutí papíru a lepenky vystavením zvýšenému světelnému záření specifikuje mezinárodní norma ISO 5630-7: 2014 Paper and board – Accelerated ageing – Part 7: Exposure to light. Tato norma dále specifikuje vliv stárnutí na optické vlastnosti tiskovin za účelem předpovědi stability dlouhodobého přirozeného stárnutí, ke kterému dochází vlivem působení světla. Je použitelná pro všechny typy papíru a lepenky, jejichž povrch je bílý nebo téměř bílý. [13]

Podle české technické normy ČSN 11799: 2015 Informace a dokumentace – Požadavky na ukládání archivních a knihovních dokumentů by měly být papírové archiválie ukládány tak, aby bylo možné jejich běžné užívání a zároveň byl splněn určitý kompromis mezi jejich přístupností a ideálními klimatickými podmínkami pro dlouhodobé užívání.

Klimatické (např. teplota, relativní vlhkost vzduchu) a světelné podmínky (např. intenzita osvětlení, intenzita UV záření) by měly být trvale sledovány pomocí vhodných měřicích zařízení. V posledních letech se sleduje i koncentrace vzdušných polutantů.

Toto měření bývá provedeno v depozitářích, skladovacích a výstavních prostorech, kde jsou archiválie nejčastěji uloženy. Doporučené a přijatelné množství obsahu jednotlivých parametrů udává Tab. 6. [11]

Tabulka 6. *Sledované parametry pro dlouhodobé uložení archiválií [11]*

Faktor	Doporučené parametry
Teplota	$18 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ (*přijatelná do $22 \text{ }^\circ\text{C}$)
Kolísání teploty	do $2 \text{ }^\circ\text{C}/24 \text{ h}$
Relativní vlhkost vzduchu	$50 \pm 5 \%$ (*přijatelná do 40–60 %)
Kolísání relativní vlhkosti vzduchu	do $5 \%/24 \text{ h}$
Intenzita osvětlení	do 50 lx (*přijatelná do 200 lx)
Intenzita UV záření	do $10 \text{ }\mu\text{W}/\text{lm}$ (*přijatelná do $75 \text{ }\mu\text{W}/\text{lm}$)
Roční osvit	do 12 000 lx.h
Prašnost	do $50 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$

*pouze pracovní a manipulační prostory (např. studovny, přípravný)

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Experimentální materiál

2.1.1. Tiskové papíry

dřevitý papír o plošné hmotnosti 58 g.m^{-2} obsahující dřevovinu, buničinu a plniva (pravděpodobně kaolin), pH 4,6

ruční papír o plošné hmotnosti 120 g.m^{-2} obsahující 60 % bavlny a 40 % lnu, který byl klížen 2% roztokem technické želatiny srážené 0,08% roztokem dodekahydrátu síranu hlinitodraselného, pH 7,9

Papír byl dodán Ruční papírnou Velké Losiny, a.s.

2.1.2. Tiskové barvy

tiskařská čern obsahující 20 hm. % lampových sazí a 80 hm. % předpolymerovaného lněného oleje (dále označovaná jako lampové saze)

tiskařská čern obsahující 40 hm. % pigmentu kostní černi a 60 hm. % předpolymerovaného lněného oleje (dále označovaná jako kostní čern)

2.2. Experimentální přístroje

Testovací komora Q-SUN Xe-1

Světelná komora Q-SUN Xe-1 slouží k simulaci slunečního světla zářením obloukové xenonové výbojky. Tato simulace za několik dní nebo týdnů reprodukuje poškození, ke kterému by při vystavení venku, na slunečním záření, došlo až v průběhu několika let. Umožňuje tím urychlené stárnutí vzorků. [18]

Vytištěné vzorky byly vystaveny působení světla po dobu 5, 10, 15 a 30 dnů.



Obrázek 4. Testovací komora Q-SUN Xe-1[18]

Spektrofotometr X-Rite GRETAG MACBETH SpectroEye

Přenosný přístroj, zobrazující denzitometrické i kolorimetrické hodnoty, který byl použit pro měření parametrů $L^*a^*b^*$, ze kterých byla následně vypočítána barvová odchylka. Před měřením bylo na přístroji nastaveno osvětlení D50, 2° pozorovatel, měření bez filtru a kalibrace na absolutní bílou.

Ink Rub tester

Digitální přístroj, který je určen pro měření odolnosti tisku vůči oděru, tedy mechanické odolnosti vrstvy tiskové barvy. Oděr je možné provést při různé rychlosti opakování cyklů za minutu, čímž lze urychlit dobu testování. Je vybaven pryžovou podložkou, na kterou se připevní testovaný vzorek. Dále závažím o různých hmotnostech a podložkou, pomocí které se na protikusu vymezí drážky pro správné upevnění na závaží.



Obrázek 5. Ink Rub tester s příslušenstvím [19]

2.3. Experimentální metody

Příprava vzorků

Vzorky byly vtištěny v dubnu 2013 a po vtištění sušeny na vzduchu za laboratorní teploty. Po řádném zaschnutí byly uloženy do obálek z chemicky neutrálního papíru a přesunuty do klimatizované místnosti, ve které byla udržována teplota 23 °C a relativní vlhkost vzduchu 50 %, takto byly skladovány až do zahájení experimentu.

Metoda stanovení barvové odchylky

Barvová odchylka se definuje pro číselné vyjádření rozdílu mezi 2 barvami. Jedná se o chromatický parametr, kde ΔL , Δa a Δb značí rozdíl souřadnic měřeného vzorku

a reference v barvovém prostoru CIE LAB. Na základě získaných hodnot dostáváme informace o změně kolorimetrických vlastností sledovaného vzorku. [16]

Z každého typu papíru (dřevitý, ruční) potisknutého kostní černí a lampovými sazemi byly vybrány 3 vzorky, u kterých se pomocí spektrofotometru GRETAG změřily parametry $L^*a^*b^*$. Na každém vzorku bylo měření provedeno 3krát a zprůměrováno. Referenci pro každý typ potisknutého papíru tvoří změřený a vypočítaný průměr $L^*a^*b^*$ parametrů pro nestárnutý vzorek. Vypočítané průměry byly dosazeny do vzorce pro výpočet barvové odchylky:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (5)$$

$$\Delta L^* = L_1^* - L_2^*$$

$$\Delta a^* = a_1^* - a_2^*$$

$$\Delta b^* = b_1^* - b_2^*$$

Metoda stanovení odolnosti tisku vůči oděru

Odolnost tisku vůči oděru je schopnost materiálu odolávat za daných podmínek mechanickému odírání. Ovlivňuje jej řada parametrů, jedním z nich je složení tiskové barvy. [17]

Mechanická odolnost vrstvy tiskové barvy na jednotlivých vzorcích se zjišťuje pomocí závaží, na kterém je upevněn protikus čistého papíru. Pod závaží byl umístěn vzorek potisknutou stranou nahoru a pevně upevněn na pryžové podložce, aby při odírání neklouzal. Závaží s protikusem, kterým byl čistý papír, bylo umístěno do přístroje, na kterém bylo provedeno 100 taktů při rychlosti 85 cyklů za minutu. Oděr byl postupně proveden na každém stárnutém vzorku i na nestárnutém vzorku. Po každém oděru byla změřena barvová odchylka čistého papíru a oděrových stop.

2.4. Experimentální výsledky

2.4.1. Hodnocení změny barevnosti vrstvy tiskařské černě v důsledku urychleného stárnutí

Pomocí spektrofotometru GRETAG byly nejdříve změřeny parametry $L^*a^*b^*$ pro nestárnuté a stárnuté vzorky, a to zvlášť pro tiskovou barvu a zvlášť pro tiskový papír. Naměřené hodnoty $L^*a^*b^*$ parametrů byly zprůměrovány a následně byla vypočítána směrodatná odchylka σ pomocí funkce SMODCH.P, která udává, jak se všechny naměřené hodnoty liší od průměrné hodnoty.

Průměrné hodnoty $L^*a^*b^*$ parametrů spolu se směrodatnými odchylkami byly zapsány do Tab. 7 – Tab. 9.

Tabulka 7. Parametry $L^*a^*b^*$ pro kostní čern

Doba působení světla	dřevitý papír						ruční papír					
	L^*		a^*		b^*		L^*		a^*		b^*	
	$\bar{}$	σ	$\bar{}$	σ	$\bar{}$	σ	$\bar{}$	σ	$\bar{}$	σ	$\bar{}$	σ
30 dní	33,80	0,46	1,80	0,08	5,94	0,27	34,29	0,85	1,21	0,03	3,10	0,06
15 dní	32,96	0,57	1,59	0,10	6,43	0,28	34,27	0,70	1,10	0,05	3,21	0,09
10 dní	32,84	0,38	1,53	0,04	6,47	0,10	33,09	0,64	1,05	0,04	2,99	0,10
5 dní	32,63	0,57	1,40	0,16	6,51	0,60	33,37	0,40	1,04	0,04	3,07	0,09
nestárnutý	32,48	0,51	1,06	0,04	4,70	0,22	33,61	0,72	0,99	0,07	3,26	0,21

Tabulka 8. Parametry $L^*a^*b^*$ pro lampové saze

Doba působení světla	dřevitý papír						ruční papír					
	L^*		a^*		b^*		L^*		a^*		b^*	
	$\bar{}$	σ	$\bar{}$	σ	$\bar{}$	σ	$\bar{}$	σ	$\bar{}$	σ	$\bar{}$	σ
30 dní	27,63	0,26	0,18	0,02	0,82	0,06	26,83	0,23	0,07	0,02	-0,03	0,03
15 dní	27,54	0,46	0,20	0,03	1,25	0,25	26,92	0,49	0,12	0,04	0,27	0,08
10 dní	27,46	0,25	0,21	0,04	1,20	0,10	27,28	0,19	0,08	0,04	0,18	0,07
5 dní	27,19	0,41	0,22	0,04	1,44	0,09	27,37	0,24	0,14	0,03	0,34	0,05
nestárnutý	27,98	0,27	0,16	0,03	0,75	0,06	27,69	0,11	0,16	0,02	0,32	0,04

Tabulka 9. Parametry $L^*a^*b^*$ pro oba typy papírů

Doba působení světla	dřevitý						ruční					
	L^*		a^*		b^*		L^*		a^*		b^*	
	$\bar{\sigma}$	σ	$\bar{\sigma}$	σ	$\bar{\sigma}$	σ	$\bar{\sigma}$	σ	$\bar{\sigma}$	σ	$\bar{\sigma}$	σ
30 dní	79,61	0,68	6,13	0,43	25,48	2,09	92,21	0,52	-0,08	0,28	1,41	0,22
15 dní	80,06	0,46	5,97	0,35	26,02	1,32	92,42	0,36	-0,25	0,09	1,26	0,25
10 dní	80,03	0,35	5,44	0,42	25,47	1,30	92,61	0,42	-0,24	0,06	1,20	0,21
5 dní	81,20	0,41	4,93	0,27	26,09	0,53	92,87	0,40	-0,31	0,05	1,21	0,31
nestárnutý	85,93	0,01	2,04	0,26	16,96	0,41	93,04	0,29	-0,29	0,03	2,22	0,18

Z průměrů jednotlivých hodnot $L^*a^*b^*$ byla následně podle rovnice (5) vypočítána barvová odchylka mezi nestárnutým vzorkem a jednotlivými stárnutými vzorky, a to pro vrstvu tiskové barvy (Tab. 10) a pro tiskové papíry (Tab. 11).

Tabulka 10. Barvová odchylka stárnutých vzorků od nestárnutého, vrstva tiskové barvy.

Barvová odchylka ΔE_{ab}^*				
Doba působení světla	kostní čern		lampové saze	
	dřevitý papír	ruční papír	dřevitý papír	ruční papír
30 dní	1,96	0,73	0,22	0,93
15 dní	1,88	0,67	0,67	0,78
10 dní	1,87	0,40	0,69	0,44
5 dní	1,86	0,29	1,05	0,32

Tabulka 11. Barvová odchylka stárnutých vzorků od nestárnutého, tiskové papíry.

Barvová odchylka ΔE_{ab}^*		
Doba působení světla	dřevitý papír	ruční papír
30 dní	12,15	1,17
15 dní	11,52	1,14
10 dní	10,92	1,10
5 dní	10,69	1,02

Platí, že čím je numerická hodnota barvové odchylky nižší, tím jsou si měřené barvy podobnější. Nejmenší odchylka, kterou lze zrakem postřehnout, odpovídá přibližně $\Delta E = 1$, naopak odchylka $\Delta E > 5$ ukazuje na výraznou míru neshody. [15]

Při porovnání tiskových barev je patrné, že při působení světla na vrstvu tiskové barvy obsahující pigment lampové saze nedošlo ani po 30 dnech stárnutí k téměř žádné změně barevného odstínu. Tomu odpovídají naměřené hodnoty barvové odchylky, které jsou $\Delta E \leq 1$.

Kostní čern vytištěná na ručním papíru nevykazuje větší změny barevnosti, které by byly zrakem postřehnutelné. Důkazem jsou minimální změny barvové odchylky, jejíž hodnoty odpovídají $\Delta E < 1$.

Kostní čern vytištěná na dřevitém papíru vykazuje vyšší změny barevnosti, kterým odpovídají naměřené hodnoty barvové odchylky, které jsou $\Delta E > 1$. Změna barevnosti nastala již při 5 dnech stárnutí vzorku a pravděpodobně je způsobena posunem odstínu dřevitého papíru vlivem působení světla, čímž došlo i k posunutí celkového odstínu tisku. Čím déle byl papír vystaven stárnutí, tím více se prohloubil žlutý odstín papíru, a tím více se projevila i změna odstínu kostní černě.

Důvodem nižší změny barevnosti lampových sazí na dřevitém papíru je, že lampové saze jsou pigment s vyšší intenzitou a kryvostí než má kostní čern, tudíž nejsou natolik ovlivněny změnou odstínu papíru.

Při porovnání tiskových papírů lze jednoznačně říct, že u dřevitého papíru nastala velká změna barevnosti, kdy hodnota barvové odchylky dosáhla po 30 dnech stárnutí až $\Delta E = 12,15$. Tato změna barevnosti se projevila ve žloutnutí papíru.

Na ruční papír mělo stárnutí menší vliv a změna barevnosti je tedy nepatrná. Změna barvové odchylky je vzhledem k době působení světla minimální a dosahuje hodnot něco málo přes 1.

2.4.2. Hodnocení změny mechanické stability vrstvy tiskařské černě v důsledku urychleného stárnutí

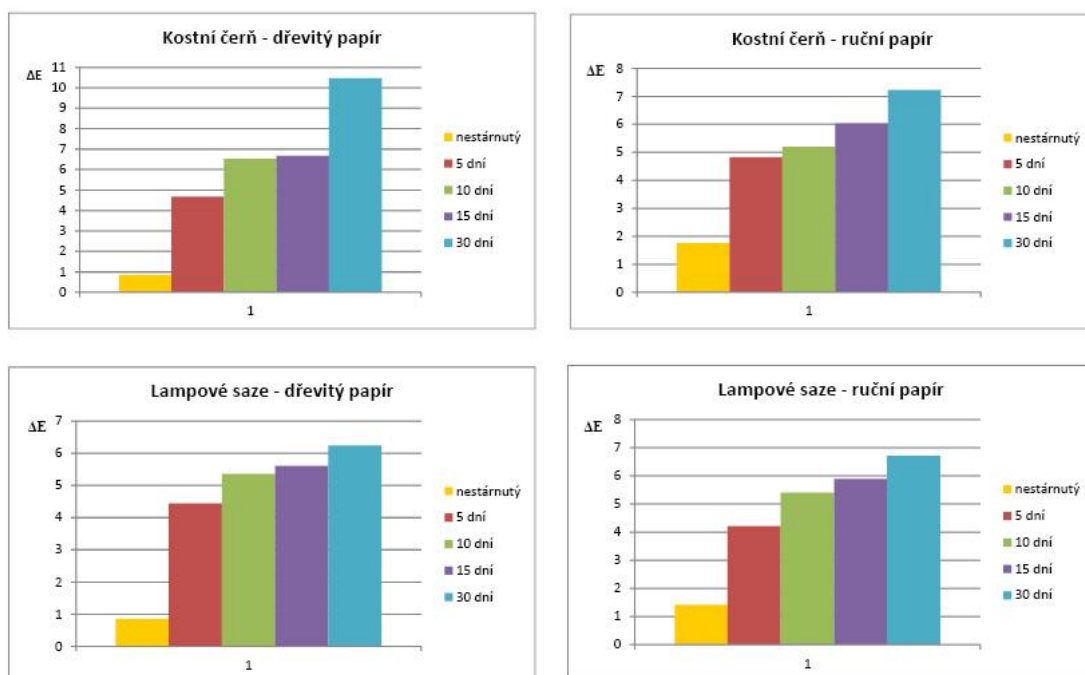
Pro zjištění změny mechanické stability tiskařské černě vlivem působení světla byla na vzorcích provedena zkouška odolnosti tisku vůči oděru pomocí přístroje Ink Rub Tester. Oděr nestárnutého vzorku i stárnutých vzorků byl proveden na protikus, kterým byl čistý papír upevněný na závaží.

Následně byla pomocí spektrofotometru změřena barvová odchylka oděrových stop a čistého papíru. Barvová odchylka byla měřena na 3 místech oděrové stopy jednotlivých tiskových barev, vytištěných na obou typech papíru. Naměřené hodnoty barvové odchylky byly zprůměrovány a spolu s jejich směrodatnými odchylkami σ jsou uvedeny v Tab. 12.

Tabulka 12. Barvová odchylka oděrových stop jednotlivých barev.

Barvová odchylka ΔE_{ab}^*								
Doba působení světla	Kostní čern				Lampové saze			
	dřevitý papír		ruční papír		dřevitý papír		ruční papír	
	$\bar{\Delta}$	σ	$\bar{\Delta}$	σ	$\bar{\Delta}$	σ	$\bar{\Delta}$	σ
30 dní	10,46	0,52	7,23	0,17	6,25	0,48	6,72	0,20
15 dní	6,67	0,76	6,04	0,93	5,61	0,36	5,89	0,06
10 dní	6,52	0,27	5,20	0,01	5,36	0,22	5,41	0,52
5 dní	4,68	0,13	4,83	0,28	4,45	0,18	4,22	0,01
nestárnutý	0,84	0,00	1,76	0,03	0,85	0,13	1,42	0,34

Pro další porovnání změn mechanické stability vrstvy jednotlivých barev byly sestrojeny sloupcové grafy (Obr. 6), které znázorňují závislost barvové odchylky na době působení světla.



Obrázek 6. Grafické vyjádření rozdílu barvových odchylek oděrových stop stárnutých vzorků v závislosti na době působení světla.

Základem hodnocení je čistý papír, na který je proveden oděr vzorku. Čím výraznější je oděrová stopa vzorku, tím větší je naměřená barvová odchylka mezi oděrovými stopami a čistým papírem.

Hodnota barvové odchylky pak udává míru poklesu stability vrstvy tiskové barvy, který je způsoben degradací lněného oleje. Při degradaci lněného oleje dochází k narušení vrstvy tiskové barvy a jejímu snadnějšímu oděru.

Vlivem stárnutí nejvíce klesla mechanická stabilita vrstvy kostní černě. Důkazem je vysoká hodnota barvové odchylky naměřená na oděrové stopě ručního papíru potištěného touto tiskovou barvou stárnutého po dobu 30 dní. Nestabilitu kostní černě potvrzuje i nejvyšší barvová odchylka naměřená na oděrové stopě stárnutého vzorku dřevitého papíru s vrstvou této tiskové barvy, který byl světelnému záření vystaven po dobu 30 dní. Stabilita vrstvy lampových sazí je o něco vyšší oproti kostní černi.

Rozdíly v mechanické stabilitě vrstvy tiskové barvy jdou nejvíce vidět z oděrových stop vzorků. Pro ilustraci byly zvoleny oděrové stopy nestárnutého vzorku a stárnutých vzorků kostní černě na dřevitém papíru (Obr. 7).

nestárnutý



5 dní



10 dní



15 dní



30 dní



Obrázek 7. Oděrové stopy pro dřevitý papír, kostní čern [zdroj: autorka]

3. DISKUZE A ZÁVĚR

Hlavním cílem práce bylo zjištění degradace tiskařské černě v důsledku působení světla. Pro měření byly použity 2 druhy tiskových barev na bázi pigmentu kostní černě a lampových sazí, potisknutých na 2 typech tiskových papírů (dřevitý a ruční).

Připravené potisknuté vzorky byly ve světelné komoře vystaveny světelnému záření, které způsobilo jejich urychlené stárnutí. Doba působení světla byla 5, 10, 15 a 30 dní.

Pro vyhodnocení změny barevnosti vrstvy tiskařské černě a tiskových papírů byly nestárnuté i stárnuté vzorky podrobeny spektrofotometrickému měření. Nejdříve byly změřeny parametry $L^* a^* b^*$, z kterých byla následně pomocí vzorce (5) vypočítána barvová odchylka.

Pro vyhodnocení změny mechanické stability tiskařské černě byla použita metoda stanovení odolnosti tisku vůči oděru. Test byl proveden pomocí přístroje Ink Rub Tester, kde byly stárnuté i nestárnuté vzorky vystaveny oděru. Jednotlivé oděrové stopy vzorků byly následně proměřeny pomocí spektrofotometru, kterým byla změřena jejich barvová odchylka od čistého papíru. Pro ilustraci změny stability byly pořízeny i snímky vzorků.

Vlivem působení světla nedochází k výrazným změnám barevnosti vrstvy tiskových barev. Dochází však ke snížení odolnosti vůči oděru, tudíž ke snížení mechanické stability vrstvy. Čím delší byla doba působení světla, tím více se mechanická stabilita vrstvy zhoršila.

Změny mechanické stability jsou způsobené degradací lněného oleje. Lněný olej má v tiskových barvách funkci pojiva, takže zajišťuje fixaci barevné vrstvy na podklad. Při degradaci dochází k jeho rozpadu na nízkomolekulární látky. Vrstva tiskové barvy pak není zpolymerovaná a lehce podléhá oděru.

4. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VOIT, Petr. *Encyklopedie knihy: starší knihtisk a příbuzné obory mezi polovinou 15. a počátkem 19. století*. Praha: Libri, 2006. 1350 s. ISBN 80-727-7312-7.
- [2] STIJNMAN, Ad. *Oil-based printing ink on paper: bleeding, browning, blanching and peroxides*. PapierRestauration. 2000, č. 1, s. 61–67.
- [3] MITCHELL, C. Ainsworth a T. C. HEPWORTH. *Inks: Their composition and manufacture*. London: Charles Griffin and company, ltd. 1904.
- [4] RAMBOUSEK, Jan. *Slovník a receptář malíře-grafika*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství krásné literatury, hudby a umění. 1954. 575 s., 24 s. obr. příl. Výtvarné umění.
- [5] ZELINGER, Jiří, Petr Kotlík a Eva Šimůnková. *Chemie v práci konzervátora a restaurátora*. 2. přeprac. a dopl.vydání. Praha: Academia, 1987. 256 s.
- [6] ĎUROVIČ, Michal. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. 1. vyd. Praha; Litomyšl: Paseka, 2002. 517 s. ISBN 80-7185-383-6.
- [7] BULVOVÁ, Tereza. *Tiskařská čern pro účely restaurování*. Pardubice, 2013. 47 s. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Ing. Hana Holická, Ph.D.
- [8] NATURAL PIGMENTS. *Lamp Black Pigment* [online]. ©2015 [cit. 2017-07-10]. Dostupné z: <https://www.naturalpigments.com/lamp-black-pigment.html>.
- [9] UNDERWOOD, Norman a Thomas V. SULLIVAN. *The Chemistry and Technology of Printing Inks*. New York: D. Van Nostrad company. 1915.
- [10] JARUŠEK, Jaroslav, Petr KALENDA a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Chemie filmotvorných látek*. 1. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice. 1998. 160 s. ISBN 80-7194-169-7.
- [11] ČSN ISO 11799: *Informace a dokumentace – Požadavky na ukládání archivních a knihovnických dokumentů*. Praha: Český normalizační institut, 2006.
- [12] ISO 12040. *Prints and printing inks – Assessment of light fastness using filtered xenon arc light*. International Organization of Standardization. 1997.

- [13] ISO 5630-7. *Paper and board – Accelerated ageing. Part 7: Exposure to light*. International Organization of Standardization. 2014.
- [14] SOUČEK, Milan. *Zkoušení papíru*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1977.
- [15] ELUC. *Aplikovaná fyzika v polygrafii* [online]. ©2015 [cit. 2017-07-10]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/1799>.
- [16] KAPLANOVÁ, Marie a kolektiv. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009, 391 s. ISBN 978-80-254-4230-2.
- [17] KORDA, Josef a kolektiv. *Papírenská encyklopedie*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1992, 472 s. ISBN 80-03-00647-3.
- [18] Q-SUN XE-1 XENON TEST CHAMBER. [Http://www.q-lab.com](http://www.q-lab.com) [online]. ©2017 [cit. 2017-06-07]. Dostupné z: <http://www.q-lab.com/products/q-sun-xenon-arc-test-chambers/q-sun-xe-1>.
- [19] TESTING MACHINES INC. *Digital Ink Rub Tester* [online]. ©2017. Dostupné z: <https://www.testingmachines.com/product/10-18-digital-ink-rub-tester>.
- [20] ANDRÉS, Louis Edgar. *Oil colours and printers' inks: A practical handbook*. London: Scott, Greenwood and son. 1903. 257 s.