

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Katedra polygrafie a fotofyziky

VLIV NEUTRALIZACE TISKOVIN MMMK NA JEJICH VLASTNOSTI  
Bc. Ivana Žlebková

Diplomová práce  
2018

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ivana Žlebková**  
Osobní číslo: **C16599**  
Studijní program: **N3441 Polygrafie**  
Studijní obor: **Polygrafie**  
Název tématu: **Vliv neutralizace tiskovin MMMK na jejich vlastnosti**  
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 stárnutí a konzervování tiskovin. Zaměřte se především na změny, ke kterým dochází vlivem stárnutí a neutralizace tiskovin v papíru a ve vrstvě tiskové barvy. Získané poznatky zpracujte v teoretické části práce.
2. Připravte modelové vzorky tiskařské černě na ručním papíru. Část vzorků podrobte urychlenému stárnutí vlivem vlhkého tepla. Následně proveďte neutralizaci vzorků s využitím MMMK. Část neutralizovaných vzorků vystavte dalšímu urychlenému stárnutí vlivem vlhkého tepla. Proveďte hodnocení vlivu urychleného stárnutí a neutralizace na mechanickou stabilitu vrstvy tiskařské černě.
3. Odeberte vzorky tiskařské černě na různých typech papíru z různých tiskovin vytištěných před rokem 1970. Proměřte vlastnosti papíru i vrstvy tiskařské černě a vzorky podrobte neutralizaci MMMK, část z nich potom vystavte urychlenému stárnutí. Proveďte hodnocení změn vlastností papíru i vrstvy tiskařské černě v důsledku neutralizace a následného urychleného stárnutí. Výsledky porovnejte s výsledky získanými pro modelové vzorky.

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: **28. února 2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 28. února 2018

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 11. 5. 2018

Bc. Ivana Žlebková

### Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala svým rodičům a partnerovi za morální i finanční podporu během mého studia.

Dále mé poděkování patří paní Ing. Haně Holické, Ph.D. za její odborné vedení, podnětné návrhy k práci, pomoc při provádění experimentů a vyhodnocení výsledků. Samozřejmě děkuji paní Ing. Haně Paulusové z Národního archivu v Praze, bez jejího zapojení by práce nemohla vzniknout.

## **ANOTACE**

Tato diplomová práce zpracovává téma ochrany tiskovin. Cílem práce je posouzení vlivu neutralizace na tiskařskou černě a na vlastnosti tiskoviny. V teoretické části jsou obsaženy informace o papíru, tiskové barvě, degradaci tiskovin a ochraně písemných památek. Experimentální část je rozdělena na dva bloky. První blok se soustředí na hodnocení vlivu urychleného stárnutí a vlivu koncentrace MMMK v methanolu při odkyselení modelových vzorků na mechanickou stabilitu vrstvy tiskařské černě. Druhý blok se zabývá změnami vlastností papíru a vrstvy tiskařské černě reálných vzorků tiskovin vytištěných před rokem 1970 po neutralizaci MMMK, doklizení a následném urychleném stárnutí.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

tiskovina, papír, neutralizace, MMMK, doklizení, urychlené stárnutí působením vlhkého tepla

## **TITLE**

Effect of prints neutralization using MMMK on their properties

## **ANNOTATION**

This master thesis deals with the topic of preservation of prints. The aim of the thesis is to assess the influence of deacidification on printing black and on properties of printed materials. The theoretical part contains information on paper, printing ink, degradation of prints and protection of written monuments. The experimental part is divided into two blocks. The first block concentrates on assessing the impact of accelerated aging and the influence of MMC concentration in methanol in deacidification of model samples on the mechanical stability of the printing black layer. The second block deals with changes in the properties of paper and the layer of printing black of real samples of prints printed before 1970, after deacidification of MMC, surface sizing and subsequent accelerated aging.

## **KEYWORDS**

print, paper, deacidification, MMC, surface sizing, accelerated aging by wet heat treatment

## OBSAH

	Úvod .....	10
1.	Teoretická část .....	11
1.1	Papír .....	11
1.1.1	Vlastnosti .....	11
1.1.2	Složení .....	13
1.1.3	Stárnutí papíru .....	16
1.2	Ochrana písemných památek .....	18
1.2.1	Neutralizace (odkyselení) papíru .....	18
1.2.2	Zpevňování papíru .....	22
1.3	Tiskařská čern .....	24
1.3.1	Černé pigmenty .....	24
1.3.2	Rostlinné oleje .....	25
1.3.3	Zasychání tiskové barvy .....	26
2.	Experimentální část .....	30
2.1	Experimentální materiál .....	30
2.1.1	Modelové vzorky .....	30
2.1.2	Reálné vzorky .....	30
2.2	Experimentální přístroje .....	31
2.2.1	Klimatizační komora Sanyo Gallenkamp PLC .....	31
2.2.2	Mikroskop Nikon Eclipse E400 .....	31
2.2.3	Nátiskový stroj IGT C1 .....	31
2.2.4	Oděrový přístroj Digital Ink Rub Tester .....	31
2.2.5	pH metr handylab pH11 .....	31
2.2.6	Spektrofotometr X-Rite Gretag Macbeth SpectroEye .....	32
2.2.7	Spektrofotometr Gretag SPM 50 .....	32
2.2.8	Tloušťkoměr Schröder .....	32
2.2.9	Trhací elektromechanický stroj TIRA test 26005 .....	32
2.3	Experimentální postupy .....	32
2.3.1	Příprava modelových vzorků .....	32
2.3.2	Stanovení vlastností papíru reálných vzorků .....	33
2.3.3	Neutralizace pomocí roztoků MMMK .....	35

3.	Vyhodnocení .....	37
3.1	Modelové vzorky.....	37
3.2	Reálné vzorky .....	39
3.2.1	Parametry reálných vzorků .....	40
3.2.2	Povrchové pH .....	49
3.2.3	Optické vlastnosti.....	52
3.2.4	Pevnostní charakteristiky.....	56
3.2.5	Mechanická stabilita tiskařské černě .....	58
4.	Závěr .....	60
5.	Literatura.....	62

## SEZNAM ILUSTRACÍ, GRAFŮ A TABULEK

Obrázek č. 1: Strukturní vzorec hydroxypropylcelulosity.....	24
Tabulka č. 1: Rozdělení modelových vzorků .....	37
Graf č. 1: Vliv koncentrace MMMK v methanolu na mechanickou stabilitu tiskařské černě .....	37
Tabulka č. 2: Průměrné hodnoty barvových odchylek oděrových stop modelových vzorků a ručního papíru .....	38
Tabulka č. 3: Hodnoty povrchového pH.....	49
Graf č. 2: Hodnoty pH vzorků odkyselených 0,8% roztokem MMMK v methanolu	49
Graf č. 3: Hodnoty pH vzorků odkyselených 1% roztokem MMMK v methanolu...	50
Tabulka č. 4: Hodnoty bělosti $R_{457}$ papírů vzorků tiskovin .....	52
Tabulka č. 5: Barvová odchylka horní a dolní poloviny papírů .....	53
Tabulka č. 6: Hodnoty $L^*a^*b^*$ horní poloviny papíru všech vzorků .....	54
Tabulka č. 7: Hodnoty $L^*a^*b^*$ dolní poloviny papíru všech vzorků.....	55
Tabulka č. 8: Pevnost v tahu v $N/mm^2$ .....	56
Graf č. 4: Srovnání pevnosti v tahu vzorků urychleně stárnutých se vzorky odkyselenými a následně stárnutými .....	57
Tabulka č. 9: Hodnoty $\Delta E_{ab}$ oděrových stop reálných vzorků a ručního papíru .....	58
Graf č. 5: Vliv neutralizace MMMK, doklížení a následného stárnutí na mechanickou stabilitu tiskařské černě.....	58

## ÚVOD

Přestože v dnešní době se vše digitalizuje, je důležité písemné památky zachovat v původním či současném stavu. Písemné památky se zachovávají zejména kvůli svému obsahu, ale pro odbornou společnost jsou zajímavé i po technické stránce, vypovídají hodně o tehdejších technologiích a materiálech při zpracování papírů i knih. Tyto památky jsou vzácné a mnohdy velice drahé. Písemné památky jsou ve většině případů na organických materiálech, které podléhají přirozenému stárnutí a rozpadu. Na ochranu organických artefaktů (jako je textil nebo papír) bylo vyvinuto mnoho metod konzervace. Některé se přestaly používat, kvůli škodlivosti či výbušnosti, a další se stále vyvíjejí.

Bylo sepsáno několik závěrečných prací zabývajících se stárnutím a konzervací papíru i jejího vlivu na tiskovou barvu. Tyto práce zkoumaly vliv na experimentálních vzorcích, které byly vytištěny v laboratoři, barvou připravenou ze současných surovin (pigment a lněný olej) na současný substrát, nejvíce podobný papíru v minulosti (ruční papír).

Tato práce se zabývá vlivem koncentrace neutralizačního činidla na tiskovou barvu modelových vzorků a vlivem konzervace skutečných tiskovin z 50. a 60. let 20. století na jejich vlastnosti.

# 1. TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Papír

České slovo papír vzniklo ze starověkého syrského babeer, z něhož si Egypťané utvořili papyrus. Pojmenování, tak jak ho známe dnes, představuje materiál vzniklý zplstnatěním jemných vláken ve vodném prostředí. Slovo papír je tedy odvozeno z výrazu charta papyri ze 13. století, a ne od materiálu papyrus, který se vyrábí zcela odlišným způsobem.

Ve staré Číně někdy ve 3. století př.n.l. se vyráběla ze zbytků rozloženého hedvábí hmota podobná papíru, tedy materiál z vláken živočišného původu. Z rostlinných vláken (jako je lýko a kůra morušovníku, bambusových větviček a konopí) se papír začal vyrábět kolem roku 105 př.n.l. Tento papír je typický vysokou pevností a dlouhou životností, jemnost závisela na jeho složení. Číňané si dlouho způsob jeho výroby nechávali pro sebe, staletí trvalo, než se postup dostal do Evropy. Na území Česka se dostal papír až ve 13. století a první nezaručená zmínka o jeho výrobě je z doby Karla IV., zaručená zmínka o výrobě papíru u nás je z roku 1499.

Jak již bylo zmíněno, papír se vyrábí z vláken, nejdříve byly jako surovina používány staré a obnošené lněné, konopné, bavlněné i jiné hadry. Kvůli zvýšené poptávce po papíru, a to zejména kvůli zvyšující se rychlosti tisku, byl v 19. století velký nedostatek suroviny pro jeho výrobu. Již delší dobu však byly snahy vyrábět z jiné suroviny. Po roce 1845 vznikaly první stroje na obrušování dřeva a tento obrus se přidával k hadrovině. Obrus nebyl dokonalou surovinou kvůli přítomnému ligninu. Proto se v druhé polovině 19. století začalo dřevo zpracovávat chemickou cestou na buničinu [1].

### 1.1.1 Vlastnosti

Vlastnosti papíru jsou závislé především na vláknitých surovinách. Vlastnosti původních surovin se zpracováním mění, proto se mění i vlastnosti papíroviny a samotného papíru [2]. Papír lze tedy charakterizovat podle jeho všeobecných vlastností, ale i vlastností funkčních, fyzikálních, chemických, mechanických a optických. Jak měřit tyto vlastnosti je popsáno v příslušných normách.

**Všeobecné vlastnosti papíru** jsou dány technologií výroby a surovinami. Papír vykazuje anizotropní strukturu, více vláken se orientuje ve směru výroby papíru, což má za následek jiné vlastnosti papíru v příčném a podélném směru. Dvoustrannost papíru znamená, že má papír z každé strany víceméně jiné vlastnosti. Strana síťová při výrobě přiléhala k síti a má drsnější povrch, strana plst'ová je méně pórovitá a hladší [3].

Plošná hmotnost (tzv. gramáž) je hmotnost plochy papíru a udává se v  $\text{g/m}^2$ . V podstatě není možné vyrobit papír přesně odpovídající nominální hodnotě udávané výrobcem, proto jsou u papírů povolené odchylky.

Tloušťka papíru je kolmá vzdálenost protilehlých povrchů papíru a udává se v mm. Důležité je, aby byla tloušťka v celé ploše papíru stejná [4].

Objemová hmotnost je hmotnost objemu a udává se v  $\text{g/cm}^3$ . Její hodnotu ovlivňuje druh použité vlákniny, obsah nevláknitých složek, stupeň mletí i způsob hlazení [2]. Jelikož papír není homogenní, obsahuje pevné složky a póry (místa vyplněna vzduchem), tak objemová hmotnost nepřímo ukazuje míru pórovitosti (poměr pevných částic a vzduchu) [4].

Mezi hlavní **fyzikální vlastnosti papíru** patří vlhkost, zaklížení, hladkost resp. drsnost, a další.

Vlhkost ovlivňuje zpracovatelnost papíru. Papír je hydroskopická látka, v suchém prostředí se vlhkosti zbavuje a ve vlhkém prostředí vlhkost přijímá [4]. Rozlišují se absolutní a relativní. Absolutní vlhkost papíru se stanovuje jako rozdíl hmotnosti papíru a hmotnosti zcela vysušeného papíru. Rovnovážná relativní vlhkost vyjadřuje vlhkost vzduchu mezi archy papíru ve stohu či kotouči [5].

Zaklížení papíru představuje odolnost papíru vůči smáčení vodou a jejímu pronikání do struktury papíru [4].

Hladkost resp. drsnost vyjadřuje míru rovinnosti a je ovlivněna stupněm mletí, vlákninovým složením, obsahem plnidel i povrchovou úpravou papíru [5].

**Chemické vlastnosti papíru** jsou například nespalitelný zbytek, obsah plniv a pigmentů [2], nejdůležitější je však kyselost a alkalita.

Nespalitelný zbytek, tzn. popel, vyjadřuje minerální produkt dokonalého spálení při teplotě  $800 \pm 50$  °C za přístupu vzduchu [4].

Obsah plniv a pigmentů lze obtížně zjistit analýzou nespalitelného zbytku. Dále je možno využít mikroskopické zkoušky, kdy se ze vzorku vytrhne několik vláken a zakápnou se parafinovým nebo cedrovým olejem, pod mikroskopem jsou vlákna průsvitná a částice plniv a pigmentů jsou zřetelně kontrastní [2].

Kyselost/alkalita papíru se určuje jako hodnota pH výluhu papíru nebo povrchové pH papíru. Hodnota pH je významná zejména pro archivaci papíru, či jeho potiskovatelnost (nízké pH zhoršuje zasychání tiskových barev).

**Mechanické vlastnosti papíru** ovlivňují zejména bezproblémovou zpracovatelnost v průběhu tiskového procesu.

Pevnost v tahu se vyjadřuje jako zatížení, při kterém se vzorek přetrhne a udává se v  $\text{N/m}^2$ . Měření probíhá na trhacích přístrojích s mechanickým nebo elektronickým měřením zatížení. S tímto souvisí i relativní prodloužení vzorku v momentu přetržení, tj. tažnost vyjádřená v procentech původní délky.

Pevnost v průtlaku je odpor v okamžiku přetržení, který papír klade tlaku působícímu kolmo na jeho plochu a udává se v kPa.

Odolnost v přehýbání vyjadřuje schopnost papíru snášet opakovaně přehýbání a namáhání tahem, udává se v počtu dvojohybů [4].

**Optické vlastnosti papíru** ovlivňují zejména tiskový kontrast a vzhled výsledné tiskoviny. Jsou ovlivněny hlavně vlastnostmi použitých surovin a povrchovou úpravou papíru [2].

Bělost papíru je určena reflektivitou povrchu. Jsou dva způsoby určení bělosti ISO ( $R_{457}$ ) a CIE ( $W_{\text{CIE}}$ ). První způsob, bělost  $R_{457}$ , neodpovídá lidskému vnímání barevnosti, odražené světlo se snímá přes filtr při vlnové délce 457 nm a udává se v procentech. Druhý způsob, bělost  $W_{\text{CIE}}$ , koresponduje s lidským viděním, odražené světlo je tudíž snímáno v celém rozsahu viditelného spektra a udává se jako bezrozměrná veličina.

Barevný odstín papíru se objektivně vyjadřuje pomocí souřadnic CIE  $L^*a^*b^*$  nebo trichromatických souřadnic CIE  $x, y$  a  $z$ . Jedná se o spektrální charakteristiku odraženého světla od povrchu papíru.

Opacita papíru vyjadřuje schopnost papíru nepropouštět světelné paprsky a udává se v procentech. Většinou platí čím vyšší plošná hmotnost, tím vyšší opacita papíru. Vyšší opacita však může způsobena i plnidly v papíru.

Lesk je ovlivněn povrchovou úpravou papíru. Vyjadřuje schopnost povrchu papíru odrážet světlo přibližně ve stejném úhlu jako je úhel dopadu [5].

### 1.1.2 Složení

Vláknina je základem zplstěné hmoty papíru. Výroba papíru se provádí ze snadno a hospodárně rozvláknitelných surovin, zejména rostlinných. První skupinou surovin jsou suroviny nové/nepoužité (dřevo a sláma), druhou skupinou suroviny sběrové (starý papír a hadry). Aby byla vláknitá surovina vhodná pro výrobu papíru, musí být levná, v dostatečném množství, snadně a ekonomicky zpracovatelná. Dalšími vhodnými vlastnostmi je vysoké procento výtěžnosti vláken, jejich délka, pevnost, bělitelnost a zplst'ovací schopnost. Výtěžnost rostlin s nejdelšími vlákny (20–30 mm), jako je bavlna, len a konopí, je asi 75 %. Rostliny s kratšími vlákny (1,5–6 mm), jako je dřevo, sláma nebo juta, mají výtěžnost pod 50 %. V menší míře se používají

i vlákna živočišného původu (hedvábí a vlna) nebo syntetická (polyamid, polyester či viskosa) [1].

Mechanicky rozmělněná vláknitá surovina obsahuje vedle celulosy, i doprovodné látky, nejvíce lignin [5]. Lignin je amorfni látka absorbující UV a krátkovlnnou část viditelného záření, je obsažená v buněčné stěně vláken a také spojuje jednotlivá vlákna dřevní hmoty. Kvůli skutečnosti, že tyto látky napomáhají změně barevnosti a tudíž degradaci papíru, je potřeba redukovat množství či zcela odstranit tyto doprovodné látky. To lze pomocí vaření pod tlakem v alkalických či kyselých roztocích. Takto zpracovaná vlákna se pak nazývají technická celuloza čili buničina. Čistá celuloza se v přírodě nevyskytuje, výjimkou je bavlna, která pro výrobu papíru nepotřebuje již další chemické úpravy [1].

Vlákniny pro výrobu papíru lze seřadit podle obsahu ligninu:

**Dřevovina** se získává mechanicky broušením dřevěných polen, získaná vlákna jsou krátká, takže mají sníženou schopnost vazby. Při zpracování nedochází k odstranění ligninu. Papír z této suroviny je díky ligninu nažloutlý a dlouhodobými účinky světla získává žlutou, až hnědou barvu. Papír má nízkou životnost nejen díky ligninu. Díky krátkým vláknům má sníženou i mechanickou pevnost. Avšak dřevovina v papíru zvyšuje jeho opacitu [5].

**Mechanická buničina** resp. polobuničina se produkuje rafinací dřevěných štěpek po předchozí plastifikaci ligninu teplem. Díky tomuto částečnému odstranění ligninu má mechanická buničina lepší vazebné schopnosti než dřevovina. Jedná se o přechod mezi dřevovinou a chemickou buničinou [4].

**Chemickou buničinu** lze rozdělit na sulfitovou (kyselou) a sulfátovou (alkalickou) buničinu. Produkce spočívá ve vaření dřevěných štěpek s danou chemikálií. Díky působení chemikálií za tepla a tlaku dochází k destrukci ligninu a jeho odplavení ve vodném výluhu [5].

Sběrový papír je druhotná surovina. Jedná se o hospodářskou nutnost, která nám pomáhá šetřit lesy a navíc usnadňuje přípravu papíroviny – snadnější zpracování než surové dřevo. Jedná se o průmyslový sběrový papír (zbytky z výroby) nebo o komunální sběr (ze sběren) [4]. U komunálního sběru je problém s odbarvováním již potištěného papíru [1].

Textilní vlákna se dnes přidávají jen do některých speciálních papírů (bankovkový, ceninový, mapový nebo ruční). Jedná se o vlákna (lnu, konopí a bavlny) [5], která obsahují minimum ligninu a dlouhá vlákna, tedy vzniklý papír má lepší mechanické vlastnosti a rozměrovou stálost [1].

Speciální vlákna se používají hlavně jako aditiva a bezpečnostní prvky. Jedná se zejména o vlákna fluoreskující pod UV světlem, zvířecí chlupy, chemicky reagující vlákna.

Složení papíru po první světové válce bylo 75 % dřeva, 10 % slámy, 10 % starého papíru, 5 % hadrů. Po druhé světové válce to už ovšem bylo 80 % dřeva, 12 % starého papíru, 6 % slámy a 2 % hadrů [1]. V dnešní době se papíry dělí podle složení na bezdřevé s obsahem dřevitých vláken pod 10 %, dřevité s obsahem dřevitých vláken nad 50 %, recyklované se 100% obsahem recyklovaného papíru nebo obsahem nad 70 % [4], syntetické s obsahem syntetických látek alespoň 20 % [5].

### 1.1.2.1 Analýza složení papíru

Aplikací chemických činidel na rozvlákněný vzorek papíru lze pod mikroskopem stanovit jeho kvalitativní i kvantitativní složení. Vlákna mají totiž různé tvary a rozměry, mechanické i chemické vlastnosti, avšak všechna vlákna jsou rourkovitá a dutého středu s různě silnými stěnami [1].

Obsah dřevoviny se zjišťuje například roztokem floroglucinolu, tj. 1 g floroglucinolu  $[C_6H_3(OH)_3]$  rozpuštěného v 50 ml alkoholu s přidávkou 25 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové [2]. Tento roztok s buničinou nereaguje, přičemž dřevovinu zbarví červenofialově. Toto činidlo funguje pro kvalitativní určení bezchybně, avšak pro kvantitativní určení lze použít pouze pro obsah dřevoviny do 10 %, protože u vyššího obsahu dřevoviny v papíru je zbarvení příliš intenzivní. Stopy dřeva lze však najít i v bezdřevých papírech, díky výrobě na stejných strojích jako se vyrábějí dřevité papíry [1]. I roztokem aniliniumsulfátu, tj. roztok obsahující 0,5 g aniliniumsulfátu rozpuštěného v 50 ml destilované vody a několik kapek kyseliny sírové, lze určit obsah dřevoviny. Dřevovina, ale i nebělená buničina se tímto roztokem zbarví silně do žluta. Další možností je použití roztoku kyseliny sulfanilové, tj. 20 g kyseliny sulfanilové, 40 g močoviny a 40 g glycerolu s hustotou  $1,263 \text{ g/m}^3$  je rozpuštěno v 900 ml destilované vody. Při tomto způsobu se dřevitá vlákna barví postupně do žluta, proto se výsledek odečítá až po 5 minutách [2].

Pro nejpřesnější určení obsahu buničiny a dřevoviny v procentech je potřeba použít mikroskop a jiné činidlo. Nejčastěji se používá Herzbergův roztok, je to roztok vzniklý smísením dvou roztoků. Prvním je vodný roztok chloridu zinečnatého a druhý jodidu draselného a jodu. Tento roztok vyvolává několik barevných reakcí. Bavlněná, konopná a lněná vlákna se zbarvují vínově červeně, dřevní buničina obsahující málo ligninu modročerveně, dřevovina žlutě,

tvrdé málo provažené buničiny získávají modravě žluté zbarvení [1]. Stanovení vlákninového složení pomocí tohoto činidla je popsáno v normě ČSN ISO 9184-3 [6].

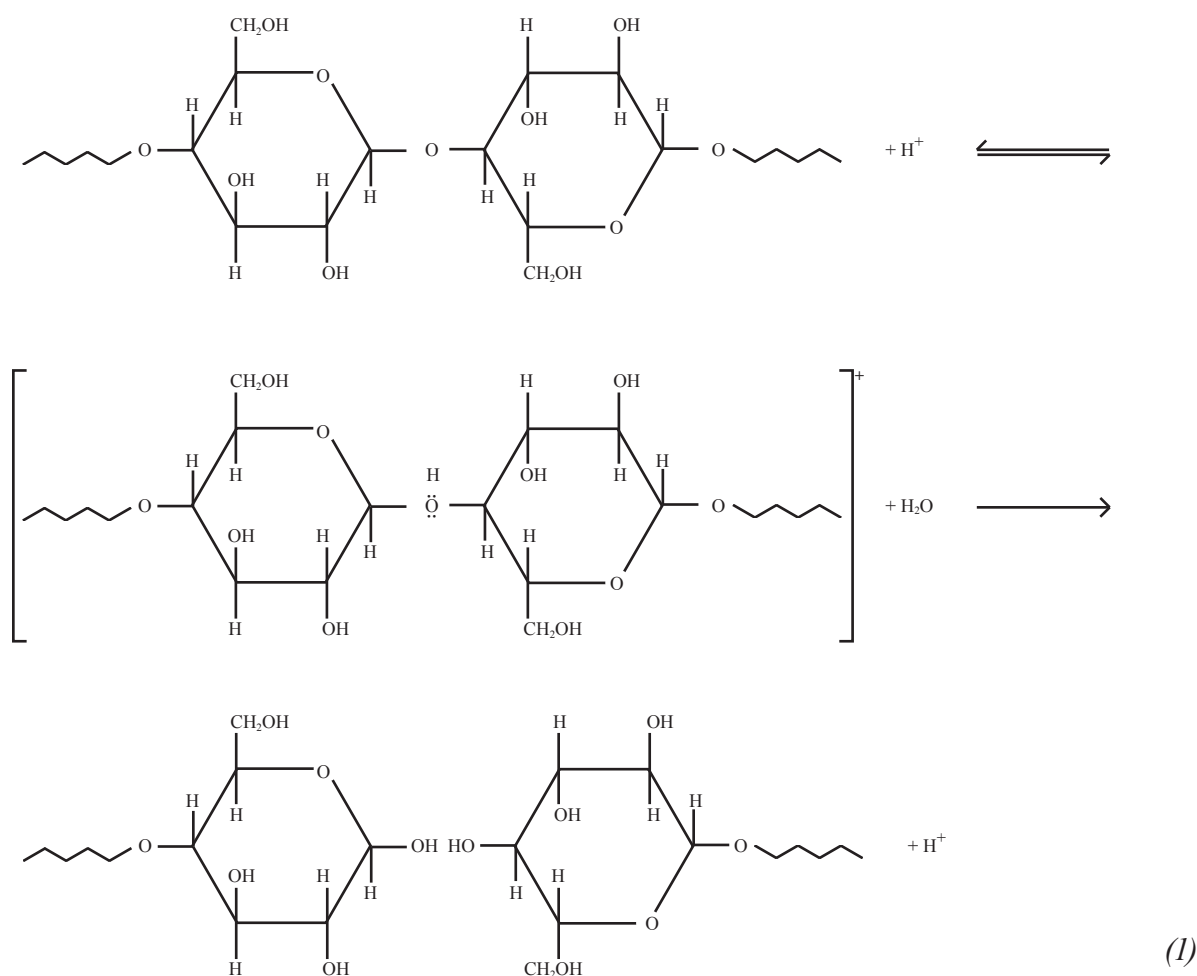
Další běžnou vybarvovací zkouškou je roztokem „C“ podle Graffa. Jedná se o barvivo smíšené ze čtyř různých roztoků – 20 ml chloridu hlinitého, 10 ml chloridu vápenatého, 10 ml chloridu zinečnatého a 12,5 ml roztoku jodu [7], vzniklá sraženina se nechá usadit a odpipetuje se čirý roztok, do kterého se přidá šupinka jodu [2]. Roztok se uchovává v tmavé lahvičce maximálně po dobu dvou měsíců. Roztok vyvolává barevné reakce podle druhu vlákniny: dřevovinu barví do jasně žluté, jehličnanová vlákna zbarvuje do žlutých až hnědých odstínů, listnáčová vlákna do odstínů modré barvy a hadrovinu do odstínu vínové barvy [7].

V případě potřeby zjistit zda se jedná o nebělenou či bělenou buničinu se používá Brightův roztok (skládající se ze tří různých roztoků). Nejprve se vlákna polijí dvěma roztoky, vodným roztokem chloridu železitého ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a vodným roztokem kyanoželezitanu draselného ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ). Po promytí vodou a osušení se použije třetí roztok (benzopurpurin 4 B rozpuštěný za mírné teploty v 50% alkoholu). Pod mikroskopem lze pozorovat zbarvení podle druhu vláken: bělená buničina se zbarví na červenou, nebělená bude modrá [1]. Pro rychlé určení nebělené a bělené jehličnanové buničiny, nebělené sulfátové a sulfitové polobuničiny lze použít Lofton-Merrittovy vybarvovací zkoušky, jedná se o směs tří vodných roztoků – fuchsínu, malachitové zeleně a kyseliny chlorovodíkové. Nebělená sulfitová buničina se zbarví červenofialově, nebělená sulfátová polobuničina modrozeleně, přítomná dřevovina žlutě [8].

### 1.1.3 Stárnutí papíru

Stárnutí papíru je v podstatě negativní změna mechanických, fyzikálních i chemických vlastností v průběhu času. Čistá celulóza má vysokou trvanlivost, nicméně látky obsažené ve dřevě i ostatní látky, které se při výrobě papíru používají, její životnost snižují. Celulóza totiž podléhá kyselé hydrolyze (1), kterou způsobují právě tyto kyselé látky obsažené ve hmotě papíru. Přítomnost kyselých látek v papíru zajišťuje druh použité vlákniny, plniva, klíždla nebo i nátěr. Látky absorbované papírem ze vzduchu také přinášejí kyselé prostředí, zejména plyny jako  $\text{SO}_2$  nebo  $\text{NO}_x$ . Negativní vliv na papír má i působení vyšší teploty, světla či vysoké relativní vlhkosti, protože tyto podmínky výrazně urychlují chemické i fotochemické reakce [2].

Z důvodu vysoké poptávky po papíru, a tedy i nedostatku bavlněného, lněného a konopného materiálu na jeho výrobu, se od poloviny 19. století začalo používat k výrobě dřevo a provádělo se pryskyřičné klížení [1]. Papíry vyrobené v této době vykazují poškození i za obvyklých skladovacích podmínek.



Z důvodu potřeby zjistit vlastnosti materiálu v budoucnosti bylo vyvinuto uměle urychlené stárnutí. Urychlené stárnutí spočívá v krátkodobém působení vysokou intenzitou, která nahrazuje dlouhodobé působení nižší intenzitou, ale na materiál má stejný vliv. K testům využívajícím urychlené stárnutí se používá normovaných metod, kdy se vzorky vystavují dané zvýšené teplotě a relativní vlhkosti, případně působení záření nebo chemikálií znečišťujících ovzduší (SO<sub>2</sub>). Toto stárnutí nenapodobí přirozené stárnutí dokonale zejména kvůli tomu, že v přirozených podmínkách působí všechny negativní vlivy společně a ne izolovaně jako je tomu u urychleného stárnutí [9].

Urychlené stárnutí papíru se provádí podle normy ISO 5630. První část popisuje podmínky urychleného stárnutí za sucha při teplotě 105 °C [10], druhá část stárnutí za vlhka a tepla při teplotě 90 °C a relativní vlhkosti 25 % [11], třetí část působení tepla za vlhka při teplotě 80 °C a relativní vlhkosti 65 % [12] a čtvrtá část předepisuje působení tepla za sucha při teplotě 120 °C nebo 150 °C [13].

Papíry pro tisk dokumentů musejí být trvanlivé a splňovat podmínky normy ISO 9706, tj. pevnost v dotržení v jakémkoli směru nejméně 350 mN, alkalickou rezervu alespoň 20 g

CaCO<sub>3</sub>/kg papíru, pH vodného výluhu papíru za studena 7,5–10, odolnost vůči oxidaci (číslo Kappa) menší než 5 [14]. Papír pro archivní účely podléhá normě ISO 111 08, tj. musí splňovat normu ISO 9706, obsahovat vlákna lnu, bavlny, konopí či jejich směs, plošná hmotnost vyšší než 70 g/m<sup>2</sup>, odolnost proti přehýbání měřena Schoperovým přístrojem nejméně 2,42 (260 dvojhobů) nebo měřena Lhomargyho, Köhler-Molinovým nebo MIT přístrojem nejméně 2,18 (150 dvojhobů) [15].

## 1.2 Ochrana písemných památek

O ochranu a uložení písemných památek se stará nejen archiv, ale i knihovny. Poškozené exempláře se nechávají restaurovat, konzervovat a digitalizovat, čímž je umožněn přístup odborné i laické veřejnosti ke vzácným exemplářům.

Například když se knihy stěhují do nových prostorů je dobré je nechat desinfikovat, aby se případní škůdci, plísňe a jejich spory nepřenesly do nových prostor. Poté je v prostorech, kde jsou archiválie uloženy, udržována stálá teplota a je zabráněno přístupu světla, plynného znečištění a prachu. Samozřejmostí je i protipožární ochrana [9].

I tato opatření spadají do kategorie konzervace. Konzervace v podstatě znamená zachování stavu v současné podobě či zabránění stárnutí a tím i rozpadu. Provádí se hlavně preventivně, eliminuje příčiny nenávratného poškození. Oproti tomu restaurování se provádí až v době, kdy k poškození dokumentu došlo. Vylepšuje fyzický stav tím, že zasahuje do materiálu archiválie, např. doplnění chybějícího materiálu, zvýraznění vybledlých míst či úplné nahrazení části poškozené památky [16].

Podle celosvětového průzkumu mezi organizacemi zabývajícími se ošetřováním archiválií na papíru, patří mezi téměř 90 % ošetřených dokumentů knihy, rukopisy, mapy a topografické kresby [17].

Knihy vytištěné v Evropě od vzniku knihtisku do konce 15. století jsou označovány jako inkunábule, nebo česky prvotisky. Mezi české prvotisky patří hlavně náboženská literatura, ale také knihy světské či kalendáře [18].

### 1.2.1 Neutralizace (odkyselení) papíru

Jak bylo na začátku zmíněno, v minulosti se k výrobě papíru používala výhradně organická vlákna ze starého textilu. Takový papír má vysokou trvanlivost a ve správných podmínkách se v průběhu času v podstatě nemění. Průmyslově vyráběné papíry mají nižší trvanlivost z dů-

vodu nízkého pH, které papír získal při výrobě ze surovin (v polovině 19. století se jako zdroj celulosy začalo používat rozemleté dřevo, které obsahuje kyselé látky).

V prostředí s nízkým pH dochází ke kyselé hydrolyze glykosidické vazby celulosy. Je to chemická reakce, která zkracuje délku řetězce, a tím způsobuje degradaci papíru (1). Papír tak ztrácí svou mechanickou pevnost, stačí totiž pouze 0,5–1 % narušených glykosidických vazeb a papír již nelze používat. Významným zdrojem kyselých vodíkových iontů jsou klíždla, v 19. století se hojně používalo tzv. hlinito-pryskyřičné klížení [9]. Kyselost v papíru vzniká i vlivem spalování v průmyslových výrobcích a díky zvýšené automobilové dopravě, a to absorpcí oxidu siřičitého či oxidů dusíku ze znečištěného ovzduší.

Termín neutralizace (odkyselování) znamená chemické ošetření dokumentů na papírové podložce. Jsou to procesy zaměřené na odstranění kyselosti papíru. Základem odkyselovacího procesu je neutralizace přítomných volných kyselin [19]. Odkyselení zcela nezastaví rozklad papíru, ale zásadním způsobem ho omezí a zpomalí [20]. Metody neutralizace jsou potřebné zejména pro národní archivní materiály. Mnohé z nich jsou velmi drahé, unikátní a vzácné. Byla by škoda, kdyby je nebylo možné zachovat pro budoucí generace.

Důležité pro odkyselení bez porušení archiválie je, aby veškerá použitá barviva na dokumentu byla nerozpustná ve vodě nebo byla alespoň fixována, případně byl použit roztok na jiné bázi. Také se nesmí opomenout, že mnoho barviv je acidobazické povahy a tudíž změnou hodnoty pH může dojít i ke změně barevnosti.

Logicky nejsnazší metoda odstranění kyselin promytím vodou je neúčinná, a proto se používají roztoky či disperze neutralizačních činidel [9]. Nejvíce používané neutralizační látky jsou sloučeniny obsahující hořčík, anebo vápník, a to uhličitany, hydrogenuhličitany, hydroxidy a další [17].

Existují metody vodné a bezvodé, které používají nosiče odkyselovacího činidla na bázi alkoholu (jako je methanol), neutralizace v plynné fázi nebo mohou být použity k odkyselení pouze prášky či speciální papíry obsahující sloučeniny hořčíku nebo vápníku. Archivní materiály mají po aplikaci některé z vhodných metod odkyselení alkalickou hodnotu pH. Zbytek neutralizačního činidla vytváří v papíru alkalickou rezervu. Tato rezerva bude chránit papír před nově vznikajícími kyselými látkami.

Při individuální neutralizaci se neutralizační činidlo aplikuje postříkáním či nátěrem na nepotištěnou stranu (pokud je to možné), lze aplikovat i namáčením [9]. Nejčastěji se individuálně zpracovávají archivní dokumenty s nestandardní velikostí (tj. velké/malé), příliš poškozené a křehké papíry nebo dokumenty s pečeti [17]. Individuálními procesy lze ošetřit pouze

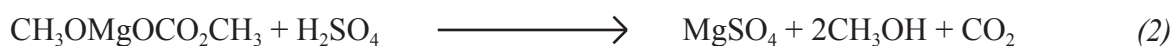
nepatrný zlomek písemných památek na papírové podložce, které ošetření potřebují – na kyselém papíru je asi 95 % archiválií. Pro zrychlení procesu odkyselení byly vyvinuty hromadné procesy. Jsou konstruovány celé technologické linky, kdy proces spočívá v odkyselení ponořením archiválií do roztoku nebo disperze. Každý z procesů hromadné neutralizace má podobné kroky [9]:

- Pro správný průběh reakce je nutné před ošetřením předsušit knihy na vlhkost přibližně 2%.
- Při samotném ošetření jsou knihy umístěny do speciálního držáku nebo do drátěné klece. Tyto způsoby umístění umožňují dobrý přístup neutralizačního činidla k papíru. Tento krok trvá různou dobu pro každou metodu.
- Knihy musí být po ošetření vysušeny, aby se rozpouštědlo neutralizačního roztoku nebo nosič disperze zcela odpařil.
- Nakonec se musí v papíru obnovit původní hodnota relativní vlhkosti, protože po vysušení je papír mnohem křehčí.

#### 1.2.1.1 Methoxymagneziummethylkarbonát

Běžně používanou látkou k odkyselení je methoxymagnesiummethylkarbonát (MMMk,  $\text{CH}_3\text{OMgOCO}_2\text{CH}_3$ ), aplikuje se roztok o koncentraci 1–2 % [9]. Roztok MMMk se používá pro odkyselování knih, které se pro ošetření nemusí rozvazovat, a také pro odkyselování dokumentů, které nelze odkyselovat ve vodném prostředí z důvodu rozpouštění barviv, nebo kvůli jejich špatnému fyzickému stavu. Odkyselovací prostředek se aplikuje zejména postříkem, ale ve výjimečných případech je dokument do roztoku ponořen.

Reakcí s kyselinami v papíru vznikají neutrální soli a těkavé látky:



Reakcí přebytečného MMMk v papíru se vzdušným oxidem uhličitým vzniká dostatečná alkalická rezerva (asi 2 %) uhličitanu hořečnatého. Výsledná hodnota pH by měla být okolo 8–9 jednotek [9].

Hromadný proces odkyselení roztokem MMMk ve freonu se nazývá WeiT'ó. tento proces vyvinul Richard D. Smith v roce 1970 na univerzitě v Chicagu [21]. Ošetřované papíry musí být vakuově předsušené na obsah vody 0,5 %, následně jsou přemístěny do reakčního tanku, kde se na 20 minut zalijí neutralizačním roztokem, následně se roztok odčerpá, zbytky se odvět-

rají snížením tlaku a nakonec se papíry zahřejí mikrovlnami. V současnosti je freon nahrazen methanolem [9].

MMMK má z pohledu odkyselení a pufovacích schopností velmi dobré vlastnosti. Z důvodu toxicity methanolu (zvláště nebezpečný jed podle nařízení vlády č.10/1999 Sb.) a vysoké hořlavosti (I. třída hořlavin) není možné plošné používání tohoto činidla. Další nevýhodou je hydrolyza MMMK v methanolu relativně malým množstvím vody, a tím dochází k zakalení roztoku vylučovaným hydroxidem horečnatým. To samozřejmě snižuje koncentraci účinné látky, a také klesá účinnost konzervačního procesu nestejným nanášením roztoku na papír. Dle zkoušek národního archivu v Praze není možné připravit koncentrované roztoky MMMK v etanolu, avšak methanol lze do určité míry nahradit etanolem. Ethanolové roztoky ovšem na vzduchu velmi rychle hydrolyzují a vytvářejí gel hydroxidu horečnatého což je jistou nevýhodou, čemuž by se dalo zabránit použitím stabilizátorů [22].

Používání MMMK v methanolu má ve většině případů pozitivní vliv na vlastnosti papíru. Z estetického hlediska je nevýhodou pouze pokles bělosti papíru s vyšším obsahem dřevoviny [22].

### 1.2.1.2 Jiná odkyselovací činidla

Dále se používají následující metody bezvodé neutralizace:

**Bookkeeper®** je proces odkyselení, který chrání všechny archivní materiály na papírové podložce. Mikroskopické částice MgO jsou dispergovány ve směsi netoxických fluorovaných tekutin. Tento proces byl vyvinut společností The Koppers Corporation v Pittsburghu v roce 1980 a od roku 1992 je tento proces registrován pod názvem Bookkeeper [23]. Tato disperze může být aplikována postřikem (individuální) nebo ponořením (hromadné odkyselení) [9]. Alkalické částice se váží ke struktuře papíru a inertní kapalina se jednoduše odpařuje. Ošetřené dokumenty jsou po odkyselení zásadité s maximálním pH 10,4. Vzhledem k tomu, že proces Bookkeeper neobsahuje vodu, nedochází k deformaci papíru. Ošetření nemá prokazatelný vliv na rychlost žloutnutí papíru [23].

**Bückerburgský konzervační proces** využívá kapalnou formulaci pro fixaci, odkyselení a doklizení papírových materiálů (tj. volné listy, noviny a vázané knihy) [24]. Je to proces společnosti GSK. Tento odkyselovací proces pracuje s trojfázovou suspenzí dekafluoropentanu, hydrogenuhličitanu vápenatého ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) nebo oxidu hořečnatého (MgO) a hydrogenuhličitanu hořečnatého ( $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ), obsahuje přísady pro fixaci a klížení. V ošetřených knihách je hodnota pH zvýšená na cca 9,0 s dostatečnou alkalickou rezervou [25].

**CSC BookSaver®** je proces neutralizace aplikovaný na papír postříkem. Jedná se o ošetření dokumentů, které nemohou být ponořeny do odkyselovací disperze či roztoku. Metodu vyvinula Conservacion de Sustratos Cellulosicos v Barceloně (CSC) a Preservation Academi Leipzig v Lipsku (PAL). Neutralizační sprej obsahuje di-n-propylát hořečnatý  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{MgOCO}]$  rozpuštěný v n-propanolu a HFC 227 tj. heptafluorpentan (1,1,1,2,3,3,3-heptafluorpropan). Při ošetření se pH zvyšuje na hodnoty od 8,8 do 10,5 [26].

**Papersave®** je nevodný neutralizační proces, který umožňuje uchovávat knihy různého složení včetně uměleckých tiskovin, křehkého papíru, volných stránek, stejně jako stránek svázaných klipsy, sponkami nebo celé knihy vázané například v kůži bez nutnosti poškození vazby. Papersave vyvinula společnost Zentrum für Bucherhaltung (ZFB) v Lipsku. Proces je aplikován namáčením dokumentů v neutralizačním roztoku. Odkyselovací činidlo je ethanolát hořečnatý a titaničitý, a rozpouštědlem je hexamethyldisiloxan. Molekuly hořčíku obalují vlákna papíru, vytváří ochranný povlak a neutralizují kyselinu. Po odkyselení jsou upravené papíry alkalické s hodnotou pH od 8,0 do 9,4. Tento proces je pro člověka, přírodu a životní prostředí neškodný [27].

**ZFBII2** je bezvodý kapalným proces odkyselení pro vázané knihy i volné papírové dokumenty. Proces vyvinula německá společnost Zentrum für Bucherhaltung (ZFB) a činidlem jsou nanočástice uhličitanu vápenatého ( $\text{CaCO}_3$ ) a oxidu hořečnatého (MgO) rozptýlené v nepolárních rozpouštědlech například heptanech. Papírové dokumenty uložené v nerezových koších jsou zaplaveny disperzí v ošetřovací komoře. Ošetření zvýší hodnotu pH na alkalický rozsah mezi 7,0 a 9,5 s dostatečnou alkalickou rezervou [28].

Výběr odkyselovacího procesu závisí na typu tiskoviny, především na barvě. Odkyselovací činidla musí být snadno dostupná, stabilní, účinná a levná [29].

### 1.2.2 Zpevňování papíru

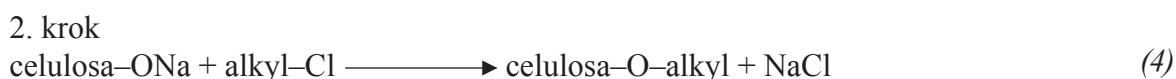
Ke snížení mechanické pevnosti papírové podložky nedochází pouze degradací celulosy. Jedná se i o následek vymytí původních klíždil a dalších látek při konzervačních procesech čištění či neutralizace vodnými roztoky. Ani působení různých organismů, jako jsou plísně, papíru neprospívá. Důsledkem kombinace těchto reakcí je křehký a chatrný papír.

Papír lze zpevnit klížením (doklížením), pokud však je doklížení neúčinné z důvodu velkého poškození přistupuje se ke skeletizaci.

Při skeletizaci se vytvoří nová nosná kostra, to je možné provést třemi způsoby: podlepením, laminací či štěpením [9].

Klížení nebo spíše doklížení se používá u papírů s dobrým fyzickým stavem. Jedná se o aplikaci roztoku zpevňující látky (klíždla) nátěrem, ponorem či nástřikem na papírovou podložku, čímž se uzavře struktura jeho povrchu a zlepší se jeho mechanické vlastnosti. Látky použité jako klíždlo nesmí měnit vzhled papíru, deformovat ho, musí vytvářet pružné a chemicky stálé filmy, neměly by být hygroskopické ani být živnou půdou pro plísně. Používají se makromolekulární látky přírodní i syntetické s nižší molekulovou hmotností. Pro dobrou penetraci do papíru se používají zředěné roztoky s koncentracemi od 0,5 do 5 % [9]. Dnes se nejčastěji se jedná o ethery celulosy, které v plné míře nahradily klížení škrobem či želatinou.

Ethery celulosy jsou příbuzné s celulosou v papíru. Jedná se o sloučeniny podobné lepidlům, jejichž vlastnosti jsou ovlivněny druhem a stupněm substituce celulosy. Vznikají podle reakčního schématu alkylace alkoholátů. Nejdříve se převede celuloza na sodnou sůl, tzv. alkaliceleulosu, v dalším kroku zreaguje s alkylačním činidlem, např. alkylchloridem, vznikne ether celulosy [9]:

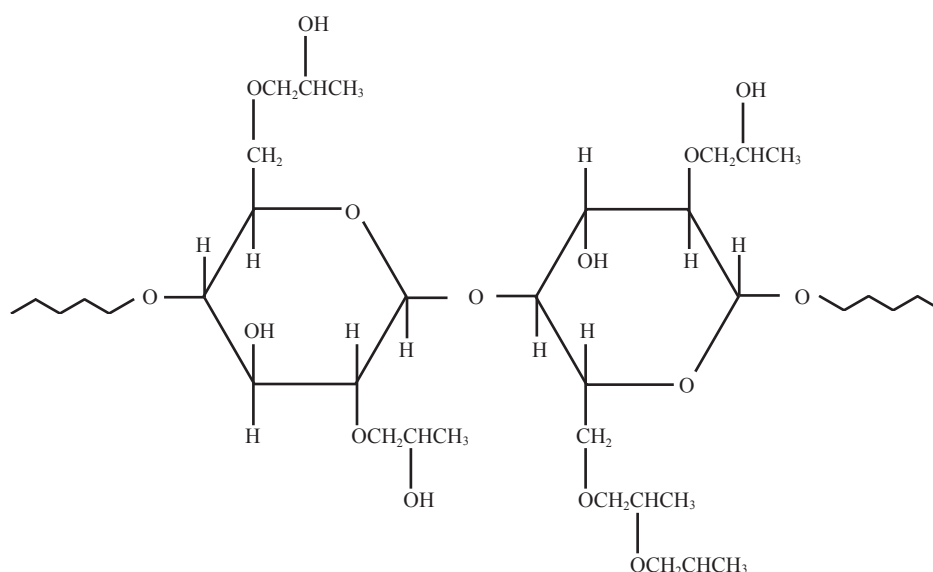


Běžnými ethery celulosy používanými jako klíždla jsou:

**Methylceluloza (MC)** se vyrábí pod různými komerčními názvy, např. Methylan nebo Methocel A. Běžně používané druhy mají stupeň substituce 1,3–2,6. MC je rozpustná ve studené a vlažné vodě, při 60 °C se vysráží. V restaurátorské praxi se osvědčila jako nejvhodnější lepidlo [9].

**Karboxymethylceluloza (CMC)** se prodává pod názvem Tylose C, Celofas anebo se v Česku vyrábí pod názvem Lovosa (nyní se již nevyužívá). Ke klížení je vhodná, avšak přítomné sodné ionty způsobují žlutavý nádech papíru. Obsah solí a kyselin ovlivňuje rozpustnost a viskozitu roztoku [9].

**Hydroxypropylceluloza (HPC)** je dostupná pod názvem Klucel. Přestože má menší pozitivní vliv na papír, je oblíbená především kvůli rozpustnosti ve studené vodě a v bezvodých rozpouštědlech. Tyto bezvodé roztoky lze použít na silně poškozené papíry. Vytvořený film HCP je pružný [9].



Obrázek č. 1: *Strukturní vzorec hydroxypropylcelulosity*

### 1.3 Tiskařská čern

Nejstarší tisková barva je jen směs pojiva a barvotvorné složky, případně nějakých aditiv. Nejznámější barvou pro tisk textu je tiskařská čern, která obsahuje olej jako pojivo a černý pigment. Pigment je dispergován v oleji v předem stanoveném poměru.

Barva by měla dobře načernit tiskovou formu, snadno se přenést na papír a na něm poměrně rychle zaschnout, barva tedy musí mít vhodné tiskové vlastnosti [30]. Od počátku tisku si každá tiskárna připravovala vlastní tiskařské barvy podle náročnosti vlastní tiskové produkce, kvality forem a použitého papíru. Přibližně od roku 1838 začaly vznikat první firmy produkující tiskařské barvy. Dnes lze koupit tiskovou barvu ve variantě pro konkrétní tiskovou techniku a nejrůznější potiskovaný materiál [31].

#### 1.3.1 Černé pigmenty

Černé pigmenty se řadí mezi nejstarší pigmenty. Obsahují víceméně čistý amorfní uhlík a jsou chemicky inertní, odolné dlouhodobému působení světla i tepla [32]. Jsou stabilní i v průběhu času, jejich zbarvení se nemění a nedochází v podstatě k žádným změnám [33]. V přírodě se čistý černý uhlík vyskytuje pouze v podobě grafitu, jiné černě se vyrábějí z organických látek zuhelnatěním. Takže podle původu černého pigmentu a způsobu výroby se dělí na dvě skupiny; saze a černě [9].

Saze mají vysoký obsah uhlíku a jsou pro svou barevnost a sytost odstínu nejkvalitnějším černým pigmentem. Získávají se nedokonalým spalováním odpadních produktů organických látek, jako jsou oleje, plyn nebo smola z černouhelného dehtu. Částice sazí mají velikost

cca 70–100 nm, avšak snadno tvoří aglomeráty o větších rozměrech. Saze se dělí podle zpracovávané suroviny a podle ní se vyvíjel i způsob jejich získávání [32].

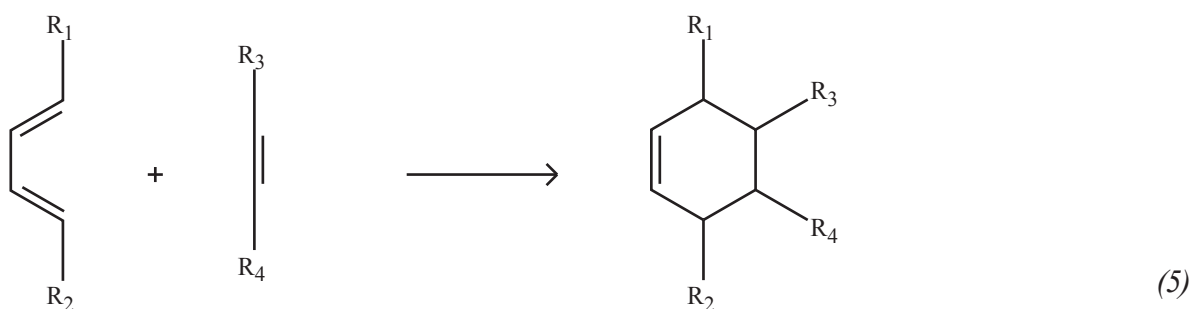
Černě mají nižší obsah uhlíku než saze a obsahují určité množství popela, a přesto mají velkou kryvost a barvivost [3]. Černě mohou být živočišného (kosti) nebo rostlinného (zbytky klasů, slupky, větvičky) původu, bývají vyráběny oxidativní nebo reduktivní pyrolýzou. Díky dobré smáčivosti se používají nejen do olejových, ale i vodových tiskových barev [9].

### 1.3.2 Rostlinné oleje

Rostlinné oleje jsou používány jako pojivo v tiskových barvách. Pojivo má před tiskem za úkol zajišťovat stabilitu disperze, při tisku umožňovat přenos obrazu z tiskové formy na potiskovaný substrát a nakonec k němu vázat pigment. Pojivo také dodává barvě její tiskové vlastnosti, tj. dobrou roztíratelnost, schopnost se dobře přenášet a okamžitě po tisku se částečně penetrovat do papíru [31].

Rostlinné oleje jsou přírodní vysokomolekulární látky. Z pohledu chemie to jsou triglyceridy mastných kyselin, většinou směsné estery glycerolu a tří různých mastných kyselin se sudým počtem uhlíků. Mezi mastnými kyselinami můžeme nalézt nasycené mastné kyseliny s šesti až čtyřiceti uhlíkovými atomy (nejčastěji kyseliny palmitová a stearová) a nenasycené kyseliny s pouze osmnácti atomy uhlíku lišící se od sebe počtem a polohou dvojných vazeb [3].

Po tisku vytvářejí rostlinné oleje lesklý a pružný nelepivý film, svým zabarvením nemění barevný odstín pigmentů ani barviv. Pro tiskové účely se používají jen rafinované oleje (lakové) [30]. Surové oleje, získány z plodů nebo semen rostlin nejčastěji lisováním, obsahují i látky jako jsou fosfatidy (lecitin), lipochromy (karoten, chlorofyl), volné mastné kyseliny i vitamíny (A, D, E). Některé z těchto látek zasychání urychlují a jiné zpomalují, proto se odstraňují právě rafinací. K výrobě tiskových barev není vhodné použít neupravené přírodní oleje z důvodu jejich nízké viskozity. Proto se používá vysychavý rostlinný olej vařený při 200–400 °C. Teplota a doba varu určují viskozitu výsledné fermeže. Během procesu vaření se nenasycené mastné kyseliny oxidují a polymerizují na základě Dielsovy-Alderovy reakce (5) [3].



Reakce probíhá snadněji u olejů s konjugovanými dvojnými vazbami, u olejů s izolovanými vazbami trvá zhušťování déle.

Pro autooxidační zasychání olejů je nejdůležitější obsah nenasycených mastných kyselin. Oleje se dělí na tři skupiny [3]:

- **Vysychavé oleje** v tenké vrstvě na nesavé podložce vytvářejí tvrdý film během 2–4 dnů. Příkladem jsou lněný nebo tungový olej. Jodové číslo větší než 170.
- **Polovysychavé oleje** zasychají delší dobu a vytvářejí elastičtější a měkčí film. Příkladem jsou slunečnicový a řepkový olej. Jodové číslo 100–170.
- **Nevysychavé oleje** nevytváří film, olej nezasychá ani po dlouhé době a zůstává tekutý. Příkladem jsou oleje olivový a ricinový. Jodové číslo menší než 100.

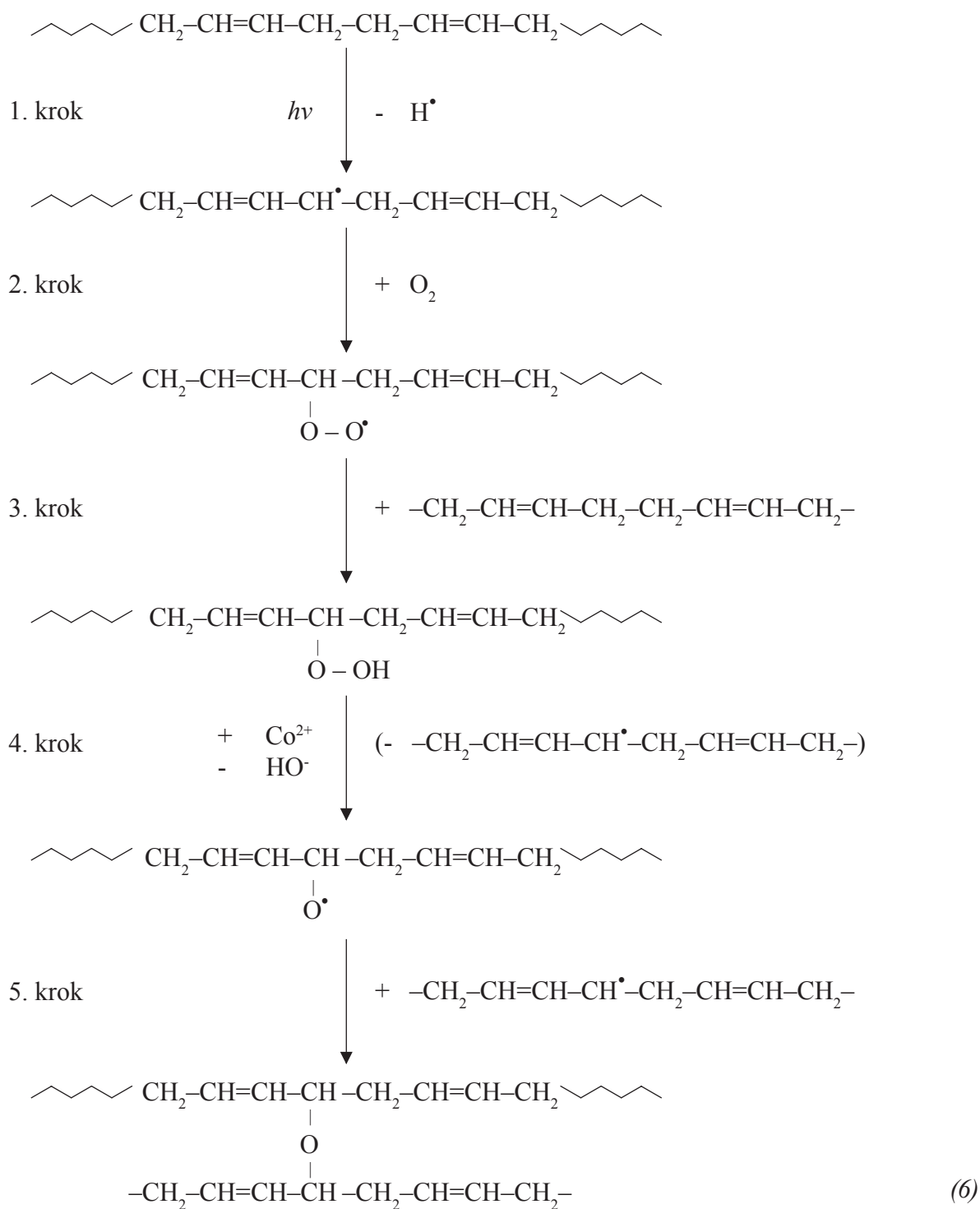
Jodové číslo udává stupeň nenasycenosti, tj. jaké množství halogenu vyjádřené hmotností jodu v gramech, se může adovat na 100 g oleje.

### 1.3.3 Zasychání tiskové barvy

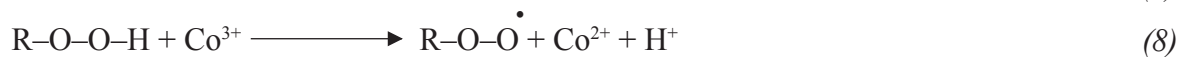
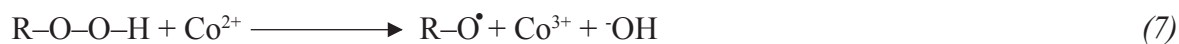
Po vytištění trvá několik hodin až dnů než barva zcela vytvrdne, dva roky trvá, než olej v barvě zcela zoxiduje a polymeruje [30].

Prvním krokem oxypolymeračního zasychání olejových barev je vznik radikálů působením elektromagnetického záření, dále se vzniklý radikál oxiduje vzdušným kyslíkem za vzniku peroxyradikálu. Ten na sebe ve třetím kroku může navázat vodík jiné mastné kyseliny a pomocí účinků iontu kovu se odštěpí voda. Na znovu vzniklý radikál se může navázat radikál jiné mastné kyseliny. Tento princip je znázorněn reakcemi (6) [34].

Vznikající radikály jsou důležité i při reakcích oleje s celulózou. Dvě nebo tři dvojně vazby, i když nejsou konjugované, jsou reaktivnější než izolovaná dvojná vazba. Navíc molekula s více dvojnými vazbami poskytuje rozsáhlejší sesíťování, což vede k pevnější barvové vrstvě. Polymerizační zasychání oleje závisí na faktorech, jako je koncentrace antioxidantů (přítomných přirozeně nebo přidaných záměrně), teplotě a také struktuře oleje [35].



Jak lze vidět z předchozí reakce, ionty kovů (zejména Co, Mn nebo Ca), respektive organické soli těchto kovů urychlují hydroperoxidový rozpad, tudíž zasyčání barvy [34]:



Barvy interagují s celulózou minimálně poměrně slabými van der Waalsovými interakcemi, které drží saze na papíru. Vazbu barev z rostlinného oleje na celulózu lze urychlit teplotou, obsahem sušiny a nenasyceností fermeže [35].

### 1.3.3.1 Degradace lněného oleje

Projevem stárnutí a degradace olejového filmu je žloutnutí až hnědnutí, ztráta pružnosti, snížení adheze, praskání a celkový rozpad.

Počáteční fáze oxidace triglyceridů, odpovídá sušící fázi, a spočívá v autooxidačním jevu, kdy dochází k zesítnění. Fotooxidační degradace (pozn.: oxidace iniciovaná nebo katalyzovaná slunečním světlem resp. jeho ultrafialovou složkou) lněného oleje může být jednoduše považována za pokračování vytvrzovacího procesu. Počáteční fáze oxidace nastává při tvorbě hydroperoxidů v preferovaných polohách a jejich rozpadem na alkoxylové radikály, které mohou dále procházet síťujícími reakcemi. Po vytvrzení vykazuje suchý olej pozoruhodnou stabilitu a k degradaci dochází pouze při dlouhých dobách stárnutí pomalou a progresivní oxidací na alkylických řetězcích.

Při procesu degradace jsou napadány také peroxidické příčné vazby, což způsobuje přerušování řetězce mastných kyselin a způsobuje tvorbu reaktivních skupin (hydroxylové, karboxylové a karbonylové skupiny). Tyto reaktivní skupiny vznikají následnými reakcemi z primárně vytvořených hydroperoxidů.

Žloutnutí až hnědnutí filmu je zapříčiněno vznikem chromogenů, které vytvářejí barevnou změnu. Žloutnutí a účinek nenasycených kyselin klesá v řadě linolenová, linolová a olejová kyselina, tzn. největší obsah kyseliny linoleové je ve lněném oleji, takže žloutne nejvýrazněji. Žloutnutí ovlivňuje hlavně vlastní oxidace, sikativa, zpracování oleje a pigmenty.

Oxidaci a následnou degradaci filmu ovlivňuje řada faktorů – světlo, teplo, vlhkost, přístup kyslíku a přítomnost přechodných kovů. Světlo způsobuje štěpení chemických vazeb a zapříčiňuje vznik primárních radikálů, které iniciují reakci s kyslíkem. Působení především UV složky světla štěpí C-C vazby filmu, způsobuje jeho odbarvení, které je možné vysvětlit odbouráním konjugovaných barevných systémů. Dále proces oxidace filmu urychluje teplota.

Hydrolyzu esterových vazeb původních triglyceridů (i těch vytvořených sekundárně esterifikací alkoholů a kyselin vzniklých oxidací) způsobuje a ovlivňuje vlhkost. Vysoká vlhkost způsobuje rychlejší fotooxidaci, tím probíhá difuze kyslíku do zbotnalého filmu snadněji.

Popraskání může být vyvoláno napětím způsobeným rozdílnou roztažností jednotlivých vrstev filmu a podložky.

Sikativa i některé pigmenty (obsahující kationty přechodných kovů) působí jako oxidační katalyzátory, které urychlují degradaci olejového filmu. Další pigmenty obsahující inhibičně působící látky (tj. fenoly, aminy) zpomalují polymeraci oleje tím, že reagují se vznikajícími radikály [36].

### 1.3.3.2 Jevy spojené s olejovými barvami

Přestože jsou olejové barvy stabilní, objevují se při potisku papíru jevy jako je krvácení, halo efekt – zhnědnutí nebo se vytvoří závoj. Je možné, že zmiňované jevy se objevují i na jiných nosičích než jen na papíru.

Krvácení oleje z tiskové barvy do papíru není hned po tisku patrné, v průhledu je papír v místě kolem barvy transparentní, ale postupem času tato místa zhnědnou. Velikost tohoto halového efektu nám může říct něco o použité fermeži. Nízkoviskozní olej se rozpívá více a rychleji než vysokoviskozní. Určitá penetrace oleje do papíru je žádoucí z důvodu lepší adheze k papíru a rychlejšímu zaschnutí (resp. snížení množství média). Nadměrná penetrace fermeže do papíru způsobuje odstranění velkého množství média, ve kterém má být pigment obalen, a ten se z barvy snáze uvolní, tento jev se nazývá práškování.

Povrch vrstvy barvy na papíru musí zaschnout dříve, než je na něj položen druhý potištěný arch. V opačném případě by došlo k obtahování, což je jev, kdy se barva z prvního archu obtiskne na rubovou stranu archu následujícího. Ve dřívějších dobách se archy po tisku neprokládaly ani nepráškovaly, a tudíž tento jev byl častý v knihtisku a hlubotisku (pozn. barva tištěna v různých tloušťkách v závislosti na hloubce tiskových prvků).

Protože v kamenotisku či ofsetu je tisková deska nejprve navlhčena, nesmí barva pro tyto techniky obsahovat ve vodě rozpustné barviva, ale i tak je pozorováno rozpíjení barev.

Známý je i jev, který je také způsoben penetrací fermeže do papíru, kdy se z barvy vykrytalizují volné mastné kyseliny a vytvoří na povrchu barvy bílý závoj. Závoj, známý také jako kvetení, pozorujeme hlavně tam, kde je silný nános barvy, ale neměl by se zaměnit s bílou plísní, která roste na papíře. Rozdíl mezi krystaly a plísní je viditelný pod mikroskopem [30].

## **2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

### **2.1 Experimentální materiál**

#### **2.1.1 Modelové vzorky**

Pro první blok diplomové práce byly vytištěny modelové vzorky tiskařskou černí na jeden druh papíru.

#### **Tiskařská čern**

Pigment, zvolený pro modelovou tiskařskou čern, byly lampové saze od firmy Kremer Pigmente s názvem Flammruß 47250. Hustota částic těchto sazí je 1,7–1,9 g/cm<sup>3</sup> při teplotě 20 °C.

Pojivem připravené modelové tiskové barvy byl polymerovaný lněný olej 3227 produkovaný firmou Umton barvy. Lněný olej je viskózní kapalina žluté barvy bez obsahu těkavých organických látek. Jedná se o tzv. standoil, což znamená polymerovaný v inertní atmosféře dusíku.

#### **Tiskový papír**

Modelové vzorky byly vytištěny na ruční papír o plošné hmotnosti 120 g/m<sup>2</sup>. Vlákničné složení ručního papíru bylo 60 % bavlny a 40 % lnu. Papír je povrchově klížen 2% roztokem technické želatiny srážené 0,08 % roztokem dodekahydrátu síranu hlinitodraselného. Papír je produktem Ruční papírny ve Velkých Losinách.

#### **2.1.2 Reálné vzorky**

Pro druhý blok diplomové práce byly vybrány reálné vzorky tiskovin tištěných knihtiskem tiskařskou černí na různé typy papíru. Bylo vybráno 8 knih vytištěných od roku 1955 do roku 1969. Knihy pocházejí z knihovny Výzkumného ústavu polygrafického a po zrušení této knihovny byly přemístěny do knihovny Katedry polygrafie a fotofyziky Univerzity Pardubice. Lze tedy předpokládat totožné podmínky skladování a tedy stárnutí knih. Devátá tiskovina je brožura vytištěná v roce 1847 a byla získána ze sbírky Národního archivu v Praze.

## **2.2 Experimentální přístroje**

### **2.2.1 Klimatizační komora Sanyo Gallenkamp PLC**

Klimatizační komora Sanyo Gallenkamp PLC umožňuje splnit parametry normy ISO 5630/3, tedy urychlené stárnutí působením tepla ve vlhké atmosféře. Udrží konstantní teplotu 80 °C a relativní vlhkost vzduchu 65 %.

### **2.2.2 Mikroskop Nikon Eclipse E400**

Nikon Eclipse E400 je vybaven pěti otočnými objektivy a optickým systémem Nikon CFI60. Zvětšovací schopnost optického systému pro pozorovací účely se pohybuje mezi 10× a 1 500×.

### **2.2.3 Nátiskový stroj IGT C1**

Nátiskový stroj IGT C1 vyráběný firmou IGT je používán k vytištění rovnoměrné barvové vrstvy na proužky papíru. Tyto vzorky se zejména využívají k dalším experimentům, jako jsou spektrofotometrická měření. Stroj se skládá z barevníkové a tiskové části. První, barevníková část, se skládá ze dvou hliníkových válců a jednoho gumového válce. Druhá, tisková část, je tvořena vyměnitelným válcem s kovovým nebo gumovým potahem. Tisková rychlost stroje je 0,3 m/s a přítlačná síla lze nastavit na hodnotu 100–1 000 N. Barva je nanášena a dávkována na vrchní kovový válec barevníkové části prostřednictvím IGT pipety.

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

Digital Ink Rub Tester je poloautomatický přístroj s digitálním počítadlem. Na přístroji lze nastavit několik stupňů rychlostí a odírání je automaticky zastaveno přesně při nastaveném počtu taktů. K testování je možno použít jedno ze dvou různě těžkých závaží pro testy oděru suché i mokré barvy.

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

Handylab pH11 je přístroj firmy SCHOTT Instruments určený k měření povrchového pH. Povrchový pH metr je malý mobilní přístroj se snadným ovládním. Součástí je skleněná elektroda pro kontaktní měření pH. Stopky pro sledování času nejsou součástí.

### **2.2.6 Spektrofotometr X-Rite Gretag Macbeth SpectroEye**

Přístroj spektrofotometr X-Rite Gretag Macbeth SpectroEye je možno pro automatický zápis propojit s počítačem. Podmínky měření i měřené parametry je možné nastavit pomocí programu v počítači. Mezi měřené parametry patří optická hustota, nárůst tiskového bodu,  $L^*a^*b^*$  hodnoty, barevná odchylka atd.

### **2.2.7 Spektrofotometr Gretag SPM 50**

Spektrofotometr Gretag SPM 50 umožňuje měření opacity a různých druhů bělosti (CIE bělost  $W_{CIE}$ , bělost  $R_{457}$ , ...). Přístroj je schopen vyhodnotit barvové prostory CIE LAB, LUV, LCh a lze jej použít i jako denzitometr, dokáže vyhodnotit optickou hustotu azurové, purpurové, žluté a černé barvy, nárůst tiskového bodu, plošné pokrytí, atd. Všechny parametry měření lze nastavit přímo na přístroji a naměřené hodnoty jsou zobrazeny na LCD displeji.

### **2.2.8 Tloušťkoměr Schröder**

Tloušťkoměr Schröder se používá k měření tloušťky papíru. Vzorek se vkládá mezi dvě rovnoběžné dotykové plochy, z nichž horní je ve svislém směru pohyblivá, tento pohyb se převádí na ručičku ukazatele a výsledek se odečítá na kruhové stupnici. Na každém vzorku se provádí 5 měření na různých místech vzorku. Tloušťka papíru se stanovuje jako průměrná hodnota ze všech naměřených hodnot.

### **2.2.9 Trhací elektromechanický stroj TIRA test 26005**

Trhací elektromechanický stroj TIRA test 26005 je vyroben německou firmou Tira Maschinenbau GmbH. Největší uplatnění nachází v papírenském a textilním průmyslu, ale i v jiných odvětvích. Stanovení tahových vlastností je prováděno podle ČSN EN ISO 1924-2. Pro ovládnání a záznam je přístroj propojen k počítači se speciálním softwarem, naměřené záznamy je možné pouze uložit nebo vytisknout.

## **2.3 Experimentální postupy**

### **2.3.1 Příprava modelových vzorků**

Nejdříve byla připravena tiskařská čern, kterou byly natištěny modelové vzorky na ruční papír. Lampové saze se lněným olejem byly důkladně smíchány ve hmotnostním poměru 1:4, čímž vznikla rovnoměrná disperze pigmentu v pojivu.

Tiskařská čern byla dávkována na navalovací válec pipetou v množství zajišťujícím přenos konstantního množství (přibližně 5,82 g/m<sup>2</sup>) tiskové barvy na papír. Barva byla rozvalována asi 1 minutu a poté navalována 20–30 s na tiskový válec. Tiskový tlak byl na nátiskovém stroji nastaven na 400 N. Tiskový válec byl zvážen na analytických vahách před tiskem i po něm a z rozdílu těchto hmotností bylo stanoveno množství barvy přenesené na ruční papír.

Ihned po tisku byla pomocí spektrofotometru změřena optická hustota každého vzorku. Nastavení spektrofotometru bylo osvětlení D<sub>50</sub>, Status T a 2° pozorovatel. Průměrná optická hustota barvové vrstvy modelových vzorků nabývala hodnot v rozmezí 1,10–1,17.

Vytištěné vzorky byly pro dokonalé zaschnutí ponechány 72 dnů v laboratoři při běžných laboratorních podmínkách.

### **2.3.2 Stanovení vlastností papíru reálných vzorků**

#### **Plošná hmotnost**

Pro stanovení plošné hmotnosti byl ze všech tiskovin odebrán čistý nepotištěný papír, zejména z okrajů stran. Pro každou tiskovinu byly vybrány tři vzorky. Tyto nepotištěné vzorky byly změřeny a zváženy na analytických vahách. Plošná hmotnost každé tiskoviny byla vypočtena z hmotnosti vzorku a jeho rozměrů.

#### **Tloušťka**

Stanovení tloušťky bylo provedeno tloušťkoměrem Schröder. Vzorek byl vložen mezi dvě rovnoběžné dotykové plochy a výsledek byl odečten na kruhové stupnici. Měření bylo provedeno na 5 různých nepotištěných místech tiskovin. Tloušťka papíru každé tiskoviny byla stanovena jako průměrná hodnota z naměřených hodnot.

#### **Povrchové pH**

Měření povrchového pH bylo zvoleno z důvodu nedostatku nepotištěného papíru v tiskovinách. Před samotným měřením ve standardních laboratorních podmínkách byl pH metr kalibrován. Na nepotištěný okraj papíru jednotlivých vzorků byla aplikována kapka destilované vody o objemu 0,02 ml injekční stříkačkou. Následně byla přiložena kontaktní měřicí elektroda, hodnota pH byla zapsána po minutě měření. Každý vzorek byl měřen 3× a byla vypočítána průměrná hodnota. Měření povrchového pH papíru přirozeně stárnutých reálných vzorků bylo provedeno na začátku experimentu pro zjištění kyselosti a možnost výběru vhodné koncentrace

odkyselovacího činidla. Stejným způsobem byly proměřeny i vzorky po odkyselení, doklížení a stárnutí.

### **Pevnostní charakteristiky**

Stanovení pevnostních charakteristik bylo provedeno na trhacím elektromechanickém stroji TIRA test 26005. Pro měření byly připraveny vzorky o šířce 15 mm v plné délce tiskoviny, tj. délky dostatečné k upnutí do svorek. Vzdálenost mezi upínacími čelistmi, tj. zkušební délka, byla 100 mm. Pro všechny testované vzorky tiskovin bylo připraveno 10 vzorků. Do programu ovládajícího přístroj byly vloženy hodnoty plošné hmotnosti a tloušťky aktuálního vzorku pro výpočet hodnot tržného zatížení, pevnosti v tahu, tržné délky a prodloužení. Každý vzorek byl upnut do kleštin, a spuštěn test, po přetržení vzorku došlo k softwarovému výpočtu hodnot. Po dokončení série 10 vzorků došlo ke statistickému vyhodnocení. Měření pevnostních charakteristik bylo provedeno při konstantní pokojové teplotě 24 °C a relativní vlhkosti vzduchu 52 %.

### **Optické vlastnosti**

Bělost  $R_{457}$  papírů tiskovin byla měřena na nepotištěných částech vzorků spektrofotometrem Gretag SPM 50 za nastavení přístroje na osvětlení  $D_{65}$  a  $10^\circ$  pozorovatele. Odražené světlo bylo snímáno přes modrý filtr při vlnové délce 457 nm. Každá tiskovina byla proměřena na 5 místech na středu vnějšího okraje stránky, měření probíhalo na bílé podložce. Bělost byla stanovena jako průměr naměřených hodnot.

Barevnost papírů tiskovin v podobě  $L^*a^*b^*$  hodnot byla měřena spektrofotometrem X-Rite Gretag Macbeth SpectroEye na nepotištěných místech vzorků. Přístroj byl kalibrován na absolutní bílou, nastaven na osvětlení  $D_{50}$ ,  $2^\circ$  pozorovatele, bez použití filtru. Každý vzorek tiskoviny byl proměřen na černé podložce na 5 místech v hlavě a patě tiskoviny z důvodu nekonstantní barevnosti. Barevnost tiskovin byla stanovena jako průměrné  $L^*a^*b^*$  hodnoty.

### **Vlákninové složení**

Stanovení vlákninového složení proběhlo podle ČSN ISO 9184. Pro zjištění vlákninového složení bylo zapotřebí rozvláknit čistý papír tiskovin o rozměru 1 cm<sup>2</sup> pomocí krátkého povaření ve vodě a následného roztřepání se skleněnými kuličkami ve zkumavkách. Na sklíčko byly nanесeny tři kapky každého vzorku kapátkem. Dvě kapky byly připraveny pro detekci druhu vláken reakcí s Herzbergovým činidlem a Graffovým „C“ barvivem, třetí pro detekci dřevoviny reakcí s floroglucinolem. Na zcela zaschlé kapky byly nanесeny roztoky a přiloženo

krycí sklíčko. Na mikroskopu Nikon Eclipse E400 bylo mikroskopicky stanoveno vlákninové složení při zvětšení 10×. Druh vláken byl určován zejména podle zbarvení (např. Herzbergův roztok: bavlněná vlákna – vínově červená, dřevní buničina – modročervená, dřevovina – žlutá; Graffovo činidlo: dřevovina – žlutá, jehličnanová vlákna – žluté až hnědé odstíny, listnáčová vlákna – modré odstíny, hadrovina – vínová barva; floroglucinol: dřevovina – červenofialová, buničina – bezbarvá) a morfologie (např. jehličnanová vlákna – tenká a dlouhá; listnáčová vlákna – kratší a širší).

### **2.3.3 Neutralizace pomocí roztoků MMMK**

Odkyselovací roztoky byly připraveny v Národním archivu České republiky v Praze, kde proběhlo i samotné ošetření. Všechny vzorky byly v roztocích namáčeny jednu minutu. Z bezpečnostních důvodů bylo potřeba pracovat v digestoři, se vzorky manipulovat pinzetou a v rukavicích. Vzorky byly po vytažení z roztoku ponechány uschnout asi jednu hodinu za laboratorní teploty.

Stárnuté i nestárnuté modelové vzorky byly ošetřeny odkyselovacími roztoky s koncentracemi 0,8; 2; 4 % MMMK v methanolu a čistým methanolem.

Reálné vzorky byly rozděleny do dvou skupin. Odkyselení vzorků s hodnotou pH pod 4 proběhlo 1% roztokem MMMK, s hodnotou pH nad 4 roztokem 0,8%. Při neutralizaci reálných vzorků byla pozdě zjištěna přítomnost kráslidel v tiskařské černi některých vzorků, a tím došlo k lehkému modrému zbarvení ostatních vzorků ve stejné lázni.

#### **2.3.3.1 Doklizení reálných vzorků**

Polovina neutralizovaných reálných vzorků byla navíc doklizená roztokem hydroxypropylcelulosy. Roztok byl nanesen postřikem z obou stran. Z důvodu poměrně malého rozměru vzorků nebyl postřik nanesen rovnoměrně, což zřejmě ovlivnilo výsledky.

#### **2.3.3.2 Urychlené stárnutí vzorků**

Urychlenému stárnutí ve vlhké atmosféře při 80 °C a 65% relativní vlhkosti v klimatizační komoře podle normy ISO 5630/3 byla vystavena polovina modelových vzorků před odkyselením a část modelových vzorků i po ošetření po dobu 30 dní. Také polovina reálných vzorků neošetřených, neutralizovaných i doklizených, byla vystavena urychlenému stárnutí po dobu 30 dní.

Třicetidenní urychlené stárnutí podle normy ISO 5630/3 odpovídá přirozenému stárnutí vzorku po dobu přibližně 100 let.

### **2.3.3.3 Posouzení mechanické stability tiskařské černě**

Posouzení mechanické stability tiskařské černě bylo provedeno na přístroji Digital Ink Rub Tester. Pro oděr bylo použito závaží o hmotnosti 1,81 kg a protikusem byl nepotištěný ruční papír. Každý zhotovený vzorek byl odírán 100 takty při rychlosti 85 cyklů za minutu.

Získané oděrové stopy byly následně proměřeny spektrofotometrem s nastaveným zdrojem světla  $D_{50}$  a  $2^\circ$  pozorovatelem za použití černé podložky. Byly změřeny hodnoty  $L^*a^*b^*$  na pěti místech každého vzorku. Z těchto hodnot byla vypočítána barvová odchylka  $\Delta E_{ab}$  oděrových stop a nepotištěného papíru. Pro každý typ vzorků bylo získáno patnáct hodnot barvové odchylky, které byly zprůměrovány.

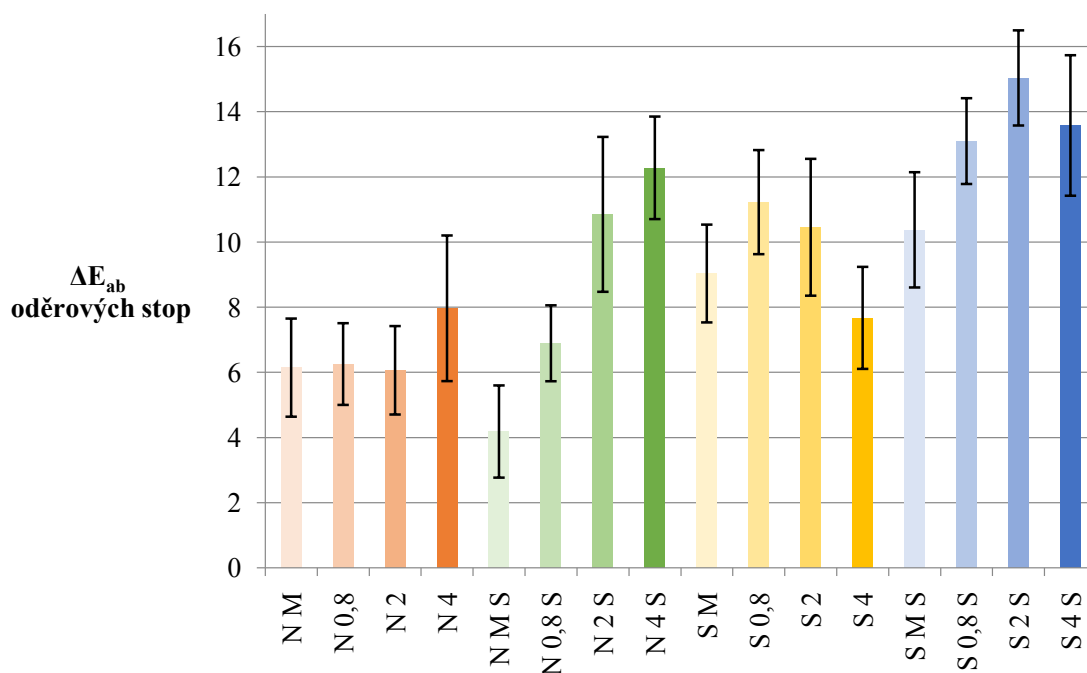
### 3. VYHODNOCENÍ

#### 3.1 Modelové vzorky

Modelové vzorky byly rozděleny do 16 kategorií. Dvě hlavní skupiny byly vzorky nestárnuté a stárnuté před ošetřením. Ty byly rozděleny na podskupiny, které tvořily vzorky pouze odkyselené a vzorky následně stárnuté po odkyselení. Každá z těchto podskupin byla dále rozdělena na čtyři kategorie podle koncentrace odkyselovacího roztoku MMMK v methanolu, v každé kategorii byly tři vzorky.

Tabulka č. 1: Rozdělení modelových vzorků

Skupiny Podskupiny Kategorie	Nestárnuté		Stárnuté	
	Odkyselené NM	Odkyselené a stárnuté NMS	Odkyselené SM	Odkyselené a stárnuté SMS
0,0 % MMMK	NM0	NM0S	SM0	SM0S
0,8 % MMMK	NM0,8	NM0,8S	SM0,8	SM0,8S
2,0 % MMMK	NM2	NM2S	SM2	SM2S
4,0 % MMMK	NM4	NM4S	SM4	SM4S



Graf č. 1: Vliv koncentrace MMMK v methanolu na mechanickou stabilitu tiskařské černě

Tabulka č. 2: Průměrné hodnoty barvových odchylek oděrových stop modelových vzorků a ručního papíru

Typ vzorku	Ošetření	$\Delta E_{ab}$ oděrových stop
Nestárnuté	N M	6,15 ± 1,51
	N 0,8	6,26 ± 1,25
	N 2	6,06 ± 1,36
	N 4	7,97 ± 2,24
Stárnuté po neutralizaci	N M S	4,18 ± 1,42
	N 0,8 S	6,89 ± 1,17
	N 2 S	10,85 ± 2,38
	N 4 S	12,28 ± 1,57
Stárnuté před neutralizací	S M	9,03 ± 1,50
	S 0,8	11,23 ± 1,60
	S 2	10,45 ± 2,10
	S 4	7,67 ± 1,57
Stárnuté před i po neutralizaci	S M S	10,38 ± 1,77
	S 0,8 S	13,10 ± 1,32
	S 2 S	15,04 ± 1,46
	S 4 S	13,58 ± 2,16

Pro každou kategorii vzorků bylo získáno patnáct hodnot barvové odchylky  $\Delta E_{ab}$ , které byly zprůměrovány. Výsledky jsou znázorněny v grafu č. 1.

Získané výsledky ukázaly, že jiným způsobem reaguje MMMK s vrstvou barvy, která nebyla vystavena urychlenému stárnutí a jinak s vrstvou barvy, která tímto stárnutím prošla.

Nestárnuté modelové vzorky měly mechanickou stabilitu barvové vrstvy téměř stejnou při ošetření samotným methanolem i roztokem o koncentraci MMMK 0,8 a 2 % a  $\Delta E_{ab}$  dosahovala hodnoty kolem 6. Odolnost barvové vrstvy vůči oděru byla nižší při použití 4% roztoku MMMK, hodnota  $\Delta E_{ab}$  byla zhruba 8. Po odkyselení byly modelové vzorky vystaveny urychlenému stárnutí za vlhka, u vzorku ošetřeného čistým methanolem došlo ke zvýšení odolnosti barvy vůči oděru, u zbylých vzorků došlo k jejímu snížení. Čím vyšší byla koncentrace MMMK v methanolu, tím více se barvová vrstva odírala, hodnoty  $\Delta E_{ab}$  rostly od 4 až po 12.

Modelové vzorky, které prošly urychleným stárnutím a následně byly odkyseleny, měly odolnost vůči oděru nižší než odkyselené nestárnuté modelové vzorky. Mechanická stabilita barvové vrstvy se měnila v závislosti na koncentraci MMMK, barvová odchylka  $\Delta E_{ab}$  dosahovala hodnot 8–11. Opětným urychleným stárnutím se jejich odolnost vůči oděru snížila,  $\Delta E_{ab}$  se pohybovala v rozmezí 10–15.

### 3.2 Reálné vzorky

Při experimentu byly nejdříve zjišťovány parametry papíru jednotlivých tiskovin. Dále byl zjišťován vliv neutralizace a doklizení na jednotlivé parametry papíru a také na mechanickou stabilitu tiskařské černě.

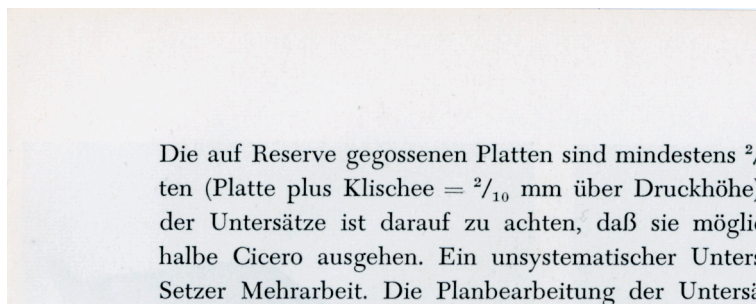
Vzorky připravené z jednotlivých tiskovin byly rozděleny do 6 kategorií:

- PS – přirozeně stárnuté vzorky
- S – urychleně stárnuté vzorky po dobu 30 dní ve vlhké atmosféře
- M – vzorky odkyselené roztokem MMMK v methanolu
- MS – vzorky odkyselené roztokem MMMK v methanolu a následně urychleně stárnuté po dobu 30 dní ve vlhké atmosféře
- MD – vzorky odkyselené roztokem MMMK v methanolu a následně doklizené roztokem hydroxypropylcelulosity
- MDS – vzorky odkyselené roztokem MMMK v methanolu, doklizené roztokem hydroxypropylcelulosity a následně urychleně stárnuté po dobu 30 dní ve vlhké atmosféře

### 3.2.1 Parametry reálných vzorků

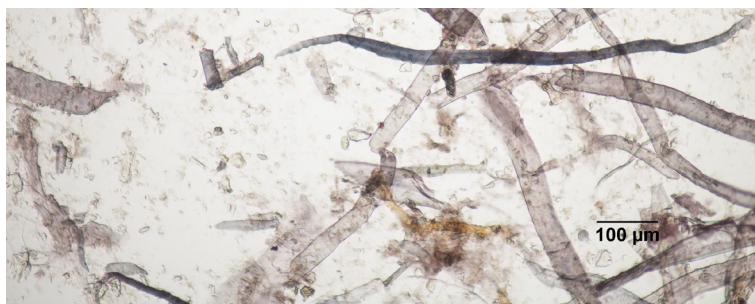
#### Vzorek č. 1

Fotografie materiálu

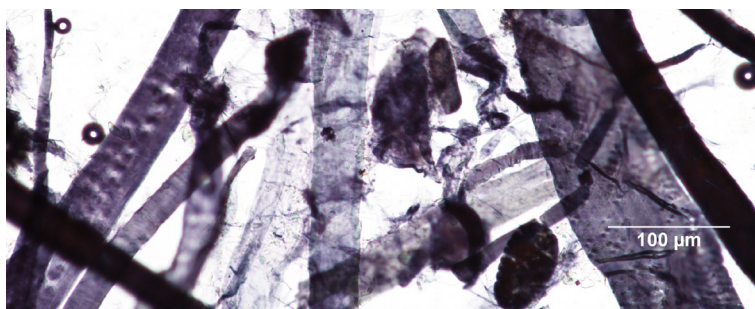


Rok vydání, země	1955, Německo
Plošná hmotnost papíru	99 g/cm <sup>2</sup>
Tloušťka	88 μm
Povrchové pH	4,77
Vlákninové složení	směs jehličnanové sulfitové buničiny a listnáčové buničiny, velké množství drobných nečistot (zřejmě plniva)

– Graffovo činidlo

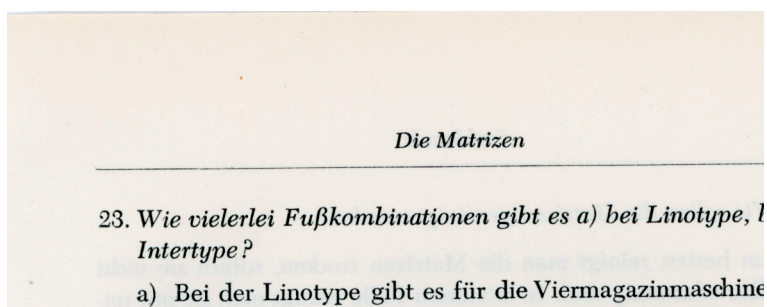


– Herzbergovo činidlo



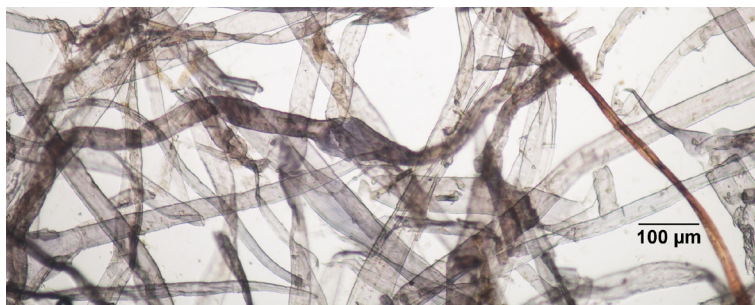
## Vzorek č. 2

Fotografie materiálu

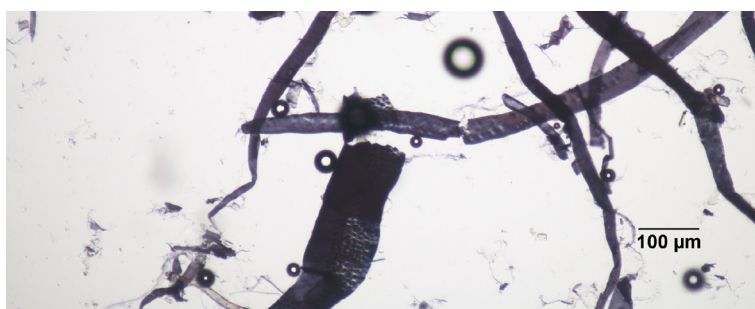


Rok vydání, země	1955, Německo
Plošná hmotnost papíru	100 g/cm <sup>2</sup>
Tloušťka	124 μm
Povrchové pH	4,65
Vlákninové složení	směs dlouhých a krátkých jehličnanových vláken sulfitové buničiny, příměs malého množství listnáčové buničiny, ojedinělý výskyt bavlny

– Graffovo činidlo

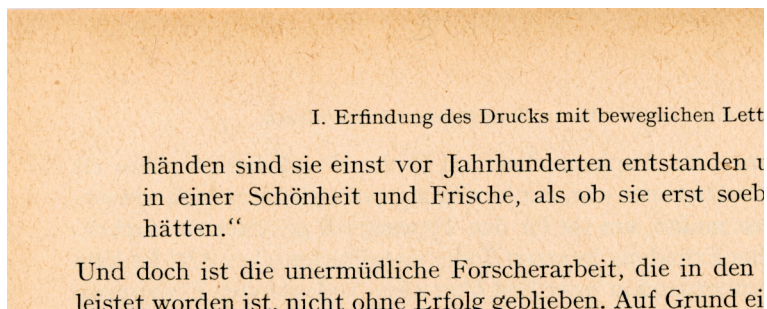


– Herzbergovo činidlo



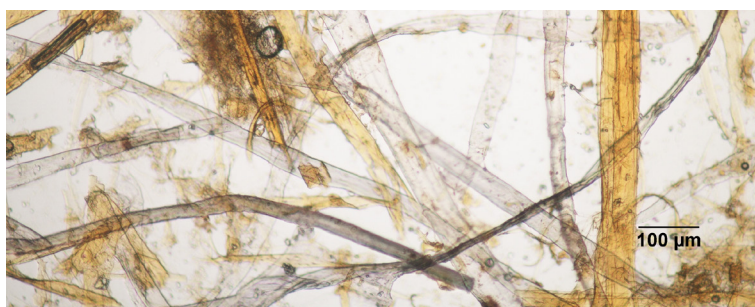
### Vzorek č. 3

Fotografie materiálu

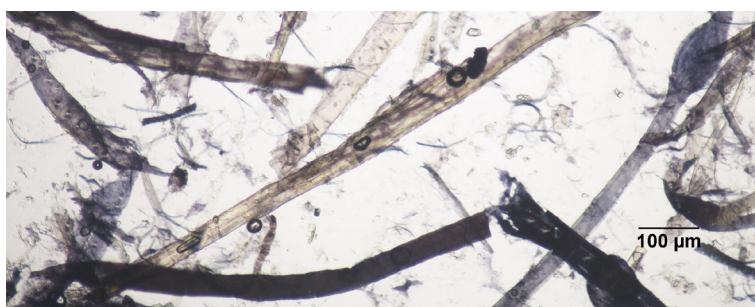


Rok vydání, země	1955, Německo
Plošná hmotnost papíru	63 g/cm <sup>2</sup>
Tloušťka	77 μm
Povrchové pH	3,70
Vlákninové složení	jehličnanová sulfátová polobuničina, zřevnatělá vlákna

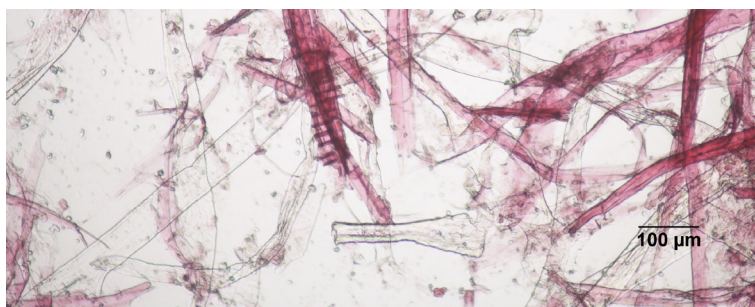
– Graffovo činidlo



– Herzbergovo činidlo

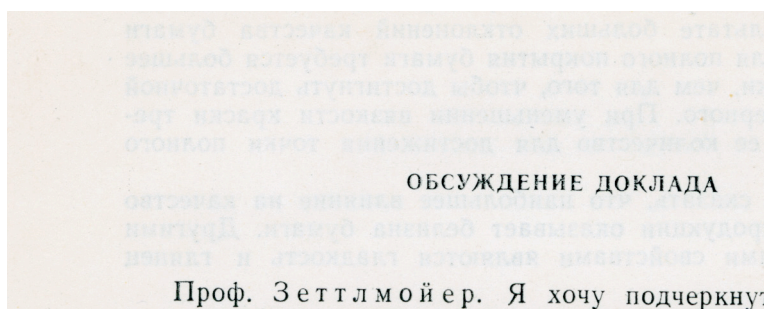


– Floroglucinol



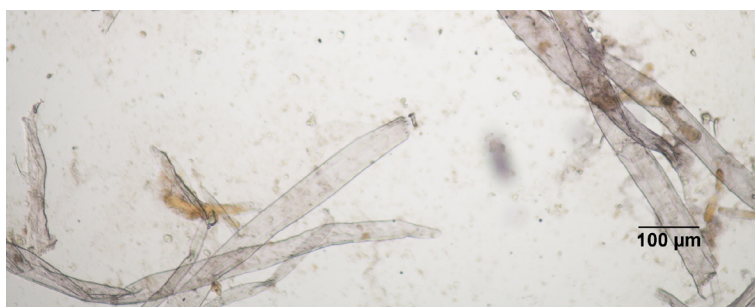
## Vzorek č. 4

Fotografie materiálu

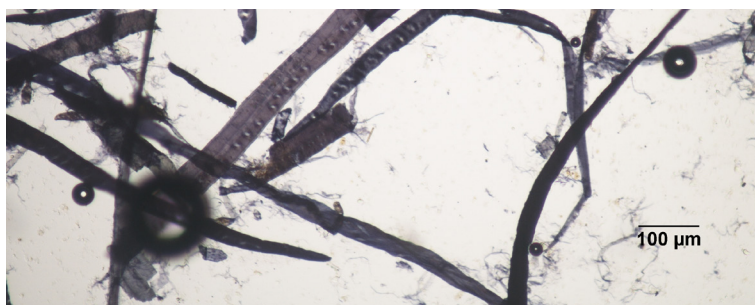


Rok vydání, země	1961, Rusko
Plošná hmotnost papíru	74 g/cm <sup>2</sup>
Tloušťka	80 μm
Povrchové pH	4,30
Vlákninové složení	směs sulfátové a sulfitové jehličnanové buničiny

– Graffovo činidlo

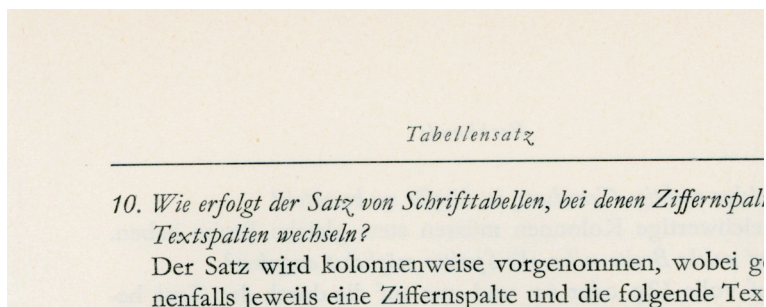


– Herzbergovo činidlo



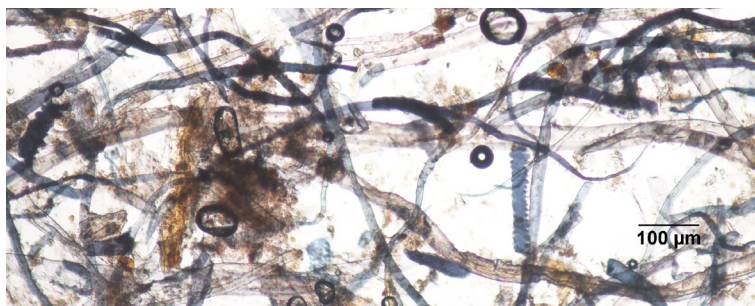
## Vzorek č. 5

Fotografie materiálu

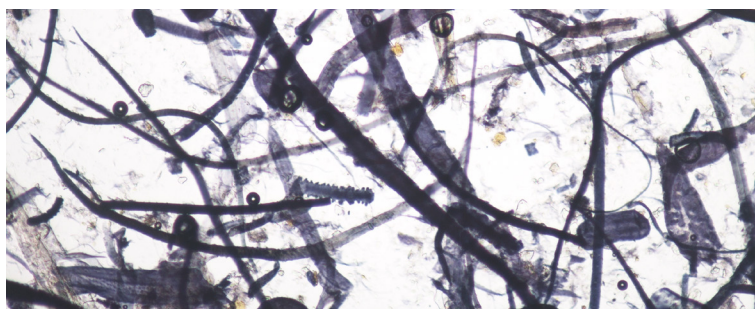


Rok vydání, země	1961, Německo
Plošná hmotnost papíru	88 g/cm <sup>2</sup>
Tloušťka	126 μm
Povrchové pH	5,56
Vlákninové složení	směs slámové, jehličnanové, listnáčové buničiny, ojediněle barvené živočišné vlákno, drobné nečistoty (zřejmě plniva)

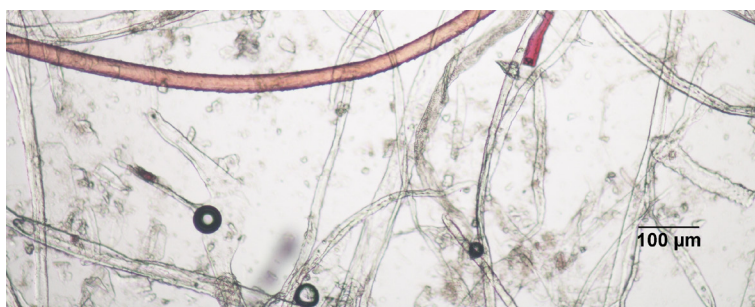
– Graffovo činidlo



– Herzbergovo činidlo

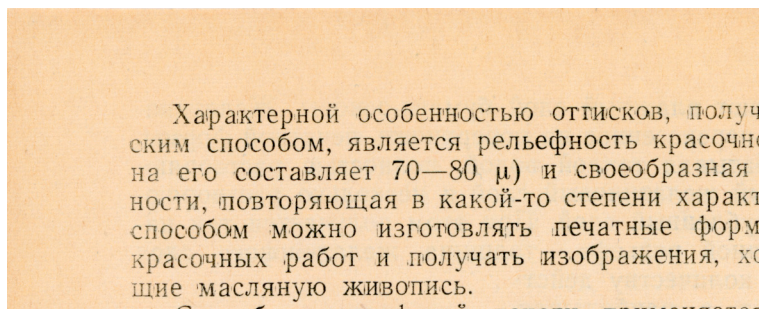


– Floroglucinol



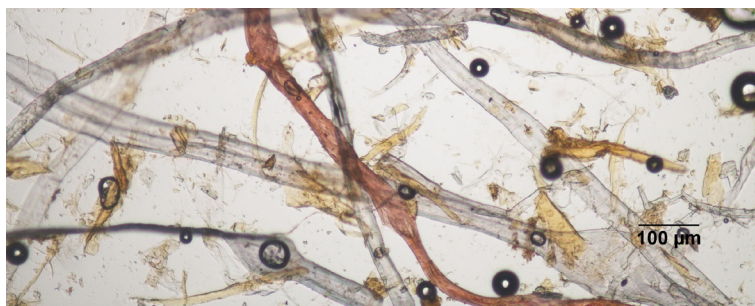
## Vzorek č. 6

Fotografie materiálu

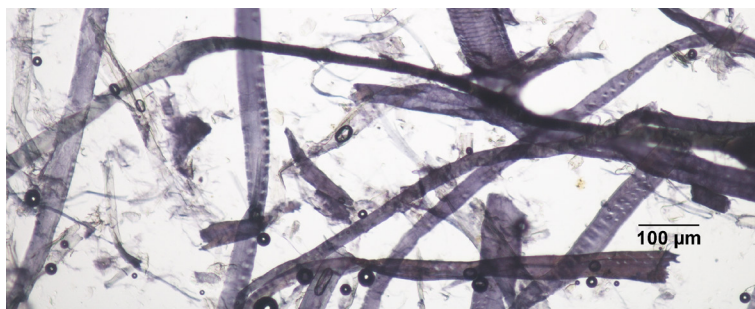


Rok vydání, země	1961, Rusko
Plošná hmotnost papíru	66 g/cm <sup>2</sup>
Tloušťka	108 μm
Povrchové pH	3,78
Vlákninové složení	jehličnanová buničina, poměrně hodně drtě dřevoviny, malý obsah listnáčových vláken, ojediněle bavlna

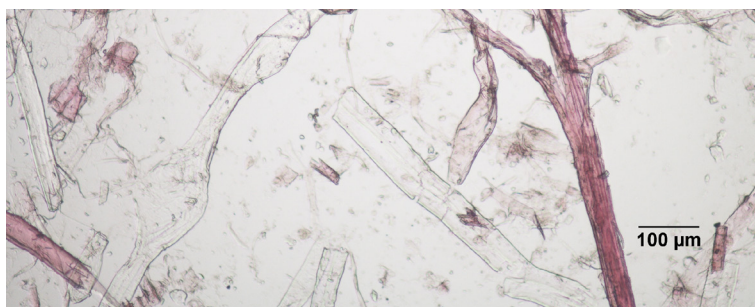
– Graffovo činidlo



– Herzbergovo činidlo



– Floroglucinol



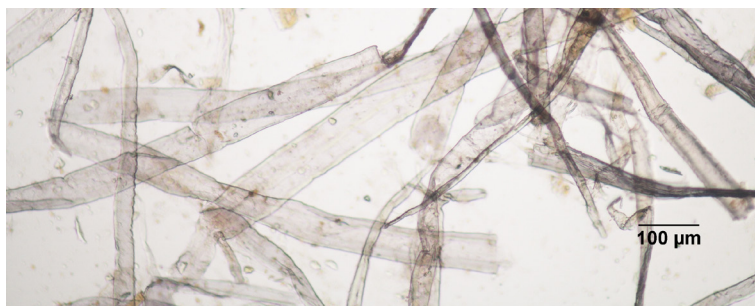
## Vzorek č. 7

Fotografie materiálu

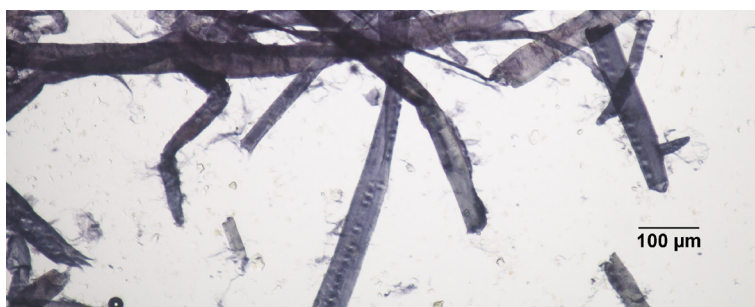
proměnlivost rozměrů. Při zhotovení negativu foto: dosažení správných rozměrů ovlivňováno nepřesnosti vání přístroje. Jde sice v podstatě většinou o hodnoty až 0,2 mm, ovšem jejich velikost není ovlivňována fotoreprodukčního přístroje, ale též přesností, s j fotograf.

Rok vydání, země	1967, Československo
Plošná hmotnost papíru	74 g/cm <sup>2</sup>
Tloušťka	79 μm
Povrchové pH	3,99
Vlákninové složení	delší i kratší vlákna jehličnanové buničiny

– Graffovo činidlo

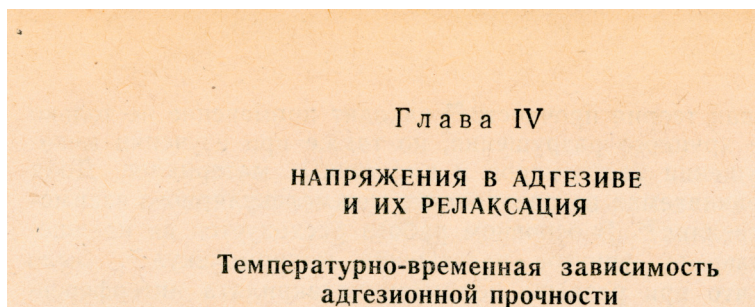


– Herzbergovo činidlo



## Vzorek č. 8

Fotografie materiálu

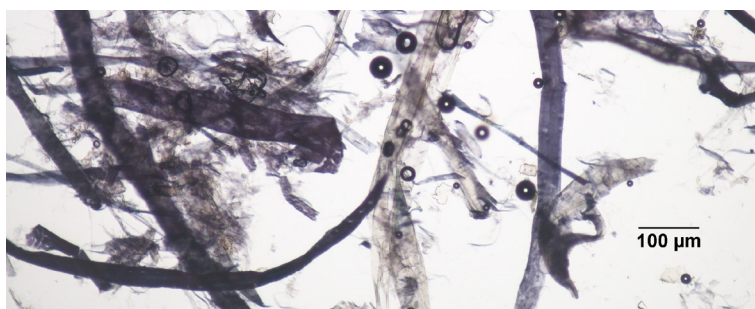


Rok vydání, země	1969, Rusko
Plošná hmotnost papíru	60 g/cm <sup>2</sup>
Tloušťka	99 μm
Povrchové pH	3,77
Vlákninové složení	dřevovina, polobuničina, sulfátová buničina z jehličnanů

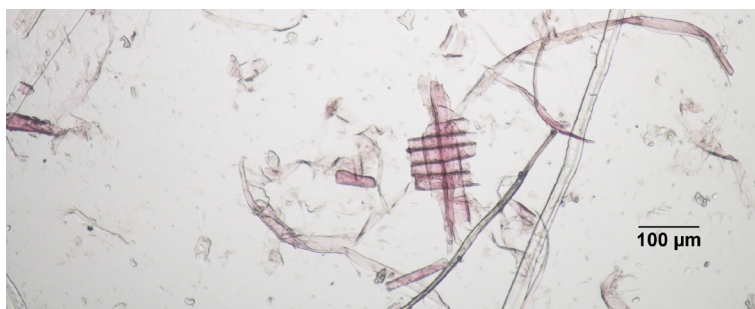
– Graffovo činidlo



– Herzbergovo činidlo

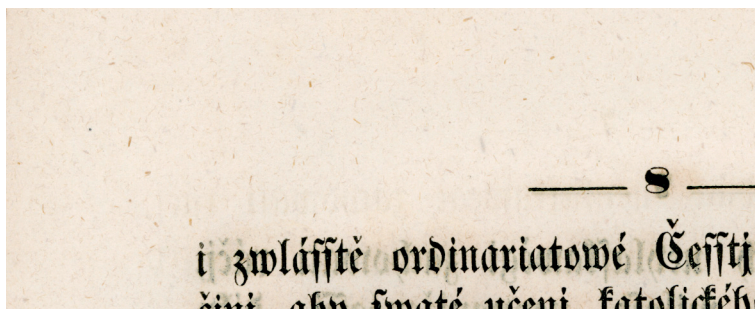


– Floroglucinol



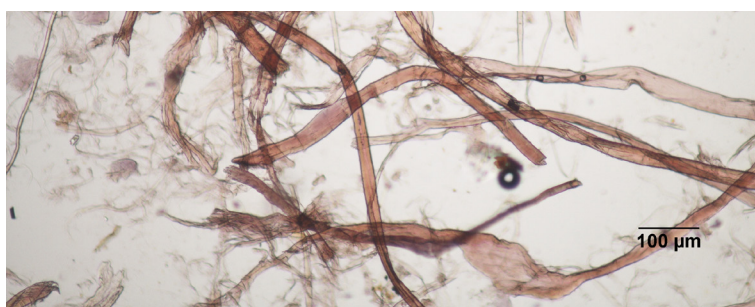
## Vzorek č. 9

Fotografie materiálu

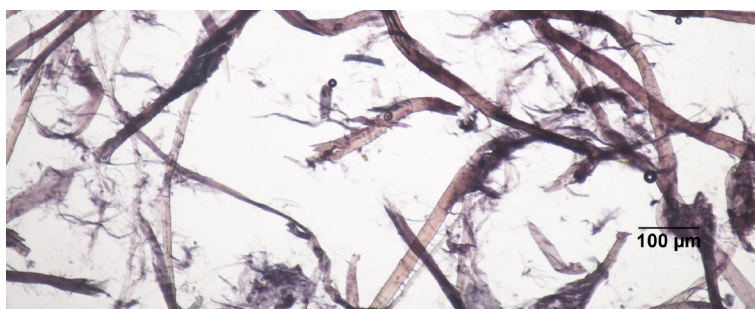


Rok vydání, země	1847, Rakousko-Uhersko
Plošná hmotnost papíru	48 g/cm <sup>2</sup>
Tloušťka	97 μm
Povrchové pH	4,14
Vlákninové složení	hadrovina – převážně bavlna, ojediněle len, minimum zdřevnatělých částí

– Graffovo činidlo



– Herzbergovo činidlo



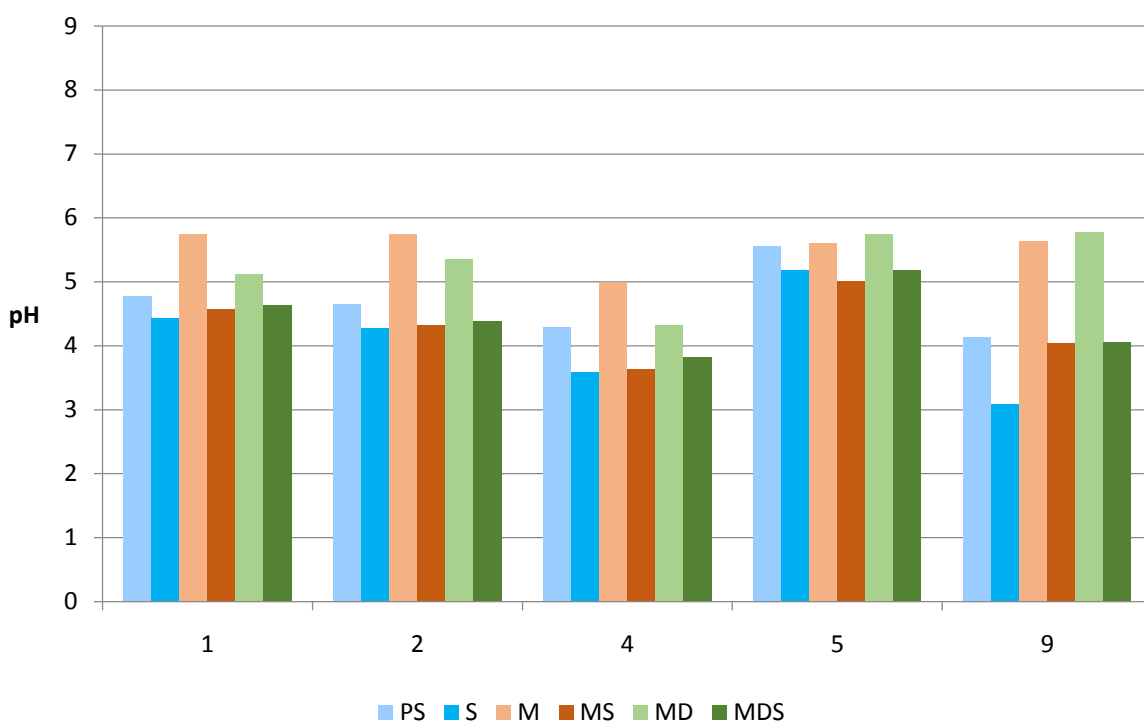
### 3.2.2 Povrchové pH

Dle hodnot pH přirozeně stárnutých vzorků byly vzorky rozděleny do dvou skupin. Vzorky s hodnotou pH pod 4 byly odkyseleny 1% roztokem MMMK a vzorky s hodnotou pH nad 4 0,8% roztokem.

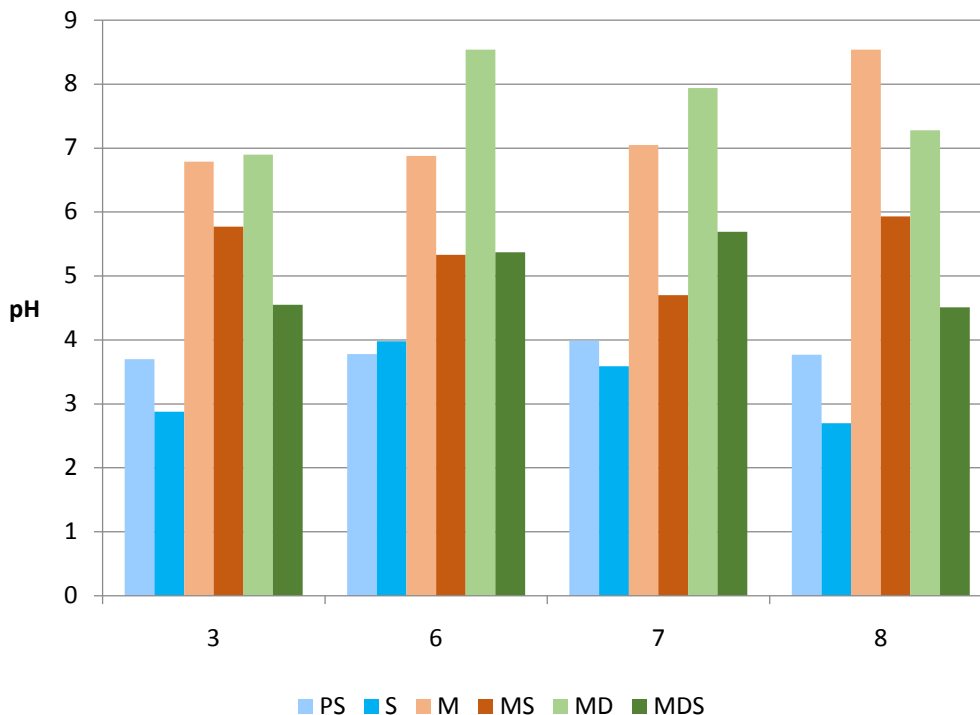
Nižší hodnoty pH byly naměřeny na vzorcích s obsahem dřevoviny nebo polobuničiny, vzorky vyrobené z buničiny nebo hadroviny měly hodnoty pH vyšší. Vlivem urychleného stárnutí původních přirozeně stárnutých vzorků došlo u všech vzorků s výjimkou vzorku č. 6 ke snížení hodnoty pH.

Tabulka č. 3: Hodnoty povrchového pH

pH	PS	S	M	MS	MD	MDS
Vzorek č. 1	4,77±0,05	4,44±0,06	5,74±0,03	4,58±0,03	5,12±0,03	4,63±0,05
Vzorek č. 2	4,65±0,04	4,27±0,03	5,75±0,02	4,33±0,04	5,36±0,06	4,38±0,07
Vzorek č. 3	3,70±0,03	2,88±0,02	6,79±0,20	5,77±0,06	6,90±0,17	4,55±0,04
Vzorek č. 4	4,30±0,03	3,59±0,06	5,00±0,07	3,64±0,02	4,33±0,02	3,82±0,10
Vzorek č. 5	5,56±0,01	5,18±0,07	5,61±0,02	5,01±0,05	5,75±0,06	5,18±0,04
Vzorek č. 6	3,78±0,01	3,98±0,02	6,88±0,24	5,33±0,07	8,54±0,03	5,37±0,02
Vzorek č. 7	3,99±0,05	3,59±0,03	7,05±0,04	4,70±0,05	7,94±0,03	5,69±0,09
Vzorek č. 8	3,77±0,02	2,70±0,03	8,54±0,27	5,93±0,04	7,28±0,05	4,51±0,03
Vzorek č. 9	4,14±0,05	3,09±0,09	5,63±0,12	4,04±0,09	5,77±0,22	4,06±0,11



Graf č. 2: Hodnoty pH vzorků odkyselených 0,8% roztokem MMMK v methanolu



Graf č. 3: Hodnoty pH vzorků odkyselených 1% roztokem MMMK v methanolu

Dle naměřených hodnot povrchového pH vzorků po odkyselení lze pozorovat nedostatečné odkyselení u vzorků odkyselených 0,8% roztokem, dosahují hodnot pH od 5,00 do 5,75. Vzorky odkyselené 1% roztokem dosahují hodnot pH od 6,79 do 8,54.

Po neutralizaci došlo ke zvýšení hodnot pH, avšak pouze k neutrálním hodnotám. Nejvyšší hodnoty pH bylo dosaženo u vzorku č. 8. Zároveň u tohoto vzorku došlo k nejvyššímu nárůstu hodnoty pH, a to z 3,77 na 8,54. Nejnižší hodnota pH po odkyselení byla 5,00, této hodnoty dosáhl vzorek č. 4.

Následným stárnutím odkyselených vzorků došlo k poklesu pH u všech vzorků.

U všech vzorků odkyselených 0,8% roztokem MMMK byly hodnoty pH po následném stárnutí nižší než u původních přirozeně stárnutých vzorků a s výjimkou vzorku č. 9 byly téměř stejné jako u vzorků vystavených jen urychlenému stárnutí. Nejmenší pokles hodnoty povrchového pH byl u stárnutého neutralizovaného vzorku č. 5 z hodnoty pH 5,61 na hodnotu 5,01. Nejvyšší pokles byl u vzorku č. 9 z hodnoty pH 5,63 na hodnotu 4,04.

U vzorků odkyselených 1% roztokem MMMK byly hodnoty pH po následném stárnutí až o 2 jednotky pH vyšší než u původních přirozeně stárnutých vzorků. Po následném stárnutí došlo k poklesu hodnot pH, ve všech případech však byly tyto hodnoty o 1–3 jednotky pH vyšší ve srovnání s urychleně stárnutými neošetřenými vzorky. K nejvyššímu poklesu hodnoty povr-

chového pH došlo u stárnutého odkyseleného vzorku č. 8 z hodnoty pH 8,54 na hodnotu 5,93. K nejnižšímu u vzorku č. 3 z hodnoty pH 6,79 na hodnotu 5,77.

Po aplikaci doklizení na odkyselené vzorky došlo k poklesu hodnoty pH u čtyř vzorků, tři z nich byly odkyseleny roztokem MMMK o nižší koncentraci.

Následným urychleným stárnutím došlo u všech doklizených vzorků také ke snížení hodnoty pH, avšak hodnota pH neklesla až na hodnoty neošetřených urychleně stárnutých vzorků.

### 3.2.3 Optické vlastnosti

Tabulka č. 4: Hodnoty bělosti  $R_{457}$  papírů vzorků tiskovin

$R_{457}$	PS	S	M	MS	MD	MDS
Vzorek č. 1	71,88±1,22	61,23±0,69	71,07±0,88	61,90±0,46	72,39±0,52	61,51±1,33
Vzorek č. 2	67,12±1,30	53,34±0,64	64,65±1,61	53,27±0,66	63,59±0,59	51,46±0,77
Vzorek č. 3	38,15±1,68	29,26±0,62	40,98±0,59	30,01±2,01	40,84±1,75	29,13±0,58
Vzorek č. 4	63,76±1,26	56,15±0,97	64,56±1,20	56,11±1,75	60,36±1,29	52,01±0,52
Vzorek č. 5	64,71±0,48	57,41±0,73	65,27±0,49	55,54±0,80	64,32±1,84	52,47±0,72
Vzorek č. 6	44,90±0,72	31,72±0,61	30,73±1,82	28,20±0,42	30,29±1,61	30,16±1,45
Vzorek č. 7	62,64±2,47	44,26±0,42	60,22±2,52	41,45±0,58	61,09±2,14	42,82±0,55
Vzorek č. 8	28,53±3,05	23,22±1,00	28,72±5,46	18,50±0,61	30,72±1,95	21,30±0,44
Vzorek č. 9	55,02±0,72	41,19±0,91	56,62±0,60	42,63±1,39	55,82±0,93	39,24±1,60

Bělost papírů je ovlivněna zejména jeho vlákninovým složením, resp. obsahem ligninu ve vláknině. Dále ji ovlivňuje obsah plnidel v papíru. V důsledku působení tepla a světla dochází ke změnám ve struktuře ligninu, které mají za následek další prohlubování žlutého až hnědého odstínu papíru. V souladu s tím byly u papírů vyrobených z buničiny naměřeny vyšší hodnoty bělosti (nad 60 %), u papírů s obsahem dřevoviny nebo polobuničiny byly hodnoty bělosti nižší (pod 50 %). Nejvyšší hodnota bělosti  $R_{457}$  byla naměřena na přirozeně stárnutém vzorku č. 1 (71,88 %), nejnižší na vzorku č. 8 (28,53 %).

Přirozené stárnutí probíhalo u vzorků po dobu 50–60 let (s výjimkou vzorku č. 9, který je starý cca 170 let). Za tuto dobu zřejmě došlo k degradaci ligninu do té míry, že urychlené stárnutí u vzorku č. 8 se značným obsahem dřevoviny a polobuničiny způsobilo snížení bělosti pouze o 5 %, u všech ostatních vzorků došlo k poklesu bělosti o 7–18 %.

Ošetřením roztoky MMMK nedošlo v podstatě ke změně bělosti papírů s výjimkou vzorku č. 6, což je dle kapitoly 1.2.1.1. běžné u papírů s obsahem dřevoviny. Ani doklizení nemělo na změnu bělosti všech vzorků vliv.

Následným urychleným stárnutím po odkyselení i po doklizení došlo k totožnému snížení hodnoty bělosti  $R_{457}$  jako u vzorků bez odkyselení.

Po následném stárnutí odkyselených vzorků hodnoty bělosti vzorku č. 8 také mohou korespondovat s informacemi v kapitole 1.2.1.1., avšak u tohoto vzorku došlo ke snížení bělosti (o 10 %) až urychleným stárnutím, je možné že MMMK začalo reagovat s dřevovinou až po zvýšení teploty, resp. vlhkosti. Urychleným stárnutím bez MMMK došlo u vzorku č. 8 ke snížení bělosti pouze o 5 %.

Papíry vybraných tiskovin nejsou barevně konstantní v celé ploše, jsou zde viditelné rozdíly mezi horní a dolní polovinou stránek. Barvové odchylky horní a spodní části papíru vzorků jsou uvedené v tabulce č. 4. Nejvýraznější rozdíl mezi horní a spodní částí stránky je u vzorků

obsahujících velký podíl polobuničiny a dřevoviny (vzorky č. 3 a 8). V horní části knihy, která byla více přístupná vlivům okolního prostředí, došlo k výraznější změně barevnosti papíru než ve spodní části.

Tabulka č. 5: Barvová odchylka horní a dolní poloviny papírů

	$\Delta E_{ab}$
Vzorek č. 1	0,35
Vzorek č. 2	1,65
Vzorek č. 3	7,09
Vzorek č. 4	0,78
Vzorek č. 5	0,97
Vzorek č. 6	0,63
Vzorek č. 7	2,06
Vzorek č. 8	5,46
Vzorek č. 9	0,71

Další hodnocenou vlastností papírů byla změna jejich barevnosti v důsledku neutralizace, doklizení a následného stárnutí. Z důvodu obsahu kráslidel v tiskařské černi některých vzorků došlo k zabarvení odkyselovacího roztoku, což ovlivnilo barevnost odkyselených papírů.

Hodnota  $L^*$  určuje měrnou světlost, hodnota  $a^*$  posun barevnosti od zelené do červené, hodnota  $b^*$  od modré do žluté.

Urychleným stárnutím došlo u všech vzorků ke snížení měrné světlosti. Odkyselením došlo k mírnému poklesu měrné světlosti u většiny vzorků, u vzorku č. 9 došlo k malému zvýšení. Doklizení nemělo na změnu měrné světlosti v podstatě vliv.

Urychleným stárnutím došlo u všech vzorků k výraznému barevnému posunu k červené a žluté barvě. U odkyselených vzorků došlo k barevným posunům vlivem nechtěného obarvení. S přihlédnutím k této skutečnosti nedošlo vlivem odkyselení ke změně barevnosti.

Tabulka č. 6: Hodnoty  $L^*a^*b^*$  horní poloviny papíru všech vzorků

<b>L*</b>	<b>PS</b>	<b>S</b>	<b>M</b>	<b>MS</b>	<b>MD</b>	<b>MDS</b>
Vzorek č. 1	92,27±0,15	89,80±0,27	91,31±0,69	89,77±0,19	91,61±0,32	88,83±0,19
Vzorek č. 2	90,45±0,37	87,39±0,13	88,98±0,32	86,78±0,22	88,71±0,53	86,30±0,26
Vzorek č. 3	78,62±1,83	72,37±1,53	75,63±1,74	73,42±1,03	76,77±1,06	75,06±0,80
Vzorek č. 4	90,48±0,39	86,59±0,31	90,02±0,27	85,65±0,44	88,39±0,64	87,29±0,24
Vzorek č. 5	91,48±0,16	89,32±0,20	91,03±0,21	88,52±0,27	90,09±0,33	87,74±0,24
Vzorek č. 6	81,98±1,27	74,96±0,32	78,21±1,80	74,12±0,27	76,47±0,67	73,22±0,52
Vzorek č. 7	87,70±0,22	83,69±0,59	85,71±0,33	83,47±0,28	86,36±0,59	82,20±0,49
Vzorek č. 8	77,69±0,73	64,62±0,69	72,47±0,63	72,18±0,56	73,46±1,36	69,94±0,59
Vzorek č. 9	83,92±0,25	78,38±0,52	84,91±0,34	78,28±0,48	83,99±0,42	76,83±0,52

<b>a*</b>	<b>PS</b>	<b>S</b>	<b>M</b>	<b>MS</b>	<b>MD</b>	<b>MDS</b>
Vzorek č. 1	-0,75±0,11	0,65±0,16	-1,66±0,44	0,07±0,14	-1,37±0,20	-0,23±0,16
Vzorek č. 2	-0,33±0,19	2,36±0,13	-0,78±0,18	1,41±0,13	-1,00±0,25	1,89±0,16
Vzorek č. 3	7,19±1,14	7,80±0,35	6,72±0,72	7,41±0,37	5,86±0,67	6,75±0,33
Vzorek č. 4	-0,30±0,14	1,68±0,18	-0,14±0,14	2,60±0,22	0,07±0,25	1,52±0,15
Vzorek č. 5	-0,53±0,08	1,02±0,10	-1,05±0,12	0,61±0,15	-1,56±0,29	0,45±0,21
Vzorek č. 6	4,98±1,05	6,92±0,29	5,78±0,78	7,29±0,13	6,23±0,46	7,83±0,16
Vzorek č. 7	-0,26±0,10	2,62±0,29	0,07±0,18	2,28±0,23	-0,02±0,12	2,74±0,33
Vzorek č. 8	8,22±0,22	11,44±0,11	8,98±0,50	8,42±0,20	8,05±0,78	8,67±0,16
Vzorek č. 9	1,34±0,19	3,44±0,11	1,02±0,13	3,25±0,21	1,05±0,10	3,52±0,21

<b>b*</b>	<b>PS</b>	<b>S</b>	<b>M</b>	<b>MS</b>	<b>MD</b>	<b>MDS</b>
Vzorek č. 1	6,63±0,30	10,79±0,41	4,64±1,34	9,22±0,25	5,57±0,47	10,04±0,35
Vzorek č. 2	9,93±0,82	15,00±0,23	8,86±0,30	12,70±0,23	9,11±0,46	14,83±0,56
Vzorek č. 3	24,29±2,75	19,88±0,30	24,53±1,73	23,60±0,71	22,50±1,40	19,96±0,52
Vzorek č. 4	8,33±0,86	11,89±0,34	9,54±1,27	14,99±0,40	10,89±1,32	11,23±0,29
Vzorek č. 5	11,83±0,32	14,81±0,26	9,73±0,56	14,35±0,27	9,77±0,37	14,31±0,32
Vzorek č. 6	22,45±2,22	21,51±0,39	24,01±1,71	24,25±0,17	25,79±0,65	24,90±0,21
Vzorek č. 7	11,11±0,45	16,46±0,46	13,22±0,90	16,48±0,54	11,60±0,78	16,60±0,81
Vzorek č. 8	27,90±0,34	25,74±0,10	29,32±0,58	25,88±0,19	27,93±1,51	23,83±0,23
Vzorek č. 9	9,49±0,52	11,92±0,20	8,86±0,38	12,36±0,36	9,49±0,51	12,66±0,37

Tabulka č. 7: Hodnoty  $L^*a^*b^*$  dolní poloviny papíru všech vzorků

<b>L*</b>	<b>PS</b>	<b>S</b>	<b>M</b>	<b>MS</b>	<b>MD</b>	<b>MDS</b>
<b>Vzorek č. 1</b>	92,42±0,12	89,99±0,18	92,06±0,24	90,19±0,19	91,98±0,27	89,42±0,89
<b>Vzorek č. 2</b>	90,94±0,27	88,18±0,19	89,43±0,29	87,69±0,16	89,90±0,31	87,66±0,33
<b>Vzorek č. 3</b>	82,30±0,46	76,81±0,56	81,29±0,64	76,04±0,59	80,09±1,06	77,72±0,84
<b>Vzorek č. 4</b>	90,32±0,55	87,88±0,28	90,16±0,48	86,55±0,11	88,33±0,37	87,79±0,27
<b>Vzorek č. 5</b>	91,97±0,23	89,26±0,37	91,33±0,23	89,53±0,15	90,93±0,28	88,99±0,11
<b>Vzorek č. 6</b>	82,55±0,38	76,65±0,20	80,48±1,26	76,43±0,42	78,40±0,68	74,49±0,82
<b>Vzorek č. 7</b>	88,33±0,22	84,65±0,27	86,73±0,31	83,76±0,38	86,60±0,48	82,38±0,49
<b>Vzorek č. 8</b>	80,44±0,51	68,16±0,91	74,57±0,41	74,74±0,59	77,82±0,67	72,97±0,77
<b>Vzorek č. 9</b>	83,66±0,42	76,75±1,70	84,36±0,97	76,64±1,48	83,90±0,52	76,67±1,29

<b>a*</b>	<b>PS</b>	<b>S</b>	<b>M</b>	<b>MS</b>	<b>MD</b>	<b>MDS</b>
<b>Vzorek č. 1</b>	-0,83±0,07	0,55±0,08	-1,22±0,09	0,14±0,05	-1,21±0,21	0,62±0,41
<b>Vzorek č. 2</b>	-0,35±0,11	1,85±0,15	-1,08±0,32	1,23±0,06	-0,62±0,13	1,74±0,15
<b>Vzorek č. 3</b>	4,44±0,44	6,38±0,26	4,17±0,37	6,42±0,31	4,24±0,70	5,63±0,35
<b>Vzorek č. 4</b>	-0,38±0,12	1,35±0,30	-0,46±0,15	2,18±0,16	-0,18±0,13	1,36±0,11
<b>Vzorek č. 5</b>	-0,79±0,10	0,89±0,20	-1,21±0,13	0,53±0,10	-1,39±0,20	0,48±0,12
<b>Vzorek č. 6</b>	4,91±0,49	6,20±0,16	4,27±0,77	6,22±0,17	4,29±0,69	7,22±0,40
<b>Vzorek č. 7</b>	-0,43±0,08	1,93±0,19	-0,22±0,13	2,11±0,28	-0,43±0,20	2,22±0,29
<b>Vzorek č. 8</b>	6,65±0,41	10,65±0,22	7,17±0,53	7,31±0,35	5,44±0,33	7,68±0,45
<b>Vzorek č. 9</b>	1,45±0,22	4,01±0,51	1,49±0,71	3,81±0,57	1,25±0,24	3,61±0,48

<b>b*</b>	<b>PS</b>	<b>S</b>	<b>M</b>	<b>MS</b>	<b>MD</b>	<b>MDS</b>
Vzorek č. 1	6,33±0,49	10,76±0,19	5,34±0,68	9,19±0,17	5,73±0,32	11,45±1,33
Vzorek č. 2	8,36±0,34	13,90±0,32	7,23±0,69	12,43±0,19	8,41±0,35	13,92±0,57
Vzorek č. 3	18,90±1,27	18,83±0,32	20,21±1,44	22,22±0,38	20,85±1,70	19,51±0,66
Vzorek č. 4	7,57±0,54	10,83±0,60	8,08±0,94	13,75±0,34	9,88±0,47	11,05±0,33
Vzorek č. 5	11,03±0,30	14,63±0,47	9,03±0,59	14,02±0,21	9,10±0,28	14,29±0,22
Vzorek č. 6	22,73±0,75	20,69±0,25	22,16±1,95	22,99±0,34	24,28±0,93	24,40±0,39
Vzorek č. 7	9,16±0,50	15,22±0,37	10,39±0,54	16,41±0,62	10,48±0,33	16,96±0,61
Vzorek č. 8	23,44±1,27	25,16±0,25	26,60±0,43	24,35±0,32	23,64±0,66	22,42±0,48
Vzorek č. 9	10,15±0,42	12,85±0,79	10,10±1,45	13,18±0,98	9,84±0,74	12,70±0,91

### 3.2.4 Pevnostní charakteristiky

Tabulka č. 8: Pevnost v tahu v  $N/mm^2$

Pevnost v tahu	PS	S	M	MS	MD	MDS
Vzorek č. 1	36,38±2,47	33,59±0,96	35,79±1,05	33,22±2,60	37,90±1,26	35,03±1,26
Vzorek č. 2	26,00±0,62	22,51±1,33	22,22±1,45	19,07±1,80	25,17±1,00	24,56±1,01
Vzorek č. 3	17,93±1,80	13,26±1,73	15,31±1,07	16,33±1,07	20,19±1,44	17,87±0,94
Vzorek č. 4	13,74±0,49	9,08±0,83	18,30±0,60	11,66±0,57	15,32±1,22	14,36±1,42
Vzorek č. 5	25,40±0,90	24,58±2,73	27,79±0,95	24,53±1,26	27,54±0,97	26,61±1,41
Vzorek č. 6	13,33±1,52	12,76±0,48	13,18±1,83	10,53±0,42	14,28±0,85	13,59±0,84
Vzorek č. 7	15,21±0,66	16,35±0,41	16,52±1,86	20,93±0,69	19,32±0,76	20,64±0,59
Vzorek č. 8	7,42±0,50	4,62±0,48	6,86±0,87	6,43±0,39	7,33±1,07	8,01±0,54
Vzorek č. 9	13,82±0,83	5,93±0,51	13,98±0,29	10,96±0,95	16,44±0,55	13,04±1,13

Pevnost papíru je ovlivněna počtem vazeb mezi vlákny v papíru a jejich pevností. U papírů s obsahem dřevoviny je vazebný systém mezi makromolekulami celulózy omezen přítomností ligninu. V kyselém prostředí dochází k hydrolyze  $\beta$ -glykosidické vazby v makromolekule celulózy, což způsobuje krácení řetězců celulózy, a tím ztrátu pevnosti papíru. Všechny testované vzorky prošly procesem přirozeného stárnutí a jejich hodnota pH se pohybovala kolem 4. Proto lze předpokládat, že zde došlo ke kyselé hydrolyze, která způsobuje snížení pevnosti papíru. Nejvyšší pevnost vykazoval vzorek č. 1 vyrobený z buničiny, který má i nejvyšší hodnotu bělosti v porovnání s ostatními vzorky vyrobenými z buničiny. Lze předpokládat, že tento vzorek obsahuje vyšší podíl plnidel (nejspíše uhličitanu vápenatého), které jednak zvyšují bělost a také neutralizují kyseliny v papíru, takže zpomalují proces kyselé hydrolyzy.

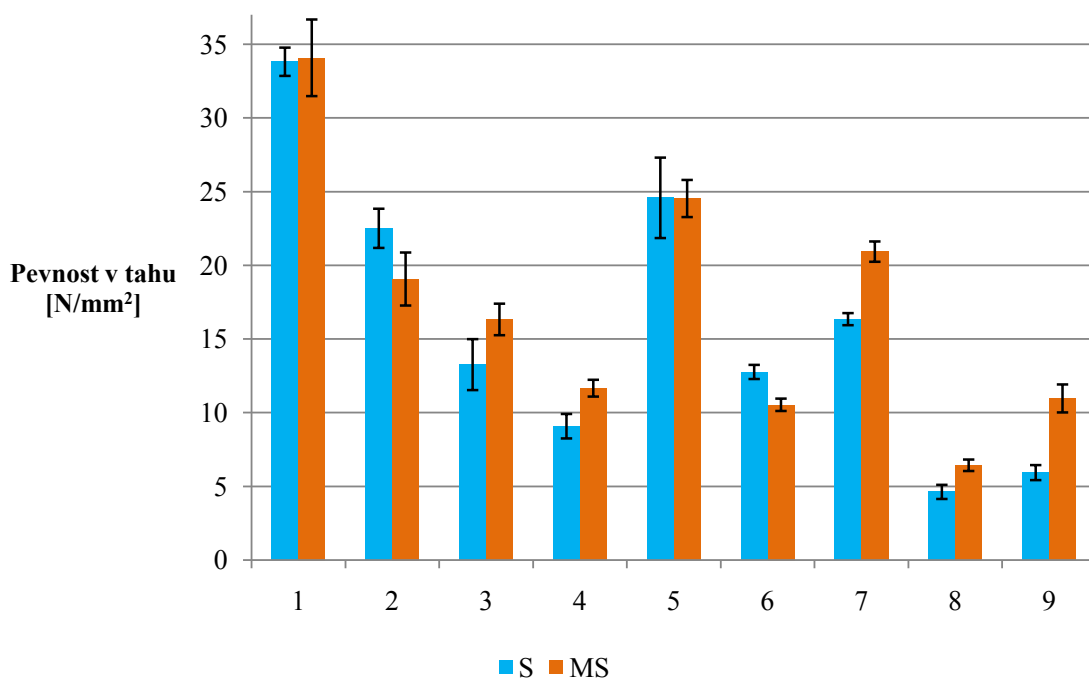
Vyšší hodnoty pevnosti byly také naměřeny u vzorků č. 2 a 5. Tyto vzorky jsou vyrobeny z buničiny, která dává papíru větší pevnost. Je možné, že tyto vzorky obsahují větší množství plnidel zpomalujících kyselou hydrolyzu a ovlivňují i vyšší hodnoty bělosti těchto vzorků. Nižší pevnostní charakteristiky zbývajících vzorků papíru mohou být způsobeny přítomností ligninu, nebo u papírů vyrobených z buničiny, přítomností kyselin v důsledku kyselého způsobu vaření buničiny. Vzorek č. 9 je vyrobený z hadroviny a textilní vlákna vykazují vyšší pevnost než vlákna ze dřeva. Pevnost tohoto vzorku je po 170 letech stárnutí srovnatelná s pevností vzorků č. 4 a 6 stárnutých 56 let.

Nejnižší pevnost má přirozeně stárnutý vzorek č. 8 se značným obsahem polobuničiny a dřevoviny. Vazebný systém zde není tak rozvinutý jako v případě papírů z buničiny a k jeho dalšímu zeslabení došlo v důsledku kyselého hydrolyzy celulózy.

Neutralizací nedošlo k výraznějším změnám pevnostních charakteristik s výjimkou vzorku č. 2, kdy došlo ke snížení pevnosti v tahu. Hodnotu pevnosti v tahu vzorku č. 4 po odkyselení lze považovat za chybu měření.

V důsledku urychleného stárnutí doklížených odkyselených vzorků byly naměřeny podobné hodnoty pevnosti v tahu jako u přirozeně stárnutých vzorků.

Neutralizace by měla způsobit zpomalení kyselé hydrolyzy, v ideálním případě ji zastavit. Vliv neutralizace na změnu pevnosti v tahu v důsledku urychleného stárnutí je patrný z grafu č. 4.



Graf č. 4: Srovnání pevnosti v tahu vzorků urychleně stárnutých se vzorky odkyselenými a následně stárnutými

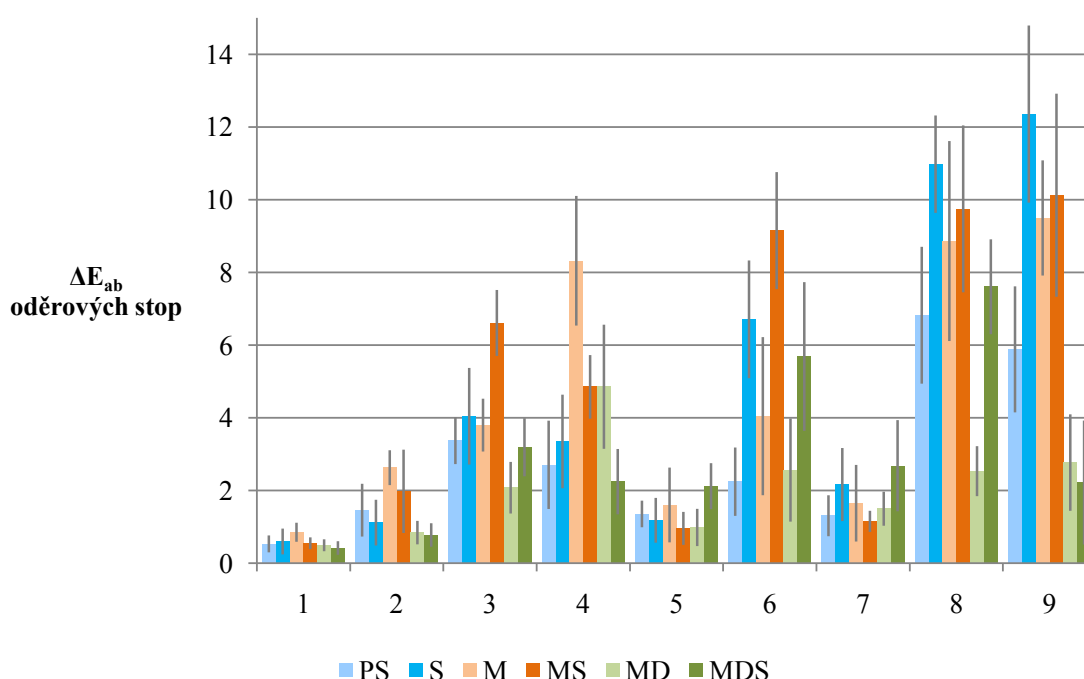
U vzorků č. 1, 2, 4, 5 a 9 byl k neutralizaci použit 0,8% roztok MMMK, tato neutralizace nebyla dostatečná. Na pevnost vzorků č. 1 a 5 se vliv neutralizace neprojevil. Pevnost byla po ošetření a následném stárnutí o trochu vyšší u vzorku č. 4. Výrazně vyšší pevnost byla naměřena na vzorku č. 9 vyrobeného z hadroviny. Zřejmě i malé množství neutralizačního činidla stačí k výraznému zpomalení kyselé hydrolyzy papíru vyrobeného z hadroviny.

Neutralizace 1% roztokem proběhla na vzorcích č. 3, 6, 7 a 8. Projevil se pozitivní vliv neutralizace na pevnost těchto vzorků s výjimkou vzorku č. 6.

### 3.2.5 Mechanická stabilita tiskařské černě

Tabulka č. 9: Hodnoty  $\Delta E_{ab}$  oděrových stop reálných vzorků a ručního papíru

$\Delta E_{ab}$	PS	S	M	MS	MD	MDS
Vzorek č. 1	0,53±0,23	0,59±0,35	0,85±0,26	0,55±0,16	0,49±0,16	0,41±0,19
Vzorek č. 2	1,46±0,73	1,11±0,63	2,62±0,48	1,97±1,15	0,84±0,32	0,77±0,32
Vzorek č. 3	3,37±0,65	4,04±1,33	3,80±0,73	6,61±0,91	2,07±0,71	3,19±0,80
Vzorek č. 4	2,70±1,21	3,35±1,29	8,32±1,78	4,85±0,88	4,85±1,71	2,24±0,90
Vzorek č. 5	1,35±0,37	1,18±0,62	1,60±1,03	0,95±0,45	0,98±0,51	2,12±0,63
Vzorek č. 6	2,24±0,94	6,71±1,62	4,04±2,18	9,15±1,61	2,56±1,42	5,68±2,05
Vzorek č. 7	1,30±0,56	2,16±1,00	1,65±1,05	1,15±0,29	1,50±0,47	2,68±1,25
Vzorek č. 8	6,82±1,88	10,98±1,34	8,86±2,75	9,75±2,30	2,53±0,69	7,60±1,31
Vzorek č. 9	5,88±1,73	12,36±2,44	9,50±1,58	10,12±2,79	2,77±1,33	2,22±1,71



Graf č. 5: Vliv neutralizace MMMK, doklizení a následného stárnutí na mechanickou stabilitu tiskařské černě

U vzorků obsahujících dřevovinu a polobuničinu, zejména vzorky č. 8, 3 a 6, docházelo při testování oděru k narušení papíru do takové míry, že nebyla odírána pouze tisková barva, ale docházelo i k uvolňování vláken z papíru, což je důvod poměrně vysokých barvových odchylek. Vzorek č. 9 vykazuje také vysoké barvové odchylky, ale zde je to způsobeno oděrem pouze barvy.

Z grafu č. 5 je patrné, že u přirozeně stárnutých vzorků vykazovala největší stabilitu vrstva tiskařské černě na vzorku č. 1. Tento vzorek vykazoval i nejlepší vlastnosti papíru (bělost, pevnostní charakteristiky). Dále vykazovala vrstva tiskové barvy vysokou stabilitu na vzorcích č. 2,

5 a 7. Všechny tyto vzorky jsou vyrobeny z buničiny, všechny vykazovaly vyšší hodnoty bělosti (nad 60 %), vzorky č. 2 a 5 vykazovaly i vyšší hodnoty pevnosti v tahu ve srovnání s ostatními vzorky. U těchto vzorků tedy došlo během přirozeného stárnutí k menší degradaci jak papíru, tak i vrstvy tiskařské černě.

Výrazně horší mechanickou stabilitu vrstvy tiskařské černě vykazují přirozeně stárnuté vzorky č. 3, 8 a 9. Vzorky č. 3 a 8 jsou vytištěny na papírech s velkým obsahem ligninu, hodnoty bělosti a pevnosti v tahu těchto vzorků ukazují na vyšší míru degradace papíru. Dá se tedy předpokládat, že existuje souvislost mezi degradací papíru a degradací tiskařské černě.

Urychleným stárnutím původních vzorků došlo ke snížení mechanické stability tiskařské černě všech vzorků s výjimkou vzorků č. 1 a 5.

V důsledku neutralizace došlo ke zhoršení mechanické stability vrstvy tiskařské barvy u všech vzorků. Nejmenší změny nastaly u vzorků č. 1, 5 a 7. Vzorky č. 1 a 5 byly neutralizovány slabším neutralizačním roztokem a neutralizace nebyla dostatečná (hodnota povrchového pH papíru byla 5,6–5,7). To může být příčinou menšího narušení vrstvy tiskařské černě. Slabším neutralizačním činidlem byly neutralizovány i vzorky č. 2 a 9. U vzorku č. 2 došlo k poklesu pevnosti papíru v důsledku působení MMMK, což se mohlo odrazit i v tom, že došlo k většímu odírání vrstvy barvy. Vzorek č. 9 se svým stářím vymyká ostatním hodnoceným vzorkům, je starý 170 let, takže doba přirozeného stárnutí je podstatně delší než u ostatních vzorků. Dá se také předpokládat jiné složení tiskařské černě, než jaké bylo v polovině minulého složení. Neutralizací došlo ke snížení mechanické stability tiskařské černě všech vzorků, nejvíce u vzorku č. 4, u vzorku č. 6, 8 a 9 došlo také k výraznému poklesu.

Následným stárnutím odkyselených vzorků č. 2, 3, 4 a 6 došlo k vyššímu odírání tiskařské černě v porovnání se stárnutými vzorky bez ošetření. Vzorky č. 1, 5, 7, 8 a 9 se následným stárnutím odkyselených vzorků dostaly na nižší hodnoty barvové odchylky  $\Delta E_{ab}$  oděrových stop než vzorky pouze urychleně stárnuté.

Doklizení neutralizovaných vzorků způsobilo u všech vzorků zvýšení mechanické stability tiskařské černě, následným stárnutím těchto vzorků došlo ke snížení mechanické stability barvové vrstvy vzorků č. 5 a 7 v porovnání se stárnutými ošetřenými vzorky. Pro vzorky č. 1, 2 a 9 nemělo následné stárnutí doklizených vzorků na barvovou vrstvu výrazný vliv. Jen u vzorku č. 4 došlo k výraznému zvýšení mechanické stability barvové vrstvy. Avšak z důvodu nerovnoměrné aplikace doklizení, nejsou výsledky moc objektivní.

## 4. ZÁVĚR

Ze získaných výsledků prvního bloku experimentální části této diplomové práce vyplývá, že reakce roztoku MMMK v methanolu s tiskařskou černí je závislá na míře zestárnutí barvové vrstvy. U nestárnutých modelových vzorků se při koncentraci MMMK v methanolu 0, 0,8 a 2 % neprojevil její vliv na stabilitu barvy. Koncentrace 4 % MMMK v methanolu způsobila horší mechanickou stabilitu vrstvy barvy než nižší koncentrace. Vliv odkyselení roztokem MMMK v methanolu u vzorků po urychleném stárnutí se projevil větším snížením mechanické stability barvové vrstvy než u vzorků nestárnutých. Z modelových vzorků stárnutých před ošetřením se nejméně odíral vzorek odkyselený 4% roztokem MMMK v methanolu, dále vzorek ošetřený čistým methanolem. Nejvíce se odíraly vzorky ošetřené 0,8 a 2% roztokem, ale v jejich výsledcích nebyl významný rozdíl. Následkem urychleného stárnutí po ošetření došlo skoro u všech modelových vzorků ke snížení mechanické stability barvové vrstvy. Lze říct, že s vyšší koncentrací MMMK v methanolu se více snižuje odolnost vrstvy barvy vůči oděru. Na modelových vzorcích byl zjištěn negativní vliv odkyselení papíru roztokem MMMK v methanolu na mechanickou stabilitu tiskařské černě, zejména jedná-li se o starší tiskoviny, u kterých došlo v důsledku stárnutí k jisté degradaci. Další snížení odolnosti barvové vrstvy vůči oděru nastává postupem času, a to čím vyšší je koncentrace MMMK v methanolu, tím větší je snížení mechanické stability barvové vrstvy.

Dle výsledků naměřených hodnot povrchového pH reálných vzorků lze vyvodit, že odkyselení roztokem o koncentraci 0,8 % MMMK nemá dostatečný efekt pro uspokojivé odkyselení tiskovin s hodnotou pH nad 4. Dále bylo zjištěno, že odkyselením roztoky s různou koncentrací MMMK v methanolu nedochází ke změně bělosti tiskoviny. V podstatě u všech reálných odkyselených vzorků došlo k posílení pevnostních charakteristik papíru a následné urychlené stárnutí způsobilo menší degradaci papíru než u neošetřených vzorků. Na reálných vzorcích se potvrdil negativní vliv odkyselení roztokem MMMK na mechanickou stabilitu tiskařské černě.

Povrchové pH nebylo doklizením odkyselených vzorků v podstatě ovlivněno. Barevnost vzorku po doklizení nebyla výrazně ovlivněna. Doklizení reálných vzorků mělo pozitivní efekt na pevnostní charakteristiky všech druhů papíru i se skutečností, že vzorky nebyly doklizeny rovnoměrně. Následným urychleným stárnutím po dobu 30 dní došlo pouze k mírnému poklesu hodnot pevnostních charakteristik ve srovnání s neošetřenými vzorky. Na mechanickou stabilitu tiskařské černě má doklizení značný pozitivní efekt. V místech, kde byly vzorky doklizeny, došlo pouze k mírnému či žádnému oděru.

Z pohledu ochrany památek lze v této práci pokládat za správně odkyselenou tiskovinu pouze vzorek č. 8 (hodnota pH po odkyselení 8,54), avšak po následném stárnutí bylo pH tiskoviny opět v kyselé oblasti.

I přesto lze podle dosažených výsledků modelových i reálných vzorků tvrdit, že doporučená koncentrace MMMK v methanolu 1–2 % by mohla být dostačující z hlediska vlivu na mechanickou stabilitu tiskařské černě, avšak úspěšnost odkyselení závisí na vstupní kyselosti papírů tiskovin. Dále bylo zjištěno, že je vhodné používání metody doklizení roztokem hydroxypropylcelulosity, které pozitivně působí nejen na papírovou podložku, ale i na mechanickou stabilitu tiskařské černě, navíc nemá negativní vliv na barevnost či bělost papíru. Lze tvrdit, že dochází k jisté fixaci tisku na papír.

Jistě by bylo vhodné použít stejné experimenty k prozkoumání vlivu kombinace neutralizace s dezinfekcí tiskovin, případně i s doklizením, protože v praxi se tyto kombinace často objevují.

## 5. LITERATURA

- [1] ŠALDA, Jaroslav. *Tiskařské papíry: pomůcka pro praxi a příručka pro zaměstnance průmyslu polygrafického a papírenského*. Praha: Práce, 1952. Technické příručky Práce.
- [2] SOUČEK, Milan. *Zkoušení papíru*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1977, 338 s. Řada papírenské literatury.
- [3] KADEŘÁBEK, Vladimír a Jan ČERNÝ. *Polygrafické materiály*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1989. ISBN 8085113074.
- [4] GEBRTOVÁ, Jana. *Tiskové papíry a jejich vlastnosti*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2006. ISBN 80-7194-900-0.
- [5] KAPLANOVÁ, Marie. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. ISBN 9788025442302.
- [6] ČSN ISO 9184-3. *Papír, lepenka a vlákniny - STANOVENÍ VLÁKNINOVÉHO SLOŽENÍ: Část 3: Herzbergova vybarvovací zkouška*. Praha: Český normalizační institut, 1993.
- [7] ČSN ISO 9184-4. *Papír, lepenka a vlákniny - STANOVENÍ VLÁKNINOVÉHO SLOŽENÍ: Část 4: Graffova „C“ vybarvovací zkouška*. Praha: Český normalizační institut, 1993.
- [8] ČSN ISO 9184-5. *Papír, lepenka a vlákniny - STANOVENÍ VLÁKNINOVÉHO SLOŽENÍ: Část 5: Lofton-Merrittova vybarvovací zkouška (modifikace Wisbara)*. Praha: Český normalizační institut, 1993.
- [9] ĎUROVIČ, Michal. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. V Praze: Paseka, 2002, ISBN 8071853836.
- [10] ISO 5630-1. *Papier a lepenka - Urýchlené starnutie: Časť 1: Pôsobenie tepla za sucha pri teplote 105 °C*. Bratislava: Slovenský ústav technickej normalizácie, 2. vyd. 1999.
- [11] ISO 5630-2. *Paper and board - Accelerated ageing: Part 2: Moist heat treatment at 90 °C and 25% relative humidity*. 1985.
- [12] ISO 5630-3. *Papier a lepenka - Urýchlené starnutie: Časť 3: Pôsobenie tepla za vlhka pri teplote 80 °C a 65% relatívnej vlhkosti*. Bratislava: Slovenský ústav technickej normalizácie, 2. vyd. 1999.
- [13] ISO 5630-4. *Papier a lepenka - Urýchlené starnutie: Časť 4: Pôsobenie tepla za sucha pri teplote 120 °C alebo 150 °C*. Bratislava: Slovenský ústav technickej normalizácie, 1999.
- [14] ČSN ISO 9706. *Informace a dokumentace - Papír pro dokumenty: Požadavky na trvanlivost*. Praha: Český normalizační institut, 1996.
- [15] ČSN ISO 11108. *Informace a dokumentace - Archivní papír: Požadavky na stálost a trvanlivost*. Praha: Český normalizační institut, 2001.

- [16] KOLEKTIV PRACOVNÍKŮ STÁTNÍHO ÚSTŘEDNÍHO ARCHIVU V PRAZE POD VEDENÍM EMILIE BENEŠOVÉ. *Aby na nic a na nikoho nebylo zapomenuto k jubileu ústředního archivu českého státu 1954-2004* ; [Doprovodná publikace k výstavě pořádané Státním ústředním archivem v Praze Archivní areál Chodovec 28. září až 31. října 2004. Praha: Státní ústřední archiv, 2004. ISBN 9788086712116.
- [17] ALEXOPOULOU, Irene a Spiros ZERVOS. *Paper conservation methods: An international survey*. *Journal of Cultural Heritage* [online]. 2016, **21**, 922-930 [cit. 2018-04-19]. DOI: 10.1016/j.culher.2016.04.001. ISSN 12962074. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1296207416300401>
- [18] *Rukopisy, inkunábule a staré tisky*. In: Národní knihovna České republiky [online]. Praha: Národní knihovna ČR, 2013 [cit. 2018-04-19]. Dostupné z: <https://www.nkp.cz/sbirky/podle-typu-dokumentu/rukopisy-inkunabule-a-stare-tisky>
- [19] EXELOVÁ, Brigita. *Hromadné odkyselování dokumentů v knihovnách a archivech České republiky*. *Knihovna* [online]. 2011, **22**, č. 2, s. 5-27 [cit. 2018-04-20]. Dostupný z: <http://knihovna.nkp.cz/knihovna112/11205.html>. ISSN 1801-3252.
- [20] ĎUROVIČ, Michal a Hana PAULUSOVÁ. *Hromadné odkyselování archivních a knihovních sbírek - stav v roce 1997* [online]. 2008 [cit. 2018-04-18]. ISSN 1214-6498. Dostupné z: <http://www.vkol.cz/cs/dokumenty/knihovni-obzor/clanek/hromadne-odkyselovani-archivnich-a-knihovnich-sbirek---stav-v-roce-1997>
- [21] SCHWERDT, Peter. *Mass Deacidification Procedures for Libraries and Archives: State of Development and Perspectives for Implementation in the Federal Republic of Germany* [online]. 2008 [cit. 2018-04-18]. Dostupné z: <http://cool.conservation-us.org/byauth/schwerdt/germdeac.html>
- [22] ĎUROVIČ, Michal, Hana PAULUSOVÁ, Josef PALEČEK, Irena KUČEROVÁ a Roman STRAKA. *Modifikace methoxymagnesiummethylkarbonátu a další činidla využitelná pro odkyselení papírových sbírek*. Z: X. Seminář restaurátorů a historiků. Litomyšl 1997, s. 170-192.
- [23] *FAQs. Preservation Technologies* [online]. [cit. 2018-04-09]. Dostupné z: <http://ptlp.com/en/bookkeeper/>
- [24] POTTHAST, Antje a Kyujin AHN. *Critical evaluation of approaches toward mass deacidification of paper by dispersed particles*. *Cellulose* [online]. 2017, **24**(1), 323-332 [cit. 2018-04-16]. DOI: 10.1007/s10570-016-1112-x. ISSN 0969-0239. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10570-016-1112-x>

- [25] *Book deacidification deep into a spine. GSK* [online]. [cit. 2018-04-10]. Dostupné z: [http://www.gsk-conservation.de/en\\_buchentsaeuerung.htm](http://www.gsk-conservation.de/en_buchentsaeuerung.htm)
- [26] DUPONT, A-L., J. BARTHEZ, H. JEROSCH a B. LAV ÉDRINE. *Testing CSC Book Saver®, a Commercial Deacidification Spray. Restaurator* [online]. 2002, **23**(1), - [cit. 2018-04-10]. DOI: 10.1515/REST.2002.39. ISSN 0034-5806. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/rest.2002.23.issue-1/rest.2002.39/rest.2002.39.xml>
- [27] *Plant engineering: Paper deacidification. Becker Technologies* [online]. [cit. 2018-04-09]. Dostupné z: <http://www.becker-technologies.com/engi-2.html>
- [28] *Gentle Deacidification with the ZFB ||2 Process. Zentrum für Bucherhaltung* [online]. [cit. 2018-04-09]. Dostupné z: <http://www.zfb.com/en/mass-deacidification/zfb2-method>
- [29] BLÜHER, Agnes a Beat VOGELSANGERB. *Mass Deacidification of Paper* [online]. CHIMIA International Journal for Chemistry, 2001, **55**(11), 981-989 [cit. 2017-12-20]. ISSN 0009-4293. Dostupné z: <http://www.ingentaconnect.com/contentone/scs/chimia/2001/00000055/00000011/art00012?crawler=true>
- [30] STIJNMAN, Ad. *Oil-based printing ink on paper. Papier Restaurierung*. 2000, (1), 61-68.
- [31] ŠALDA, Jaroslav. *Od rukopisu ke knize a časopisu*. 4., přeprac. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1983.
- [32] ROŽAN, Josef a Otakar VANIČEK. *Pigmenty; práškové barvy*. [Vyd. 1.]. Praha: Státní nak. technické literatury, 1959
- [33] 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.
- [34] JARUŠEK, Jaroslav, Petr KALENDA a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Chemie filmotvorných látek*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1998. ISBN 8071941697.
- [35] ASPLER, Joseph S., Oliver SUI a Yong-Hua ZANG. *Bonding Between Vegetable Oil Inks and Cellulose*. In: . 1995, **2**, s. 894-914.
- [36] ZELINGER, Jiří. *Chemie v práci konzervátora a restaurátora*. 2., přeprac. a dopl. vyd. Praha: Academia, 1987.

<b>Název práce</b>	<b>VLIV NEUTRALIZACE TISKOVIN MMMK NA JEJICH VLASTNOSTI</b>
<b>Autor práce</b>	Bc. Ivana Žlebková
<b>Obor</b>	N3441 Polygrafie
<b>Rok obhajoby</b>	2018
<b>Vedoucí práce</b>	Ing. Hana Holická, Ph.D.
<b>Oponent</b>	Ing. Hana Paulusová, Národní archiv Praha
<b>Anotace</b>	Tato diplomová práce zpracovává téma ochrany tiskovin. Cílem práce je posouzení vlivu neutralizace na tiskařskou čern a na vlastnosti tiskoviny. V teoretické části jsou obsaženy informace o papíru, tiskové barvě, degradaci tiskovin a ochraně písemných památek. Experimentální část je rozdělena na dva bloky. První blok se soustředí na hodnocení vlivu urychleného stárnutí a vlivu koncentrace MMMK v methanolu při odkyselení modelových vzorků na mechanickou stabilitu vrstvy tiskařské černě. Druhý blok se zabývá změnami vlastností papíru a vrstvy tiskařské černě reálných vzorků tiskovin vytištěných před rokem 1970 po neutralizaci MMMK, doklížení a následném urychleném stárnutí.
<b>Klíčová slova</b>	tiskovina, papír, neutralizace, MMMK, klížení, urychlené stárnutí působením vlhkého tepla