

**VILNIAUS UNIVERSITETAS**

**Birutė Sivakova**

**POPIERIAUS SU RAŠALU IRIMO PROCESO TYRIMAS IR  
NAUJŲ KONSERVAVIMO METODŲ ĮVERTINIMAS**

**Daktaro disertacija  
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)**

**Vilnius, 2010**

**Disertacija rengta 2005–2009 metais Vilniaus universitete**

**Mokslinis vadovas:**

**Prof. dr. Aldona Beganskienė** (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai,  
chemija – 03 P)

## TURINYS

TERMINŲ PAAIŠKINIMAI .....	5
ĮVADAS.....	6
<b>1. LITERATŪROS APŽVALGA.....</b>	<b>7</b>
1.1. Popierius: jo sudėtis, struktūra, irimas.....	7
1.2. Dirbtinis popieriaus sendinimas.....	15
1.3. Metalogalo rūgšties rašalu rašytų rankraščių irimas.....	16
1.3.1. Rašalo komponentų įtakos popieriaus irimui tyrimai.....	18
1.3.2. Popierinės laikmenos komponentų įtaka irimo procesui.....	25
1.3.3. Rankraščių būklės charakterizavimas.....	28
1.4. Metalogalo rūgšties rašalu rašytų rankraščių stabilizavimas.....	33
1.4.1. Plovimas.....	34
1.4.2. Neutralizavimas ir šarminimas.....	36
1.4.3. Oksidacinio irimo prevencija.....	37
1.4.4. Rankraščių konservavimo procedūrų rizika ir nepageidaujami padariniai.....	39
<b>2. EKSPERIMENTO METODIKA.....</b>	<b>42</b>
2.1. Reagentai ir medžiagos.....	42
2.2. Šarminimo medžiagų sintezė.....	43
2.2.1. Kalcio hidroksido sintezė.....	43
2.2.3. Magnio hidroksido sintezė.....	43
2.3. Tirpalų receptūros.....	43
2.3.1. Modelinio rašalo receptūros.....	43
2.3.2. Stabilizavimo tirpalų receptūros.....	45
2.4. Sistemos <i>popierius-rašalas</i> modelinių bandinių gaminimas.....	46
2.4.1. Modelinio popieriaus gaminimas.....	
2.4.2. Sistemos <i>popierius-rašalas</i> modelinių ir stabilizavimo tirpalais apdorotų bandinių gaminimas.....	46
2.4.3. Modelinių bandinių dirbtinis sendinimas.....	47
2.5. Aparatūra ir tyrimo metodai.....	47
<b>3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....</b>	<b>49</b>
3.1. Popieriaus irimo priklausomybės nuo rašalo sudėties ir sendinimo sąlygų tyrimas.....	49
3.1.1. Rašalo sudėties ir sendinimo sąlygų įtakos celiuliozės polimerizacijos laipsnio kitimui tyrimas.....	49
3.1.2. Rašalo įtakos sistemos <i>popierius-rašalas</i> pH kitimui tyrimas.....	52
3.1.3. Rašalo įtakos popieriaus destrukcijai tyrimas ir apibūdinimas infraraudonojo spektro molekulinės absorbcinės spektrinės analizės metodu.....	55
3.2. Nevandeninių sistemų su tradicinėmis šarminimo medžiagomis ir APTES stabilizuojančio poveikio popieriui tyrimas.....	68
3.2.1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir $\text{Mg}(\text{OH})_2$ savybių modifikavimas ir tyrimas. Nevandeninių šarminimo sistemų tirpiklio parinkimas.....	68
3.2.2. Popieriaus šarminimo efektyvumo tyrimas.....	73
3.2.2.1. Popieriaus pH verčių matavimas.....	74
3.2.2.2. Šarminės medžiagos kiekio nustatymas popieriuje.....	76
3.2.2.3. Šarmino popieriaus stabilumo tyrimas IR spektrinės analizės metodu.....	77

3.2.3.	Popieriaus paviršiaus tyrimas skleidžiamuoju elektroniniu mikroskopu.....	82
3.3.	Naujos stabilizavimo sistemos APTES/KI poveikio popieriui su metalo-galo rūgšties rašalu tyrimas ir skirtingų sendinimo sąlygų įtakos irimo procesams palyginimas.....	87
3.3.1.	Sistemos APTES/KI įtakos popieriaus su metalo-galo rūgšties rašalu stabilumui tyrimas.....	89
3.3.1.1.	pH verčių ir šarminės medžiagos kiekio nustatymas. Popieriaus paviršiaus tyrimas.....	90
3.3.1.2.	Celiuliozės polimerizacijos laipsnio kitimo tyrimas.....	100
3.3.1.3.	Šarminimo APTES/KI sistema efektyvumo tyrimas IR spektrinės analizės metodu.....	102
3.3.2.	APTES/KI sistemos įtakos modelinių rankraščių stabilumui tyrimas.....	106
3.4.	Sendintų modelinių rankraščių ir istorinio rankraščio konservavimas APTES/KI stabilizavimo sistema.....	110
	<b>IŠVADOS</b> .....	114
	<b>AUTORĖS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS</b> .....	116
	<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS</b> .....	117

## TERMINŲ PAAIŠKINIMAI

**Konservavimas** – veiklos metodai, taikomi siekiant išvengti dokumento irimo, jį sulėtinti arba sustabdyti.

**Restauravimas** – veiksmai, kuriais siekiama sugrąžinti pirminę dėl irimo ar pažeidimo nukentėjusio dokumento būklę.

**Duomenų laikmena** – fizinė terpė, į kurią duomenys gali būti įrašomi ir iš jos gaunami.

**Tinkamumo trukmė** – laikotarpis, per kurį įvyksta toks irimas, dėl kurio medžiaga pasidaro netinkama naudoti.

**Sendinimas** – irimą greitanančių aplinkos sąlygų sudarymas, siekiant apytikriai įvertinti medžiagos senėjimo padarinius.

**Ilgalaikiškumas** – medžiagos savybė, esant normalioms laikymo ir naudojimo sąlygoms, ilgą laiką (bent keletą šimtmečių) išlikti chemiškai nepakitusiai, be pastebimo irimo.

**Metalo galo rūgšties rašalas** – rašomoji medžiaga, kurios dažantis komponentas yra metalo ir organinės medžiagos (galo rūgšties) kompleksinis junginys

**Rašomasis pagrindas** – duomenų laikmenos komponentas, kintantis užrašant informaciją.

**Rašomoji medžiaga** – medžiaga, kuria duomenų laikmenoje užrašoma informacija.

**Šarminė atsarga** – į popierių įterptas cheminis junginys dėl natūralaus senėjimo ar atmosferos užterštumo atsirandančioms rūgštims neutralizuoti.

**Popieriaus klijinimas** – procesas, kurio metu į popieriaus žaliavą pridedama specialių medžiagų arba jomis apdorojamas popieriaus paviršius.

**Klijinimo medžiaga** – medžiaga, kurios dedama į popieriaus masę arba kuria dengiamas popieriaus paviršius, siekiant sutvirtinti popierių ir sumažinti jo sugeriamumą

**Apsauginis lakštas** – popieriaus lakštas, dedamas siekiant išvengti vieno puslapio teksto atspaudimo kitame arba tam, kad cheminės medžiagos nepatektų iš vieno lapo į kitą.

**Rūgščių sklidimas** – rūgščių perėjimas iš rūgštinės medžiagos į su ja besiliečiančią mažesnio rūgštingumo medžiagą.

Šie terminai ir jų paaiškinimai paimti iš: *Lietuvos standartas LST ISO 5127. Informacija ir dokumentavimas. Aiškinamasis žodynas (tapatus ISO 5127:2001). Lietuvos standartizacijos departamentas, 2008.*

## ĮVADAS

Viena plačiausiai naudojamų medžiagų informacijai užrašyti ir išsaugoti yra popierius. Didžiąją bibliotekose ir archyvuose saugomo rašytinio paveldo dalį sudaro įvairiais laikotarpiais spausdinti ar rašyti popieriniai dokumentai. Ypač daug vertingų istorinių rankraščių yra rašyti metalo-galo rūgšties (dažniausiai geležies-galo) rašalu – daugelį šimtmečių Europoje buvusią labai populiarią rašymo medžiagą. Tokiu rašalu rašyti žymių žmonių laišakai, žinomi muzikos kūriniai, oficialūs dokumentai, pildytos teismų knygos, nekilnojamojo turto bylos, braižyti brėžiniai, žemėlapiai, kurti garsių dailininkų piešiniai.

Bibliotekų ir archyvų pareiga – sudaryti sąlygas ne tik išsaugoti rašytinį kultūros paveldą, bet ir suteikti prieigą prie popieriuje užrašytos informacijos. Popierius – visiems pažįstama ir įprasta laikmena, tačiau nedažnai susimąstoma, kokia tai sudėtinga ir nuolat besikeičianti medžiaga ir kokia svarbi rašytinių dokumentų išsaugojimo aspektu yra jo ilgalaiškumo problema. Kadangi įvairių dokumentų popierius labai skirtingas, jo išsaugojimo problemos yra labai įvairios. Norint kvalifikuotai saugoti, konservuoti ir restauruoti vertingus popierinius dokumentus, reikalingos ne tik bendros žinios apie popieriaus irimą ir jo stabilizavimą, bet ir apie rašomosios medžiagos poveikį popierinei laikmeni, apie dokumentų tyrimo metodus ir jų rezultatų interpretavimą, tyrimų metodologiją, naujų konservavimo metodų tikrinimo būdus. Rankraštinio paveldo – ypač metalo-galo rūgšties rašalu rašytų dokumentų – išsaugojimas yra tikras išbandymas rinkinių saugotojams, restauravimo srityje dirbantiems mokslininkams ir praktiniu restauravimu užsiimantiems specialistams. Išsiaiškinti tokių dokumentų irimo pobūdį ir priežastis trukdo daugybė faktorių: dažnai nežinomas rašalo amžius, jo sudėtis ir gaminimo būdas, neardančiais tyrimo metodais apribota analizė, neaiškios daugelį metų buvusios saugojimo sąlygos, galimos ankstesnio konservavimo procedūros.

Restauruojant ir konservuojant istorinius rankraščius taip pat susiduriama su daugybe problemų, kurios prasideda ne visada paprastu metalo-galo rūgšties rašalo atpažinimu tarp daugybės kitų rūšių rudo rašalo ir tęsiasi identifikuojant rašalo komponentus, nustatant jų poveikį popierinei laikmeni, renkantis konkrečiam dokumentui tinkamą konservavimo metodą ar prognozuojant jo efektyvumo trukmę. Galiausiai sunkiai sprendžiama problema yra didžiuliai irstančių dokumentų kiekiai, dėl ko ištisų rinkinių būklės įvertinimas, skubaus konservavimo reikalaujančių dokumentų atranka ir konservavimo metodų pasirinkimas dar labiau pasunkėja.

Siekdami, kad sunykę ar pažeisti dokumentai būtų prieinami vartotojams, restauratoriai turi numatyti ir įvertinti ne tik pasirenkamų restauravimo procedūrų naudą, bet ir riziką, galimus dokumentų autentiškumo ar užrašytosios informacijos pokyčius. Bet kokia rizika vertinama siejant ją su konkretaus dokumento savybėmis, būkle, būsimo naudojimo pobūdžiu ir dažnumu. Todėl svarbu kurti naujus konservavimo metodus, tirti jų efektyvumą bei patikimumą, o restauravimo praktikoje pravartu įsisavinti kuo daugiau ir įvairesnių metodų, kad, atsižvelgiant į restauruojamo dokumento savitumą ir institucijos galimybes, kiekvienu atveju būtų pritaikytas tinkamiausias.

**Šio darbo tikslas** – ištirti popieriaus su rašalu destrukcijos priklausomybę nuo rašalo sudėties ir popieriaus pluošto, įvertinti sistemos popierius-rašalas stabilizavimo šarminėmis medžiagomis ir antioksidantu efektyvumą bei priklausomybę nuo konservavimui panaudotų medžiagų ir konservavimo būdo.

### **Ginamieji disertacijos teiginiai**

1. Rašalas spartina dirbtinio sendinimo metu vykstančią medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriaus destrukciją. Sparčiausiai irsta popierius su rašalu, kurio sudėtyje yra pereinamųjų metalų jonų.

2. Popieriaus irimo intensyvumas priklauso nuo popierių sudarančių plaušų prigimties ir jų apdorojimo ruošiant masę popieriaus gaminimui, o taip pat ir nuo sendinimo sąlygų bei nuo bandinio aplinkos.

3. Šarminant popierių  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ir  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nanodalelių dispersijomis, magnio hidroksido dispersija popierius pašarminamas labiau, tačiau kalcio hidroksido dispersija šarmintame popieriuje lieka daugiau šarminės medžiagos.

4. Popieriaus šarminimas 3-aminopropiltrioksilano (APTES) tirpalu 2-propanolyje tenkina pagrindinius popieriaus šarminimo procedūroms keliamus reikalavimus: po apdorojimo pasiekama tinkama popieriaus pH vertė ir sudaroma pakankama šarminė atsarga.

5. APTES tirpalas 2-propanolyje su antioksidantu (sistema APTES/KI) padidina popieriaus su rašalu stabilumą: popieriaus irimas sulėtėja ne tik dėl įmirkymo APTES/KI tirpalu, bet ir dėl pasyvaus konservavimo.

6. Stabilizavimo sistema APTES/KI gali būti toliau tiriama pritaikant istorinių rankraščių konservavimui.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Popierius: sudėtis, struktūra, savybės, irimas

Toks popierius, kokį mes žinome dabar, buvo išrastas Kinijoje I-mame mūsų eros amžiuje (apie 100-tuosius metus), nors pirmieji bandymai iš augalinių plaušų pagaminti popierių prasidėjo žymiai anksčiau ir tęsėsi ilgą laiką, kol procesas buvo pakankamai ištobulintas ir pripažintas. Popieriaus gaminimo technologijos žinios ilgą laiką buvo slepiamos, todėl prireikė daugiau kaip tūkstantmečio, kol gaminti popierių pradėta Europoje. Pirmasis europietiškas popierius 1151 metais buvo pagamintas Ispanijoje. Italijoje pirmasis popieriaus fabrikas įsteigtas 1276 metais, vėliau Vokietijoje (1390 m.), apie 1494 metus – Anglijoje. Europoje iki XIX amžiaus vidurio popierius buvo gaminamas iš skudurų, todėl pagrindinės tokį popierių sudarančios medžiagos yra vienmečių augalų – linų, kanapių, medvilnės – plaušai. XIX amžiuje labai padidėjus popieriaus paklausai ir jo gamybai ėmus ieškoti pigesnės bei lengviau gaunamos žaliavos, buvo išbandyta daugybė medžiagų, kol po 1840–1846 metais Vokietijoje atliktų sėkmingų bandymų pagrindine žaliava popieriaus gamybai tapo mediena [1].

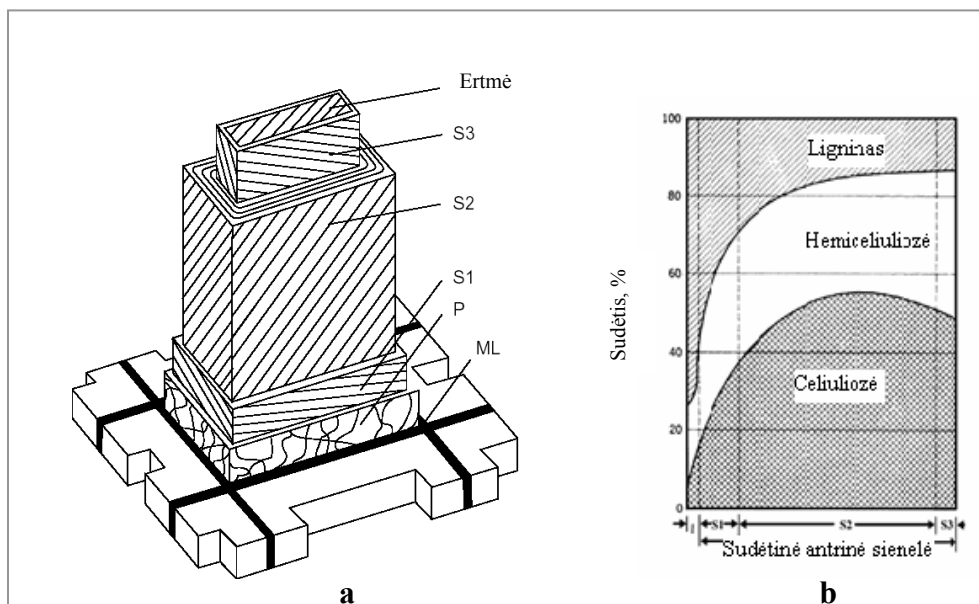
Popierius yra plonalakštė daugiasluoksnė medžiaga, sudaryta iš susipynusių augalinių plaušų. Pagrindinės ir svarbiausios popieriaus savybės priklauso nuo jam pagaminti naudotų augalinių plaušų ir nuo gamybos procesų, kurių metu formuojama popieriaus lakšto struktūra. Popieriaus lakštai gaminami iš 0,5–1,0 % vandeninės augalinių plaušų suspensijos. Gaminant popierių rankiniu būdu, popieriaus lakštai yra semiami specialiomis formomis su tinkliniu dugnu, o popieriaus gaminimo mašinoje tokia suspensija yra išpilama ant judančio sieto. Vandeniui nutekėjus, iš susipynusių augalinių plaušų susidaro popieriaus lakštas. Ant sėmimo formos sieto plaušai sugula netvarkingai, įvairiomis kryptimis, o ant popieriaus gaminimo mašinos tinklo – orientuojami tinklo judėjimo kryptimi. Todėl rankiniu būdu pagamintas popierius plokštumoje yra beveik izotropinis, o mašininės gamybos popieriui būdinga anizotropija – fizinių savybių nevienodumas skirtingomis kryptimis.

Kiekvienam plaušui yra būdinga tam tikra lamelinė mikrostruktūra, todėl struktūros požiūriu popierius yra vienas iš sudėtingiausių techninių pluoštų [2]. Popieriaus lakšto savybės priklauso nuo tarpplaušinių ryšių, kurių pobūdį nulemia augalinių plaušų substruktūra.

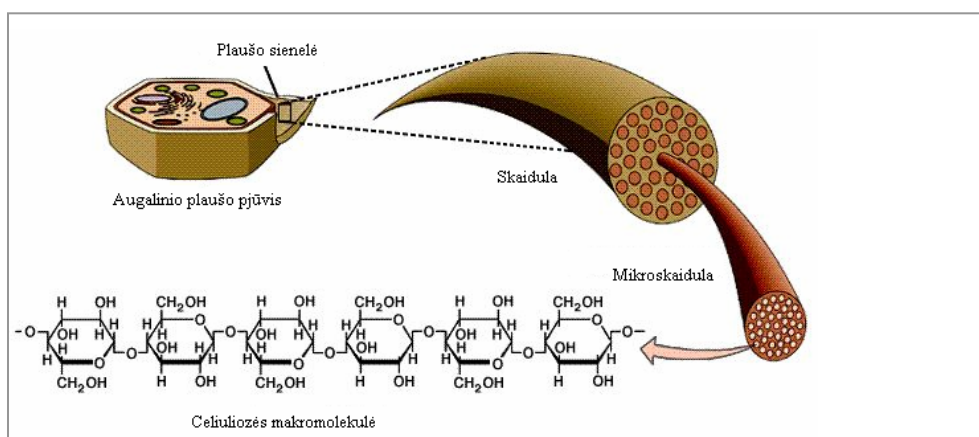
Kiekvieno plaušo sienelės yra sudarytos iš keleto sluoksnių. Plaušams būdinga viena nuo kitos besiskirianti išorinė (pirminė) ir vidinė (antrinė) struktūra (1 pav.). Antriniais



sluoksniai  $S_1$ ,  $S_2$  ir  $S_3$  yra sudaryti iš siūlų pavidalo skaidulų, kurios išsidėsčiusios tam tikru kiekvienam augalui būdingu kampu plaušo išilginės ašies atžvilgiu.  $S_2$  sluoksnis yra storiausias ir jame kaupiasi apie 80 % visos plaušo celiuliozės (celiuliozė sudaro apie 50 % sauso plaušo svorio). Šis sluoksnis yra veikiamas ruošiant plaušieną ir malant plaušus popieriaus gaminimui. Malimo metu pirminis sluoksnis P pašalinamas, o plaušo paviršiuje atsidūręs antrinis sluoksnis yra išpašomas (fibriliuojamas). Antrinio sluoksnio skaidulos savo ruožtu yra sudarytos iš mikroskaidulų, o pastarosios – iš celiuliozės makromolekulių (2 pav.). Medienos plaušų sienelės yra sudarytos iš celiuliozės ir hemiceliuliozių, o tarpląstelinės sritys – beveik vien iš lignino. Žolinių vienmečių augalų plaušuose lignino yra tik keletas procentų, o medvilnės pluoštas sudarytas iš grynos celiuliozės. Iš augalų plaušienos pagaminto popieriaus cheminė sudėtis priklauso nuo to, iš kokių augalų pluošto jis pagamintas ir kaip plaušiena buvo gryninama.

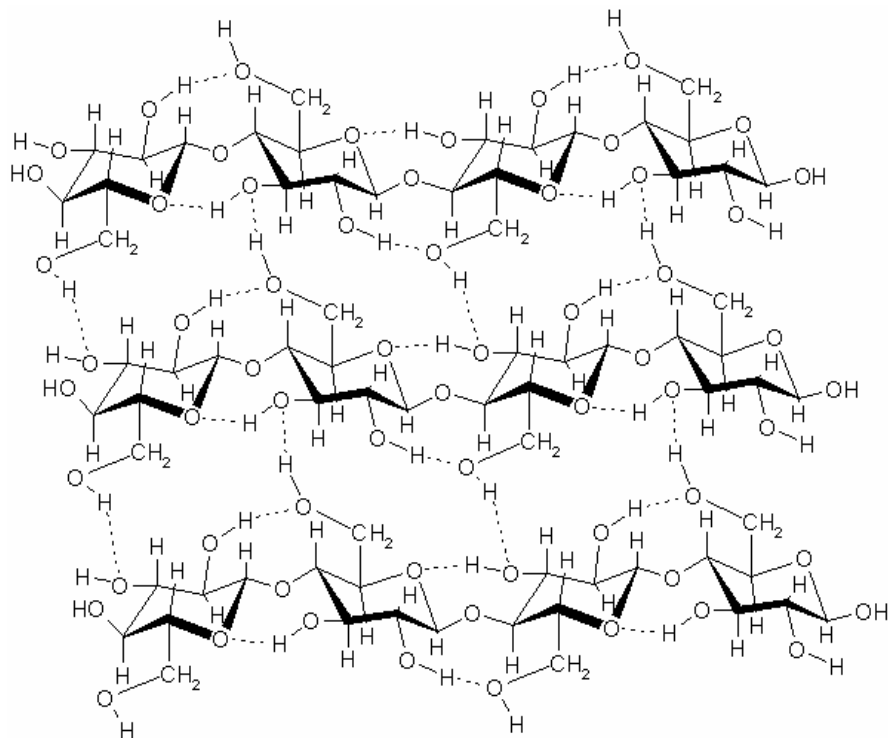


1 pav. Medienos plaušo struktūra (a) ir cheminė sudėtis (b) [3]



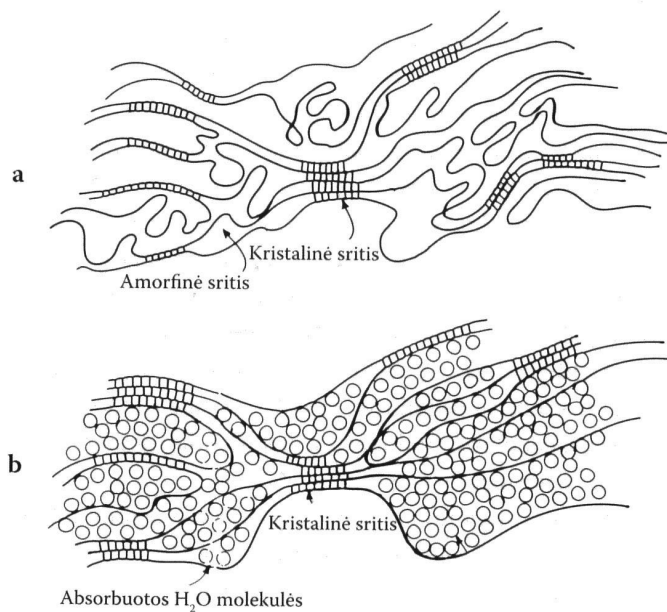
2 pav. Skaidulų, mikroskaidulų ir celiuliozės molekulių išsidėstymas augalinių plaušų sienelėse [4]

Pagrindinė popierių (ypač senųjų rankraščių) sudaranti medžiaga yra celiuliozė – gamtinis polimeras, kurio makromolekulės sudarytos iš D-gliukozės likučių, susijungusių  $\beta$ -1,4-glikozidinėmis jungtimis. Gmtinės celiuliozės polimerizacijos laipsnis gali siekti iki 10 000, tačiau gaminant popierių, jis labai sumažėja. Celiuliozės pluoštas sudarytas iš linijinės struktūros makromolekulių, kurios yra orientuotos ir viena su kita susijungusios vandenilniais ryšiais, susidaranciais tiek tarp tos pačios makromolekulės, tiek ir tarp skirtingų makromolekulių hidroksigrupių (3 pav.).



**3 pav.** Celiuliozei būdingos intra- ir intermolekulinės vandenilinės jungtys [5]

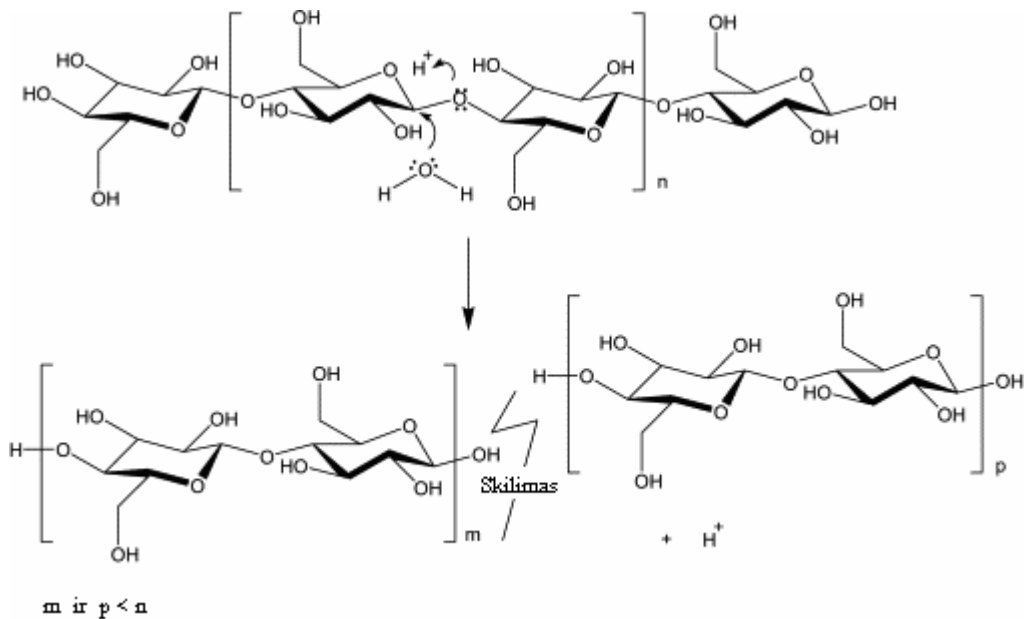
Dėl augalinius plaušus sudarančios celiuliozės molekulių daugiau ar mažiau tvarkingo išsidėstymo celiuliozės struktūroje yra kristalinių ir amorfinių sričių [6-8], o nuo celiuliozės kristališkumo laipsnio priklauso popieriaus absorbcinės savybės (4 pav.). Gamtinės celiuliozės plaušų savybės kinta ruošiant žaliavą popieriaus gamybai arba apdorojant jau pagamintą popierių.



**4 pav.** Celiuliozės makromolekulių išsidėstymas, susidarant kristalinėms ir amorfinėms sritims(a). Brinkstant celiuliozei, vandens molekulės lengvai prasiskverbia į amorfines sritis, tačiau gali nepasiekti kristalinių sričių (b) [9]

Tinkamose sąlygose saugoma celiuliozė yra viena patvariausių ir stabiliausių organinių medžiagų. Tačiau bibliotekų ir archyvų dokumentai dažnai yra sudaryti ne vien iš grynos celiuliozės, o be to, yra veikiami daugybės agresyvių faktorių, dėl kurių vyksta spartesnis ar lėtesnis laikmenos irimas. Popieriaus senėjimo ir irimo procesus labiausiai nulemia celiuliozės funkcinių grupių pokyčiai bei jos makromolekulių destrukcija. Irimo reakcijos pirmiausiai pradeda vykti lengviau prieinamose amorfinėse srityse.

Popieriaus irimas – tai celiuliozės cheminiai pokyčiai, vykstant hidrolizės, oksidacijos reakcijoms bei atsirandant skersiniams ryšiams, jungiantiems celiuliozės molekulių grandines. Hidrolizės reakcijos metu nutrūksta celiuliozės makromolekulių glikozidiniai ryšiai, todėl trumpėja celiuliozės makromolekulės, silpnėja popieriaus mechaninis atsparumas. Dėl skersinių ryšių susidarymo mažėja jo elastingumas. Hidrolizės reakcijas katalizuoja popieriuje esančios rūgštys (5 pav.), todėl popieriaus rūgštingumas yra ypač svarbus popieriaus stabilumo rodiklis.



**5 pav.** Celiuliozės rūgštinės hidrolizės schema [8]

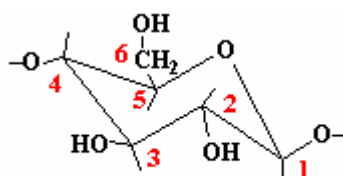
Irimo procesui didelę įtaką daro aplinkos temperatūra ir drėgnis bei saugyklų ore esantys teršalai. Tam tikromis sąlygomis didesnės ar mažesnės reikšmės gali turėti fotocheminės reakcijos ir terminis celiuliozės irimas, kai cheminiai ryšiai nutrūksta dėl nuo temperatūros priklausančio celiuliozės molekulių bei jas sudarančių atomų judėjimo. Tačiau turint omenyje bibliotekinių dokumentų saugojimo specifiką, be hidrolizės kitas svarbus natūralaus senėjimo procesas yra celiuliozės oksidacija aplinkos oro deguonimi. Tai, kad oksidacijos procesas yra svarbus popieriaus irimo veiksnys, įrodo faktai, gauti tiriant bei lyginant popieriaus irimo procesus ore ir inertinėje atmosferoje [10].

Pagrindinio popierinių dokumentų komponento – celiuliozės – oksidacijos tyrimas yra labai sudėtingas, nes reakcijų greitis ir pobūdis priklauso ne tik nuo popierių sudarančios celiuliozės hidroksigrupių. Priklausomai nuo celiuliozės rūšies, jos gamybos būdo, amžiaus, celiuliozei būdingas didesnis ar mažesnis kiekis kitų funkcinių grupių. Medienos celiuliozės gryninimo ir lignino šalinimo procesų metu oksiduojantis hidroksigrupėms, celiuliozės molekulėse gali susidaryti didesni ar mažesni kiekiai karbonil-, aldehido, karboksigrupių. Tyrimais įrodyta, kad balintos cheminės medienos masės celiuliozėje yra daugiau karbonilgrupių negu medvilnės celiuliozėje ir kad popieriaus irimo greitis didėja, didėjant karbonilgrupių kiekiui celiuliozės molekulėse [11]. Todėl kuriant popieriaus stabilizavimo metodus, svarbu suprasti, kad redukavus karbonilgrupes, galima smarkiai sumažinti popieriaus irimo greitį.

Be to, medienos celiuliozė, net ir pašalinus iš jos ligniną, gali turėti neceliuliozinių komponentų – hemiceliuliozių, lignino likučių. Tyrimus dar labiau gali komplikuoti popieriuje dažnai aptinkami priedai – užpildai, klijinimo medžiagos, dangų komponentai.

Pradinėje celiuliozės oksidacijos stadijoje vyksta dalinis hidroksigrupių oksidavimas. Vėliau vyksta celiuliozės makromolekulių destrukcija, susidarant mažos molekulinės masės junginiams, o visiškai oksiduota celiuliozė skyla į  $\text{CO}_2$  ir  $\text{H}_2\text{O}$ .

Dalinai oksiduojant celiuliozę, gali susidaryti skirtingos funkcinės grupės skirtingose oksiduotų makromolekulių elementarių grandžių vietose. Tai priklauso nuo oksidatoriaus prigimties ir nuo sąlygų, kuriomis vyksta oksidacijos procesas (pvz., terpės pH, švitinimo, temperatūros ir kt.). Gali būti oksiduotos prie skirtingų anglies atomų esančios hidroksigrupės:

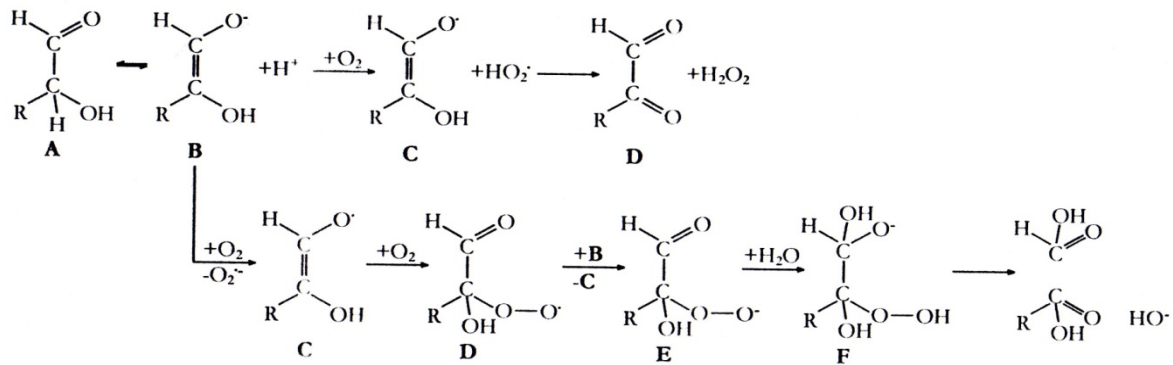


pirminės hidroksigrupės gali būti oksiduotos iki aldehido, karbonil-, karboksilo funkcinė grupių; antrinės hidroksigrupės (prie  $\text{C}_2$  arba prie  $\text{C}_3$ , arba ir prie  $\text{C}_2$ , ir prie  $\text{C}_3$ ) – iki ketono grupių. Kartu oksiduojantis dviems HO- grupėms iki aldehido grupių, skyla piranozės žiedas. Toliau veikiant oksidatoriams, aldehido grupės oksiduojamos iki karboksigrupių. Veikiant įvairiems oksidatoriams, daugeliu atvejų celiuliozės elementariose grandyse gali susidaryti aldehido, ketono ir karboksigrupių prie skirtingų anglies atomų. Karbonil- ir karboksigrupių santykis celiuliozės oksidacijos produktuose priklauso nuo oksidatoriaus prigimties ir proceso sąlygų, tarp kurių svarbus yra terpės pH.

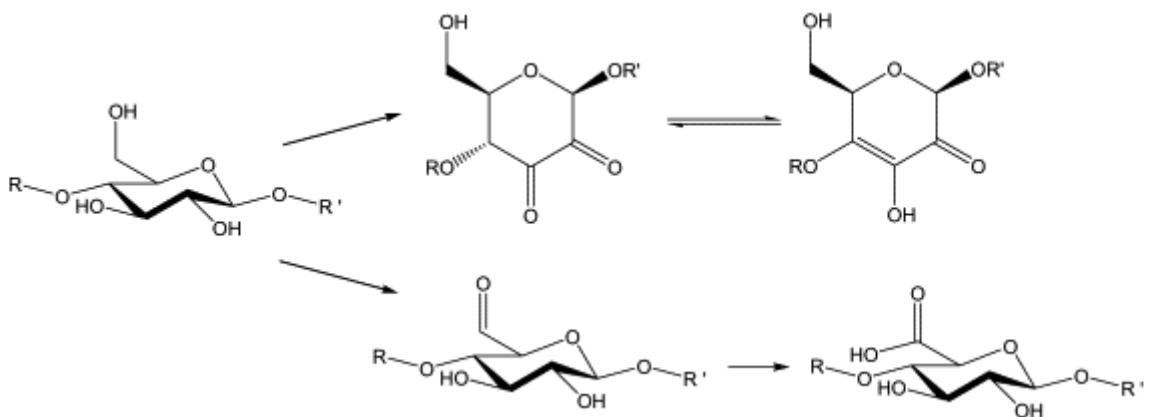
Oksiduojant celiuliozę skirtingais oksidatoriais ir skirtingose sąlygose, galima gauti skirtingus reakcijos produktus, besiskiriančius funkcinėmis grupėmis. Gauti reakcijų produktai gali būti sąlyginai suskirstyti į dvi grupes. Pirmoji – redukcinių savybių turintys reakcijų produktai, t.y. junginiai su dideliu kiekiu aldehido grupių. Antroji – rūgštinių savybių turintys reakcijų produktai su dideliu kiekiu karboksigrupių.

Pirmojo tipo produktai (su aldehido grupėmis) beveik visada gaunami oksiduojant celiuliozę rūgščioje arba neutralioje terpėje. Oksiduojant šarminėje aplinkoje, aldehido grupės palaipsniui virsta karboksigrupėmis (6, 7 pav.), ir gautuose oksidacijos produktuose vyrauja karboksigrupės. Naudojant tuos pačius oksidatorius, priklausomai nuo terpės pH, gauti

produktai turi skirtingus kiekius karbonil- ir karboksigrupių. Terpės pH turi įtakos ne tik funkcinių grupių kiekybiniam santykiui, bet ir reakcijos greičiui.



6 pav. Du galimi celiuliozės galinių grupių oksidacijos mechanizmai šarminėje aplinkoje [12]



7 pav. Galima celiuliozės oksidacijos schema [12]

Kai celiuliozės makromolekulėje atsiranda karbonilo grupių, sumažėja glikozidinio ryšio stiprumas, todėl labai sumažėja celiuliozės atsparumas šarmų poveikiui.

Natūralaus senėjimo procese minėtos reakcijos vyksta tuo pat metu. Šių reakcijų greičiai skiriasi, tačiau visuotinai priimta, kad visas irimo procesas, kitoms sąlygoms esant pastovioms, priklauso nuo temperatūros. Todėl, norint nustatyti, koku greičiu irimo procesas vyktų normaliomis sąlygomis, dirbtinai sendinama aukštesnėje temperatūroje, nustatomi popieriaus savybių pokyčiai ir pagal gautus duomenis prognozuojamas irimo pobūdis bei jo greitis.

## 1.2. Dirbtinis popieriaus sendinimas

Atliekant konservavimui naudojamų medžiagų tyrimus ar vertinant konservacinio apdorojimo įtaką popieriui, dažnai naudojami metodai, kurių tikslas – paspartinti popieriaus ar kitų medžiagų irimą, norint išsiaiškinti medžiagų ilgalaikiškumą, konservavimo procedūrų efektyvumą ar medžiagų irimo procesų mechanizmus.

Kambario temperatūroje celiuliozės popieriaus irimas yra lėtas procesas, kurio padarinius galima pastebėti tik po keleto dešimtmečių ar net šimtmečių. Prognozuojant popierinių dokumentų senėjimo padarinius, tiriamasis popierius yra dirbtinai sendinamas. Dirbtinio pagreitinto sendinimo metu medžiaga klimatinėje kameroje laikoma ekstremaliose sąlygose, stengiantis pagreitinti natūralaus senėjimo procesus. Dažniausiai tam tikrą laiką yra palaikoma aukštesnė temperatūra, tam tikras aplinkos santykinis drėgnis, o po to matuojami medžiagoje atsiradę pakitimai. Iš gautų duomenų daromos išvados, koku greičiu irsi tiriamoji medžiaga normaliomis (natūraliomis) sąlygomis. Dirbtinio sendinimo testai dažnai naudojami popieriaus irimo greičiui (o tai adekvatu jo ilgalaikiškumui) nustatyti, o taip pat ir norint numatyti restauracinio apdorojimo įtaką bei padarinius. Dirbtinio sendinimo testai iki šiol taikomi kaip svarbus tyrimų etapas. Tačiau dėl tokių testų vertės ir dėl dirbtinio sendinimo atitikimo natūraliam iki šiol yra likę daug neišaiškintų klausimų, kurie aptariami specialiojoje literatūroje [14–17]. Labai svarbus klausimas yra susijęs su tuo, kad standartiniai dirbtinio sendinimo testai yra sukurti ir pritaikyti naujam popieriui, todėl pagrįstai kyla klausimų, ar jie yra tinkami senam, jau natūralų senėjimą patyrusiam popieriui, ar pastarojo kitimas (irimas) vyks pagal tokius pat dėsnius. Be to, ir natūralaus senėjimo procesai gali būti skirtingi, priklausomai nuo to, kokiomis sąlygomis istoriniai dokumentai buvo saugomi, todėl nėra aišku, ar tiriant istorinius dokumentus galima lyginti dirbtinio sendinimo metu atsiradusius pokyčius, nors sendinamų dokumentų popieriaus pradinė būklė priklausė nuo buvusių saugojimo sąlygų ir nebuvo vienoda.

Kitas aktualus klausimas – kiek popieriaus irimo greitis dirbtinai sendinant atitinka jo irimą natūralaus senėjimo sąlygomis ir koku tikslumu iš dirbtinio sendinimo metu įvykusių pokyčių galima prognozuoti tikrąjį popieriaus irimo greitį jam natūraliai senstant. Be to, esminis klausimas kyla ir dėl medžiagoje vykstančių procesų: kiek dirbtinio sendinimo metu vykstančios reakcijos yra ekvivalentiškos toms, kurios vyksta dokumentams natūraliai senėjant bibliotekų, archyvų, muziejų saugyklose.

Vieningų išvadų nebuvimas sudaro problemų tiek praktiniame restauravime, tiek ir apibendrinant bei lyginant tyrimų rezultatus. Popieriaus irimo greitį svarbu žinoti ne tik planuojant konservavimo kaštus, nustatant konservavimo ir restauravimo prioritetus ar prognozuojant konservacinio apdorojimo efektyvumą, bet ir kuriant naujus dokumentus.

Celiuliozės ir popieriaus senėjimo tyrimui yra daug standartizuotų skirtingų dirbtinio sendinimo testų. Daug kur atliekamas vadinamasis „sausas“ popieriaus sendinimas pagal ISO standartus, kai bandiniai laikomi 100–150 °C temperatūroje [18, 19], arba pagal standartą ISO 5630-3, kuris aprašo sendinimą ventiliuojamoje krosnyje, esant 80 °C temperatūrai ir 65 % santykiniam oro drėgniui. Tokio sendinimo metu atmosfera krosnyje nuolat atsinaujina, o išsiskyrę lakūs junginiai yra pašalinami [20]. Taikomas ir tam tikro ilgio šviesos bangų poveikis senėjimo reakcijoms spartinti [21, 22, 23], tiriamas atmosferos teršalų poveikis [24].

Pastaruoju metu atliekami dirbtinio sendinimo eksperimentai, sendinant bandinius užlydytuose induose. Taip tiriamas popieriaus irimas, kai senėjimo metu išsiskyrę lakūs junginiai nepasišalina iš popieriaus [25, 26]. Yra publikuotų darbų įrodančių skirtumus sendinant atskirus popieriaus lapus ir popieriaus lapų šūsnis [27, 28]. Klimato parametrų svyravimai labai pagreitina destrukcijos procesus, todėl pastaruoju metu tiriama besikeičiančių sąlygų (oro temperatūros ir drėgnio) įtaka popieriaus irimui, todėl atsirado straipsnių, pateikiančių sendinimo tokiomis sąlygomis rezultatų [29].

Didžioji dauguma standartizuotų tarptautinių bei nacionalinių dirbtinio sendinimo metodų yra skirta popieriaus ir celiuliozės pramonei. Taikant tokius standartus vertinamas naujas popierius, o tyrimams reikia didelio kiekio mėginių. Todėl, nepaisant standartų prieinamumo, atskiri tyrimų institutai ar tyrėjų grupės kuria savo metodus, kurie popieriaus restauravimo tyrimams ar restauravimo praktikoje taikomi netgi dažniau negu standartizuotieji metodai.

### **1.3. Metalogalo rūgšties rašalu rašytų rankraščių irimas**

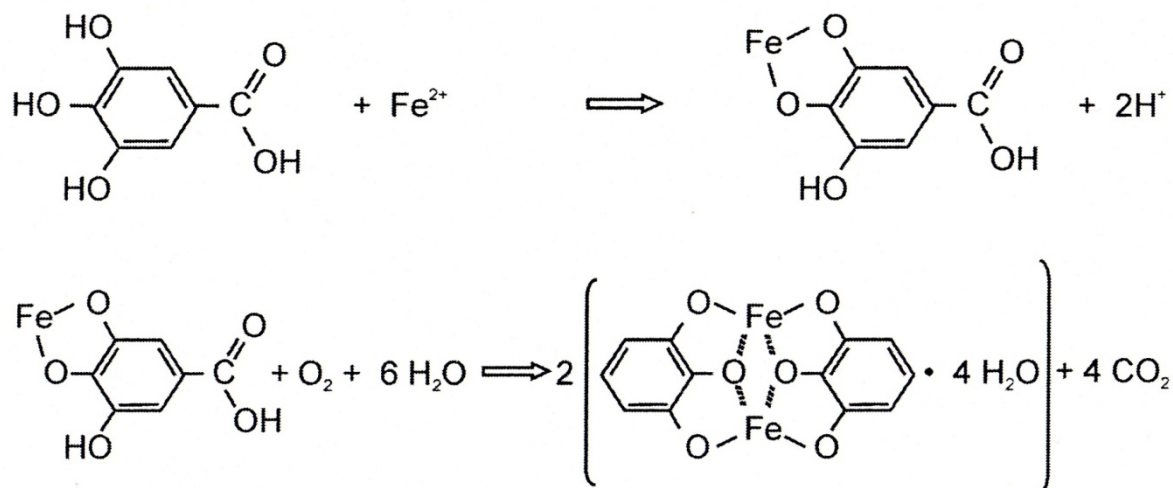
Metalogalo rūgšties rašalas – tai rašomoji medžiaga, kurios dažantis komponentas yra metalo ir organinės medžiagos kompleksinis junginys. Toks rašalas buvo naudojamas nuo antikos laikų, labai išpopuliarėjo Viduramžiais ir buvo naudotas net ir išradus sintetinius dažus – iki pat XXa. Todėl viso pasaulio kultūros paveldo institucijose – bibliotekose, archyvuose, muziejuose – saugoma daugybė šios rūšies rašalu rašytų vertingų dokumentų:



rankraštinių knygų, garsių dailininkų piešinių, žymių politikų, mokslininkų, kompozitorių rašytų rankraščių [30–33].

Gerai žinoma, kad metalo-galo rūgštis, dažniausiai geležies-galo, rašalas buvo gaminamas pagal daugybę skirtingų receptūrų, tačiau jo pagrindiniai komponentai buvo geležies (II) sulfatas ir gėlių ekstraktas (gėlai arba cecidijos – parazitų sukelti augalų lapų ar pumpurų pakitimai [34]). Tinkamo tirštumo rašymo skysčiui gauti dažniausiai buvo dedama gumiarabiko, specialioms savybėms suteikti – cukraus, vyno, šlapalo, acto. [31, 35 – 37].

Sumaišius rašalo komponentus, susidaro neryškios spalvos tirpus geležies (II) kompleksinis junginys, kuriam oksiduojantis gaunamas tamsus melsvai juodos spalvos netirpus geležies (III) kompleksinis junginys (8 pav.).



**8 pav.** Fe (III)- galo rūgštis kompleksinio junginio susidarymo reakcija [33]

Kadangi daugumoje senųjų rašalo receptūrų nurodomas perteklinis geležies sulfato kiekis, pagaminus rašymo medžiagą tirpale likdavo laisvų geležies (II) jonų – nesureagavusio geležies sulfato, iš kurio kaip šalutinis rašalo susidarymo reakcijų produktas išsiskirdavo sieros rūgštis.

Vadinasi, metalo-galo rūgštis rašalu rašytas dokumentas yra sudėtinga sistema, sudaryta iš daugiakomponentės medžiagos – popieriaus – įmirkytos iš įvairių skirtingų junginių sudaryta rašymo medžiaga.

Taip pat žinoma, kad metalo-galo rūgštis rašalas specifiskai veikia rankraščių laikmeną – popierių ar pergamentą, sukeldamas irimą, vadinamą rašalo korozija arba rašalo ėduonimi. Atskirų cheminių procesų, vykstančių tarp rašalo komponentų ir rašomąjį pagrindą

sudarančių medžiagų, pobūdis ir jų visuma priklauso nuo daugybės faktorių, todėl senųjų rankraščių tyrinėtojai susiduria su daugybe skirtingų irimo požymių. Skirtingi irimo požymiai gali būti aptinkami vienodo amžiaus ir vienodai saugotuose rankraščiuose ar net viename rankraščio lape: gali būti skirtingai pakitusi atskirų lakšto sričių rašalo spalva, aplink rašalo štrichus atsiradę ratilai, skirtingai pažeistas popierius. Konkretaus rankraščio būklę lemia rašalo ir popieriaus savybės, tačiau gana didelės reikšmės gali turėti ir kiti faktoriai. Pagrindiniai veiksniai, darantys įtaką metalo-galo rūgšties rašalu rašytų rankraščių irimo procesui, gali būti vidiniai ir išoriniai [39, 40].

Vidiniai veiksniai priklauso nuo rašomosios medžiagos (rašalo) savybių, laikmenos sudėties ir/ar struktūros, o taip pat ir nuo rašomojo pagrindo storio bei ant jo patekusio rašalo kiekio.

Svarbūs išoriniai veiksniai yra dokumento saugojimo ir naudojimo sąlygos: lemiamos reikšmės gali turėti aplinkos oro drėgnis bei temperatūra, dokumentą veikianti šviesa, jos intensyvumas, veikimo trukmė. Irimo reakcijas gali skatinti ir iš aplinkos oro absorbuoti dujiniai teršalai.

Metalogalo rūgšties rašalu rašytų rankraščių irimo problema pastebėta seniai ir imta spręsti jau daugiau kaip prieš šimtmetį. Pastaraisiais dešimtmečiais tyrimams skirtas ypatingas dėmesys, tačiau ir tyrimo objektų įvairovė yra neaprepiama. Skiriasi ne tik įvairių rankraščių rašomosios medžiagos ir rašomojo pagrindo sudėtis bei savybės, bet ir rankraščių amžius, ankstesnės saugojimo sąlygos, senėjimo ar ankstesnio konservavimo metu įvykę pokyčiai. Klausimo sprendimą sunkina problemos kompleksiskumas, vieningos tyrimų ir rezultatų vertinimo metodologijos nebuvimas bei ribotas pačių tyrimo objektų prieinamumas. Be to, istoriniai rankraščiai negali būti tiriami didelio kiekio mėginių reikalaujančiais ar ardančiais metodais, o laboratorijose tyrimams gaminant modelinį popierių susiduriama su seniesiems rankraščiams identiškų žaliavų ir gamybos metodo atitikimo problemomis. Tyrimai dažniausiai atliekami vertinant vieno ar keleto veiksnių įtaką popieriaus ir rašalo sąveikai. Nėra darbų, apibendrinančių visų (ar bent daugumos) faktorių įtaką, todėl popieriaus ir rašalo sąveikos mechanizmai nėra galutinai ištirti.

### **1.3.1. Rašalo komponentų įtakos popieriaus irimui tyrimai**

Pirmasis moksliniais rašalo tyrimo eksperimentus 1748 m. pradėjo anglų chemikas William Lewis [41, 42]. 1765 m. jis paskelbė traktatą, kuriame aiškino, kad, norint pagaminti stabilų ir ilgalaikį rašalą, jo komponentai turi būti sumaišyti tam tikromis proporcijomis ir kad

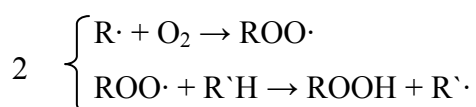
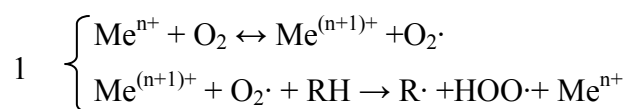
dėl geležies druskos pertekliaus rašalui senėjant jo spalva kinta nuo melsvai juodos iki rudos [33].

Dabar žinoma, kad viena pagrindinių rankraščių pažeidžiančio rašalo ėduonies priežasčių yra rūgščių katalizuojama celiuliozės hidrolizė, dėl kurios suyra popierių sudarančios celiuliozės makromolekulių glikozidiniai ryšiai. Nors žalingas rūgščių poveikis popieriui buvo žinomas jau XIXa., kai buvo pripažintas ardantis rūgštaus kanifolinio įklijinimo poveikis mašininės gamybos popieriui, tačiau iki šiol nėra mokslinių darbų, kuriuose būtų nustatytas, išsamiai išaiškintas ir apibendrintas rūgščių poveikis istoriniams metalo-galo rūgšties rašalu rašytiems rankraščiams.

Kitas svarbus rankraščių irimo (rašalo ėduonies) procesas – pereinamųjų metalų jonų (dažniausiai geležies ir vario) katalizuojama celiuliozės oksidacija, galinti vykti ir neutralioje terpėje [43-48]. Oksidacijos reakcijų mechanizmai taip pat nėra pilnai išaiškinti. Tiriant geležies-galo rašalu rašytus rankraščius bei spalvintus žemėlapius ar rankraščių miniatiūras, kur naudotas vario acetatas – vario žalias pigmentas – įrodyta, kad celiuliozės oksidaciją skatina geležies ir vario jonai, tačiau pastebėta, kad tiesioginės priklausomybės tarp popieriaus būklės ir metalų kiekio rašale nėra [49, 50]. Aptinkama geros būklės rankraščių su dideliu geležies kiekiu rašale ir smarkiai ėduonies pažeistų rašytinių dokumentų, kurių rašale geležies kiekis yra žymiai mažesnis.

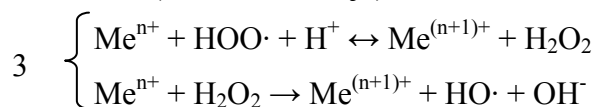
Pereinamųjų metalų aktyvumas popieriuje priklauso nuo daugelio parametru: kompleksų susidarymo su įvairiais ligandais galimybių, nuo terpės pH, metalų tipo, o taip pat ir nuo jų įvairovės, nes skirtingų metalų poveikis gali būti sinergetinis [51].

Yra žinoma, kad esant drėgmės, celiuliozės oksidacija vyksta kintant pereinamųjų metalų oksidacijos laipsniui ir susidarant laisviesiems radikalams. Popieriuje, kuriame normaliomis sąlygomis visada yra daugiau ar mažiau drėgmės, dėl vykstančių redokso reakcijų susidaro nestabilūs metalų jonų ir deguonies kompleksai, kurie savo ruožtu skatina laisvųjų radikalų susidarymą šioje organinėje medžiagoje (1, 2 lygtys):



(RH – celiuliozės molekulė; R'H – kita celiuliozės molekulė; R· ir R'· – organiniai radikalai).

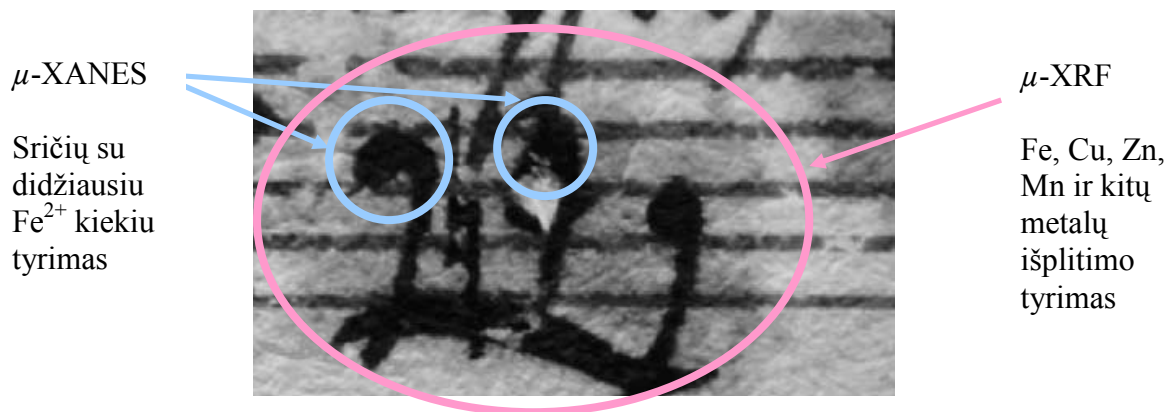
Dėl susidariusių radikalų gali prasidėti kitos reakcijos su organine medžiaga. Be to, reakcijos gali vykti ir tarp aukščiau užrašytų reakcijų produktų. Susidarius vandenilio peroksidui, jis reaguoja su pereinamųjų metalų jonais, skildamas į hidroksijonus ir hidroksiradikalus (Fentono reakcija):



Dėl nepaprastai didelio reakingumo hidroksiradikalai yra laikomi vienais stipriausių oksidatorių, galinčių greitai reaguoti su įvairiausiais organiniais ir neorganiniais junginiais [52, 53, 54]. Fentono reakcijoje dalyvaujančiais oksidatoriais gali būti ne tik vandenilio peroksidas, bet ir organiniai peroksidai. Reakcijų su pastaraisiais atveju susidaro RO· radikalai [55].

Vykstant celiuliozės oksidacijai pagal radikalinį mechanizmą, vienų reakcijų metu  $\text{Me}^{n+}$  veikia kaip tikrasis katalizatorius (reakcijos metu nesunaudojamas, 1 lygtis), o kitų reakcijų metu gali būti oksiduojamas iki  $\text{Me}^{(n+1)+}$  (3 lygtis). Todėl, pavyzdžiui, senėjant rankraščiui su geležies-galo rašalu, rašale ir popieriuje gali kisti skirtingo oksidacijos laipsnio geležies jonų kiekiai. Nustačius  $\text{Fe}^{3+}$  pasiskirstymą bei  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  kiekybinį santykį įvairiose rankraščio vietose, galima objektyviau įvertinti ne tik dokumento būsimo irimo pavojų ar skirtingų dokumento sričių pažeidimo priežastis, bet ir konservavimo procedūrų efektyvumą [56, 57].

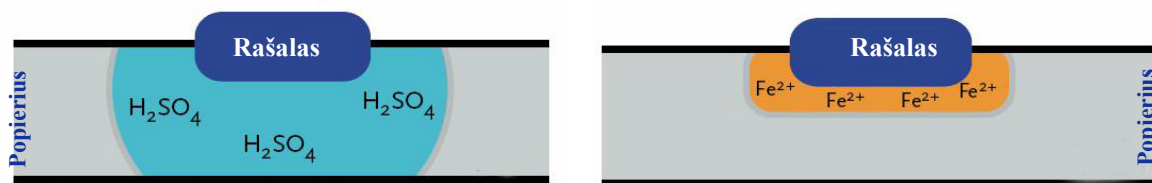
Toliau gilinantis į rašalo ėduonies sukkelto irimo procesus,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  santykis tiriamas ne tik kaip įvykusio ar potencialiai galimo irimo intensyvumo rodiklis, bet ir siejamas su kitų popieriuje esančių metalų įtaka. Rašalo sudėtyje esančių metalų pasiskirstymą dviejų skirtingo suirimo laipsnio (nesmarkiai pažeisto ir labai suirusio) istorinių rankraščių popieriuje tyrė grupė vokiečių mokslininkų [58]. Rentgeno spindulių mikrofluorescencinės analizės ( $\mu\text{-XRF}$ ) ir Rentgeno spindulių mikro absorbcinės analizės ( $\mu\text{-XANES}$ ) metodais buvo tirta neorganinių junginių oksidacija ir migravimas rašalo ėduonies pažeistuose rankraščiuose (9 pav.).



**9 pav.**  $\mu$ -XRF ir  $\mu$ -XANES analizės taikymas rašalo ėduonies pažeisto rankraščio tyrimui [58].

Gauti rezultatai patvirtino ankstesnių tyrimų išvadas, kad  $\text{Fe}^{2+}$  kiekis yra geležies-galo rašalo korozijos laipsnio rodiklis. Nesmarkiai pažeisto rankraščio popieriuje santykis  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  visur buvo beveik vienodas. Smarkiai ėduonies pažeistame rankraštyje santykis  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  įvairiose vietose buvo skirtingas ir tuo didesnis, kuo daugiau rašalo buvo ant popieriaus. Kiti metalai (Cu, Zn, Mn) dažniau buvo aptikti ne rašmenyse, o aplinkinėse srityse, todėl autoriai teigia, kad, lyginant su geležies jonais, kitų metalų jonų judrumas popieriaus matricoje yra didesnis ir jų migravimas iš rašalo štrichų į popierių vyksta intensyviau. Be to, daugiau vario aptikta ten, kur labiau pakitusi rašalo spalva.

Saugant rašytinį paveldą, neišvengiamo popierinių dokumentų senėjimo metu rankraščiuose migruoti ir popieriuje išplisti į rašalu nepadengtas sritis gali ne tik vandenyje tirpus geležies (II) sulfatas, bet ir sieros rūgštis. Nyderlandų mokslininkai, nuo 1994 metų dalyvaujantys įvairiose programose tiriant rankraščių irimo priežastis ir mechanizmus bei ieškant efektyvių konservavimo metodų [59], teigia, kad sieros rūgštis popieriuje pasklinda toliau negu geležies sulfatas (10 pav.), todėl atskirų rankraščio sričių irimas gali vykti dėl skirtingų priežasčių ir pagal skirtingus mechanizmus.



**10 pav.** Geležies-galo rašalo komponentų pasklidimas rankraščio popieriuje [60].

Geležies jonų ir sieros rūgšties išplitimą už rašalo štrichų ribų geležies-galo rašalu suliniuotame modeliniame popieriuje tyrė H. Neevel ir C. Mensch [61]. Rašalo korozijos procesas buvo skatintas termiškai sendinant bandinius cikliškai besikeičiančio drėgnumo atmosferoje. Geležies ir sieros pasiskirstymas popieriuje buvo palygintas su šių elementų pasiskirstymu šešioliktojo amžiaus rankraštyje. Nustatyta, kad dirbtinai pasendintuose pavyzdžiuose siera (sieros rūgštis) migravo iš rašalo štrichų toli į popierių, o geležis – tik į artimiausias sritis. Nedidelis geležies jonų migravimas pastebėtas ir senajame rankraštyje, kai tuo tarpu sieros rūgšties aptikta toli už rašalo štrichų.

Pasklindant rašalo komponentams, gali kisti rašalu nepadengtų rankraščio sričių spalva. Dėl sieros rūgšties migravimo aplink rašalo štrichus susidariusių ratilų pavyzdys pateiktas 11 pav.



**11 pav.** Dėl sieros rūgšties migravimo aplink rašmenis susidarę ratilai – šalia rašalu padengtų sričių pasikeitusi popieriaus spalva [62]

Šie ir kiti tyrimai [63, 64] įtikinamai parodo, kad istorinių rankraščių irimas dėl rašalo ėduonies neturi būti siejamas vien tik su geležies junginių įtaka ir kiekiu.

Iki šiol daugiausia tyrinėtas geležies-galo rašalo ir pigmentų, kurių pagrindas – vario junginiai, sukeltas popieriaus irimas. Yra mėginimų sukauptas žinias apibendrinti [65], tačiau dauguma tyrimų apsiriboja geležies ir vario įtakos celiuliozės oksidacijos procesams vertinimu, nors yra žinoma, kad celiuliozės oksidacijos procesus katalizuoja ne tik šie pereinamieji metalai ir kad rašytinio kultūros paveldo objektuose aptinkama žymiai didesnė metalų įvairovė. Pavyzdžiui, geležies-galo rašalas buvo gaminamas iš gamtinių medžiagų, kurios nebūdavo grynos [37], todėl rašalo sudėtyje be geležies ar vario beveik visuomet aptinkama ir kitų metalų jonų. Vienas svarbiausių rašalo komponentų – geležies sulfatas ar kitų metalų druskos, receptų knygosė įvardijamos kaip vitriolis, žaliasis akmenėlis, geležies sulfatas, angliškas vitriolis, romėnų vitriolis, Kipro vitriolis, vengriškasis vitriolis ir t.t.), būdavo su kitų metalų, neprisidedančių prie spalvos susidarymo rašale, priemaišomis, todėl

priklausomai nuo naudoto mineralo rūšies į rašalą patekdavo įvairūs kiekiai metalų druskų (1 lentelė).

**1 lentelė.** Skirtingų rūšių vitriolio sudėtis [66].

Cheminė formulė	<i>Vitriolum romanum</i>	<i>Vitriolum goslariensis</i>
FeSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	82%	50%
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 18H <sub>2</sub> O	6%	3%
CuSO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O	2%	7%
ZnSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	-	11%
MnSO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O	-	9%
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 18H <sub>2</sub> O	-	12%
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 12H <sub>2</sub> O	10%	-
MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	-	8%

Slovėnų mokslininkai neardančiu PIXE metodu ištyrė 99 istorinius XIV – XX a. rankraščius. Atliktų tyrimų rezultatai parodė, kad tuo laikotarpiu naudoto rašalo sudėtyje dažnai būdavo nemažas kiekis vario: trečdalyje rankraščių jis siekė 10 % geležies kiekio, o kai kuriuose rankraščiuose – net 60 %. Kitų metalų (Cr, Mn, Co, Ni) kiekis geležies atžvilgiu buvo nuo 1,9 % (Ni) iki 10,1 % (Co) [67].

Atlikti kitų metalų katalizinio aktyvumo Fentono tipo reakcijose palyginamieji tyrimai parodė, kad Cd(II) ir Zn(II) įtaka yra nedidelė, Ni(II) įtaka pasireiškia šarminėje terpėje (pH>7,5), o geležies aktyvumas šarminėje aplinkoje (pH>8,5) pastebimai sumažėja. Neutralioje terpėje kitų metalų katalizinis aktyvumas mažėja tokia tvarka: Cu(II) > Cr(III) > Co(II) > Fe(III) > Mn(II) > Ni(II) [68].

Pagrindinis geležies-galo rašalo sukkelto popieriaus irimo mechanizmas yra žinomas, bet nėra pilnai ištirta kitų rašalo komponentų įtaka šiam mechanizmui, nors pastarąjį dešimtmetį atsiranda vis daugiau atskirų bandymų, siekiančių įvertinti ne tik rašalo, bet ir popieriaus komponentų bei aplinkos veiksnių įtaką rankraščių irimui. Tiriant rašalo komponentų įtaką, atkreiptas dėmesys į galo rūgšties savybes. Jau seniau ištirtas galo rūgšties kompleksų su Fe(II) ir Fe(III) susidarymas [66]. Tačiau pastaruoju metu atkreiptas dėmesys į galo rūgšties redukcinį aktyvumą, kuris daugiau tirtas tirpaluose, bet jau yra mėginimų tirti galo rūgšties įtaką geležies-galo rašalo ėduonies mechanizmams sistemoje popierius-rašalas. V. Rouchon-Quillet ir kt. [69] tyrė rašalu su skirtingu galo rūgšties kiekiu įgirdyto popieriaus pavyzdžių atsparumą senėjimui. Irimo intensyvumas buvo įvertintas nustačius popieriaus mechaninio atsparumo pokyčius bei celiuliozės oksidacijos intensyvumą (FTIR spektrinės

analizės metodu bei nustatant Fe(II) ir Fe(III) proporcijas Mesbauerio spektrometrijos metodu). Gauti rezultatai leido daryti išvadą, kad rašale galo rūgštis ne vien tik dalyvauja kompleksinio junginio su Fe(III) susidaryme, bet ir gali redukuoti Fe(III) jonus, aktyvindama Fe(II) susidarymo procesą. Kadangi Fe(II) veikia kaip celiuliozės oksidacijos katalizatorius, šia galo rūgšties savybe iš dalies galima paaiškinti faktą, kodėl skirtingi rankraščiai su vienu geležies kiekiu yra labai skirtingai pažeisti rašalo ėduonies: autoriai teigia, kad skatindama Fe(II) susidarymą galo rūgštis aktyviai veikia irimo reakcijų mechanizmą.

Išsamius tyrimus nustatant galo rūgšties įtaką vykstant Fentono tipo reakcijoms atliko M. Strlič su bendradarbiais [70]. Atlikę bandymus plačiame pH ir temperatūros verčių intervale (pH: 3–10; t: 20–50 °C), iš gautų rezultatų autoriai padarė išvadas, kad galo rūgštis, nors ir pasižymėdama radikalų surišėjo savybėmis, gali spartinti oksidacijos procesą, nes chelatų su geležies jonais susidarymo metu skatinamas hidroksilo radikalų susidarymas. Suminis poveikis priklauso nuo galo rūgšties ir Fe(III) koncentracijų santykio reakcijos terpėje: šiam santykiui esant mažesniau už 2, galo rūgštis skatina oksidacijos procesą, o esant didesniau – pasižymi antioksidaciniu poveikiu.

Visų pagrindinių geležies-galo rašalo komponentų įtaką rankraščių irimui tyrė J. Havermans ir kt. [71]. Eksperimento metu buvo pagaminti ir pasendinti modeliniai rankraščiai, kurių rašalas skyrėsi pagrindinių komponentų (geležies(II) sulfato, tanino ir gumiarabiko) kiekiu. Palyginę skirtingu rašalu įgirdytų sendintų popieriaus pavyzdžių mechaninį atsparumą, autoriai pagrindine irimo priežastimi įvardija geležies(II) sulfato įtaką, tačiau teigia, kad irimo proceso kinetika priklauso nuo visų trijų pagrindinių rašalo komponentų. Gauti rezultatai parodė, kad gumiarabikas lėtina popieriaus irimą. Labiausiai suiro popierius, įgirdytas daug geležies(II) sulfato ir mažai gumiarabiko turinčiu rašalu.

Gumiarabiko reikšmę rašalo ėduonies sukkelto irimo lėtinimui patvirtino ir kiti autoriai, laboratorinių pavyzdžių tyrimams pasitelkę ne tik mechaninio atsparumo testus, bet ir FTIR spektroskopinės analizės duomenimis bei lyginę sendinimo metu įvykusius spalvos pokyčius [72]. Be to, eksperimentas buvo pratęstas tiriant 17 originalių senovinių rankraščių. Optiniu mikroskopu ir skleidžiamosios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodu buvo išnagrinėtos kiekvieno dokumento tiek mažai pažeistos, tiek ir smarkiai suirusios sritys. Nustatyti būdingi požymiai buvo susieti su protonų indukuotos Rentgeno spindulių emisijos (PIXE) metodu nustatyta tiriamųjų sričių elementine sudėtimi. Tyrimų rezultatai patvirtino ankstesnes išvadas, teigiančias, kad rašale esantis gumiarabikas stabdo popieriaus irimą. Be to, apibendrinę rezultatus autoriai pastebėjo, kad irimas sulėtėja ne dėl cheminės rašalo



komponentų sąveikos: gumiarabikas sudaro terpę, kuri sulaiko geležies jonus ir tuo būdu riboja jų sąveiką su popieriumi. Tačiau geležies junginiai veikia patį gumiarabiką, todėl jo apsauginis poveikis laikui bėgant mažėja [73].

Rašalo komponentų sinergizmą vykstant celiuliozės irimui neseniai patvirtino U. Henniges ir kt., tyrę penkių rūšių rašalo ir atskirų jo komponentų poveikį popieriui [74]. Karbonil- ir karboksigrupių kiekio celiuliozės molekulėse kitimas sendinant bei gelchromatografijos metodu nustatyti celiuliozės molekulinės masės pokyčiai parodė, kad grynai rašalo komponentai celiuliozę veikia žymiai silpniau negu rašalas. Rašymo skystis, kuriame yra ekvivalentiški komponentų kiekiai („subalansuotas rašalas“), suardo popierių labiau negu atskiri komponentai, bet mažiau negu „nesubalansuotas“ rašalas. Be to, autoriai pastebėjo, kad celiuliozės irimas prasideda tuoj po to, kai rašalas patenka ant popieriaus.

Apibendrinant ir interpretuojant ne tik šio, bet ir daugelio kitų tyrimų rezultatus, lieka neatsakyta į klausimą, kiek modelinio popieriaus irimas atitinka istoriniame popieriuje vykstančius procesus. Be to, tarp rašalo ir popieriaus vykstančių reakcijų mechanizmai bei kinetika smarkiai priklauso nuo sendinimo sąlygų, o iki šiol nėra aišku, koks dirbtinis sendinimas labiausiai atitinka natūralaus senėjimo ypatybes.

### **1.3.2. Popierinės laikmenos komponentų įtaka irimo procesui**

Geležies-galo rašalu rašytų rankraščių irimo greitis, pobūdis ir pažeidimų mastas gali priklausyti ir nuo to, iš kokios žaliavos pagamintas popierius, koks jo storis ir tankis, kuo ir kaip popierius įklijuotas, ar turi užpildų, kitokių priedų. Kadangi rašymui skirtas popierius dažniausiai būdavo įklijuotas, tiriant istorinių rankraščių irimo procesus dažnai vertinama ir popieriaus įklijinimo medžiagų įtaka. Europoje iki XIX a. pradžios popierius buvo įklijinamas beveik vien tik želatinos tirpalais [75], todėl suprantamos pastangos ne tik iširti šių gyvulinės kilmės klijų įtaką vertingų dokumentų senėjimui, bet ir įvertinti jų taikymo konservavimo praktikoje tikslingumą.

Išsamius tyrimus nustatant želatinos įtaką popierių sudarančios celiuliozės irimui sendinimo metu atliko A.-L. Dupont [76]. Molekulinių sietų chromatografinės analizės (SEC) metodu buvo iširti dviejų rūšių želatina įklijuoto modelinio popieriaus ir dviejų rūšių senojo popieriaus celiuliozės molekulinės masės pokyčiai. Gauti duomenys parodė, kad želatina lėtina popieriaus irimą. Skirtingų rūšių želatinos įtaka buvo panaši, tačiau autorė nustatė, kad

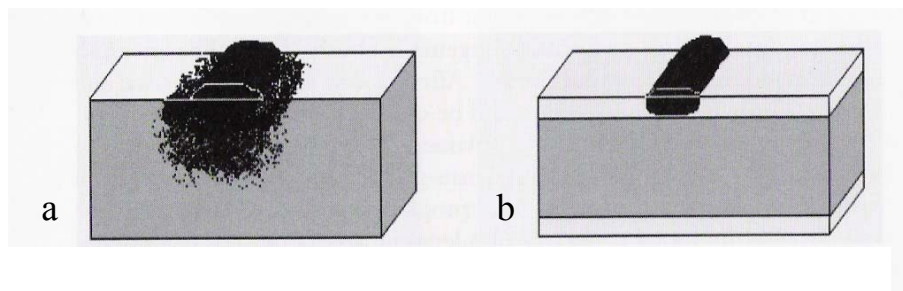
senėjimą stabdantis poveikis priklauso nuo želatinos kiekio popieriuje: pavyzdžiui, kuriuose buvo iki 2 % želatinos, irimo greitis buvo mažesnis tik pirmame sendinimo etape. Toliau sendinant įklijuoto ir neįklijuoto popieriaus irimo greitis susilygino. Tuo tarpu popieriaus, kuriame buvo 8 % želatinos, irimo greitis išliko mažesnis visą sendinimo laiką. Teigiamą želatinos poveikį patvirtino ir rezultatai, gauti tiriant natūraliai pasendintą popierių.

Senėjimą stabdantis želatinos poveikis akcentuojamas ir darbe, kurio autoriai celiuliozės irimo procesus tyrė mažo kampo neutronų sklaidos spektroskopinės analizės (SANS) metodu nustatydami sendinimo metu atsiradusius pokyčius naujo ir istorinio popieriaus celiuliozės supramolekulinėje struktūroje [77].

Geležies jonų migravimą želatina įklijuotame ir neįklijuotame popieriuje tyrė G. Kolbe [78]. Tyrimas atliktas darant prielaidą, kad stabilizuojantis želatinos poveikis gali atsirasti dėl dviejų priežasčių. Pirmą, įklijuoto popieriaus paviršiuje želatina sudaro gana tankią plėvelę, kuri palyginti su augaliniais plaušais yra labiau hidrofobiška ir ne taip intensyviai iš aplinkos absorbuoja vandens garus, todėl gali būti barjeru, saugančiu popieriaus plaušus nuo aplinkoje esančios drėgmės, drėgnio svyravimų ir nuo atmosferos teršalų. Antra, manoma, kad želatinos makromolekulė gali sudaryti kompleksus su pereinamųjų metalų jonais, todėl jie lieka baltymo sluoksnyje, prarasdami katalizinį aktyvumą celiuliozės oksidacijos procese. Terminiškai pasendinus modelinį popierių ir XVIIIa. rankraščio fragmentus cikliška besikeičiančio drėgnio aplinkoje, nustatyta, kad neapdorotuose bandiniuose geležis migravo iš rašalo štrichų į rašalu nepadengtas popieriaus sritis, kai tuo tarpu želatina įklijuotame popieriuje migravimas nepastebėtas. Tačiau šiame darbe nebuvo atlikta instrumentinių tyrimų. Geležies jonų migravimo mastas buvo vertinamas apipurškus bandinius indikatoriaus batofenantrolino tirpalu ir vizualiai stebint popieriaus spalvos pokyčius.

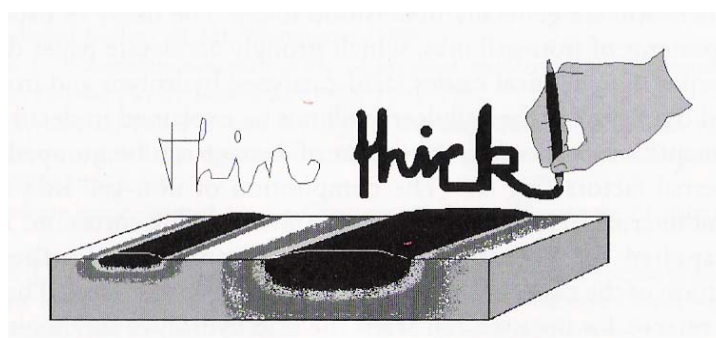
Naujesni tyrimai, kurių autoriai tyrė ir palygino įvairiai apdoroto popieriaus celiuliozės molekulinės masės pokyčius ir karbonil- bei karboksigrupių kiekio kitimą senėjimo metu, teigiamo želatinos poveikio celiuliozės stabilumui (esant metalų jonų) nepatvirtino [79]. Kadangi tyrimui naudotas popierius buvo klijuojamas apipurškiant jį 1 % želatinos tirpalu, stabilizuojantis poveikis galėjo būti nepasiektas dėl per mažo želatinos kiekio.

Įvairių rūšių įklijuojimo įtaką akcentuoja ir kiti autoriai, pagrindine įklijuoto popieriaus didesnio stabilumo priežastimi nurodydami faktą, kad ant tokio popieriaus patekęs rašalas mažiau pasklinda ir menkliau įsigeria į lakšto gylį, todėl intensyvesnis irimas galimas mažesniame paviršiaus plote ir paveikia nedidelį popieriaus tūrį (12 pav.).



**12 pav.** Rašalo pasklidimas a) neįklijintame arba silpnai įklijintame popieriuje; b) popieriuje įklijintu paviršiumi [80].

Skirtingu stabilumu gali pasižymėti ir atskiros to paties rankraščio dalys, kur tame pačiame popieriuje tekstas rašytas tuo pačiu rašalu, bet skirtingomis rašymo priemonėmis. Tikėtina, kad storesnių rašalo štrichų vietose, kur irimą spartinantys rašalo komponentai veikia didesnes sritis, popierius suirs greičiau (13 pav.). Tankesnio ir storesnio popieriaus rankraščių išlikimo tikimybė didesnė, nes koroziją sukeliantiems rašalo komponentams persisunkti per storą ar tankų popierių reikia daugiau laiko.



**13 pav.** Rašalo pasklidimas popieriuje plono ir storo štricho vietose [80]

Tiek popieriaus absorbcines savybes, tiek ir rašalo sukulto irimo pobūdį gali lemti popierių sudarančio pluošto sudėtis. Priklausomai nuo gamyboje naudojamų žaliavų, popierių sudarančio pluošto sudėtyje be pagrindinio komponento – celiuliozės – gali būti hemiceliuliozių, dervų, lignino likučių. Hemiceliuliozės – mažos molekulinės masės augalų heteropolisacharidai, aptinkami medienoje ir daugumoje popieriaus gamybai naudojamų vienmečių augalų. Grynintoje medienos celiuliozėje šių junginių kiekis priklauso nuo medienos, iš kurios gauta celiuliozė, rūšies, nuo gryninimo būdo, balinimo proceso ypatumų. Medvilnės pluoštas yra vienintelė popieriaus žaliava, neturinti hemiceliuliozių.

Pluošto sudėties įtaką popieriaus stabilumui tyrė Henniges ir Potthast [81]. Palyginę rašalu įgirdyto grynios celiuliozės popieriaus (*Whatman filter paper*) ir sėjamojo lino (*linum*

*usitatissimum*) pluošto modelinio popieriaus stabilumą sendinant, jie gavo rezultatus, rodančius, kad geležies-galo rašalas labiau suardė gryną celiuliozės popierių. Kadangi linų pluošte yra 12–17 % hemiceliuliozių, kurių dalis išlieka gaminant popierių, autoriai daro išvadą, kad hemiceliuliozių turintis popierius yra atsparesnis rašalo ėduonies sukeltam irimui.

Metalo-galo rūgštis rašalo sukeltas irimas – tarp rašalo, rašomojo pagrindo ir rankraščio aplinkoje esančių medžiagų vykstantys sudėtingi cheminiai procesai – priklauso nuo daugelio faktorių: pradedant medžiagų savybėmis ir baigiant aplinkos veiksnių (temperatūros, drėgno, apšviestumo) įtaka. Be to, irimo proceso ypatumai priklauso ne tik nuo popierių ar rašalą sudarančių medžiagų, bet ir nuo natūralaus senėjimo procese atsirandančių vis naujų junginių bei jų gebėjimo dalyvauti cheminėse reakcijose. Siekiant pilnai suprasti geležies-galo rašalo ėduonies procesus, įvairiais tyrimų metodais gautus duomenis reikia rinkti, derinti bei analizuoti ne tik medžiagotyros, bet ir statistikos aspektu.

### **1.3.3. Rankraščių būklės charakterizavimas**

Norint laiku pastebėti bibliotekose ir archyvuose saugomų dokumentų irimo požymius, fonduose saugomi dokumentai turi būti periodiškai tikrinami – atliekamos fondų peržiūros. Tikrinimų metu gali būti renkami ir kaupiami duomenys tiek apie saugomų atskirų dokumentų, tiek apie ištisu rinkinių fizinę būklę. Išanalizavus sukauptus duomenis, galima nustatyti ne tik neatidėliotinų konservavimo darbų apimtis ar prioritetus, bet ir numatyti būsimus dokumentų pažeidimus bei suplanuoti reikalingas prevencines priemones.

Bibliotekų ir archyvų rinkinius sudarančių popierinių dokumentų prieinamumą skaitytojams didele dalimi nulemia jų fizinė būklė, mechaninis atsparumas. Dokumentai, kurių popierius tampa labai trapus, gali pasidaryti ne tik nebe prieinami vartotojams, bet gali iškilti grėsmė ir juose esančios informacijos išlikimui.

Popieriui natūraliai senstant, jo tvirtumo mažėjimas yra pagrindinio komponento – celiuliozės – irimo procesų, kurių metu trumpėja šio gamtinio polimero makromolekulės, pasekmė. Šiandien bibliotekos ir archyvai susiduria su faktu, kad jų saugyklose daugybės kilometrų ilgio lentynos yra pilnos dokumentų, kurių popierius nestabilus ir jau praradęs tvirtumą. Celiuliozės polimerizacijos laipsnis yra siejamas su popieriaus atsparumu lankstymui [82]. Apžiūrint tokius dokumentus, popieriaus tinkamumas naudoti kartais įvertinamas atlikus rankinius lankstymo testus [83], kurie yra ardantys, o gaunami rezultatai gana subjektyvūs. Norint atlikti mechaninio atsparumo tyrimus standartizuotais metodais, bandymams reikia daug popieriaus, vadinasi, nei vienas, nei kitas metodas nėra tinkamas

istorinių dokumentų būklės įvertinimui. Todėl imta tirti neardančių tyrimo metodų pritaikymo galimybes [84]. Popieriaus mechaninės savybės priklauso nuo ryšių tarp celiuliozės molekulių ir tarp pluoštą sudarančių plaušų. Tokių ryšių skaičių ir pobūdį galima įvertinti spektroskopiniais metodais. Dėl galimų ryšių įvairovės reikia pasirinkti tokius metodus, kuriais gautų spektrų informaciją galima būtų sieti su mechaninėmis savybėmis. D. Lichtblau ir kt. rankraščių būklės įvertinimui pritaikė FTIR/NIR spektrinės analizės metodą [85]. Ištyrę 49 rūšių 1870–2001 metų popieriaus pavyzdžius ir palyginę mechaninio atsparumo tyrimo metu gautas popieriaus atsparumo tempimui vertes su apskaičiuotomis pagal spektrų duomenis, autoriai įrodė, kad popieriaus atsparumas tempimui gali būti sėkmingai nustatomas neardančiu metodu – pagal FTIR/NIR spektrų duomenis.

Vertingas informacijos šaltinis gali būti iš irstančių dokumentų išsiskiriantys lakūs junginiai. Šiuo reiškinio susidomėta dar XIXa. pabaigoje, kai buvo atrastas Russell vardu pavadintas reiškinys (*Russell effect*) – pastebėta, kad fotografinėje plokštelėje vaizdas gali susidaryti ir tamsoje, jei plokštelė kuri laiką liečiasi su tam tikromis organinėmis medžiagomis. Vaizdas susidaro dėl medžiagai oksiduojantis išsiskiriančio vandenilio peroksido, kuris veikia fotografinėje emulsijoje esantį sidabro halogenidą [86, 87]. Nors šis reiškinys keletą dešimtmečių buvo užmirštas, tačiau išsiskiriančių lakių junginių tyrimu vėliau susidomėta kaip galimybe tirti vertingus objektus neardančiais metodais. Atsirado mokslinių darbų, aprašančių iš popieriaus išsiskiriančių lakių junginių identifikavimo, jų kiekio ir išsiskyrimo greičio tyrimų rezultatus [88, 89, 90]. Susidomėta ir iš geležies-galo rašalu rašytų rankraščių išsiskiriančiais lakiais junginiais bei jų sąveika su artimiausioje aplinkoje esančiomis medžiagomis. Russell efektą šviesai jautrioje juostoje, laikytoje suglaudus su rašalo éduonies pažeistu XVIIIa. rankraščiu, aprašė J. G. Neevel [91]. J. G. Havermans su bendradarbiais tyrė lakių junginių išsiskyrimą iš sendinamo rašalu įgirdyto popieriaus [92], S. C. Hobaica lakių junginių emisijos tyrimo ir jų identifikavimo duomenis taikė Vašingtono Kongreso bibliotekos (*Library of Congress*) rinkinius sudarančių dokumentų būklės įvertinimui [93]. Neseniai susidomėta, kaip iš rankraščių rašalo išsiskiriantys lakūs junginiai gali paveikti prie rašmenų esančias artimiausias rankraščių popieriaus sritis arba prie rankraščio betarpiškai besiliečiantį kitą dokumentą. M. Strlič su bendradarbiais tyrė bei palygino lakius junginius, susikaupusius uždaruose induose sendinant prirašytą XIXa. laiškų popierių ir tų pačių laiškų popierių be teksto [94]. Remiantis tyrimo duomenimis padarytos išvados, kad iš geležies-galo rašalo išsiskiria mažiau lakių organinių junginių negu iš šalia rašmenų esančio popieriaus. Tačiau iš rašmenų į aplinkines sritis

patenka susidare peroksidai ir migruoja kiti gana reakingi nelakūs irimo produktai, todėl irsta ne tik rašalu padengtos sritys, bet ir arti jų esantis neprirašytas popierius. Autoriai teigia, kad vykstant rašalo ėduonies sukeltam irimui išsiskiriančių junginių tyrimas gali ne tik suteikti informacijos apie saugomų rankraščių būklę, bet ir padėti pasirinkti prevencines priemones. Saugant vertingus rankraščius, iš popieriaus su geležies-galo rašalu išsiskiriančių reakingų produktų poveikį popieriui galima sumažinti naudojant tam tikras absorbuojančias medžiagas.

Seniai pastebėta, kad vienoje geležies-galo rašalu rašytų rankraščių pusėje parašytas tekstas ilgainiui tampa matomas ir kitoje lakšto pusėje. Rašalo komponentai ir spalvoti celiuliozės irimo produktai laikui bėgant migruoja vis toliau į rašalu nepadengtas popieriaus sritis, keisdami popieriaus spalvą ir spartindami jo irimą. Rankraščio būklė tuo blogesnė, kuo didesni plotai apie rašmenis yra pageltę ar parudavę ir kuo aiškiau rašmenys matomi kitoje lakšto pusėje. Šis reiškinys ilgai buvo bene vienintelis kriterijus vizualiai (nors ir subjektyviai, bet nedestruktyviai) įvertinant istorinių rankraščių būklę ir rašalo ėduonies sukulto irimo mastą. Kadangi irdamas popierius tamsėja ir tai galima nustatyti matuojant popieriaus spalvos pokyčius, kiekybiškai popieriaus spalvos pasikeitimą imta vertinti pasitelkus kolorimetrinę analizę. Neseniai įrodyta, kad rankraščių popieriaus šviesio pokyčius galima susieti su jo mechaninio atsparumo pokyčiais, o tai leidžia nepažeidžiant rankraščių objektyviau apibūdinti jų suirimo laipsnį [95].

Grupė Slovėnijos ir Nyderlandų mokslininkų atliko tyrimus, kuriais nustatė pagrindines savybes, būdingas smarkiai suirusius rankraščius sudarančioms medžiagoms [96]. Buvo nustatomi rašale esantys metalų jonai ir jų kiekis, ant popieriaus esančio rašalo linijų plotis ir pH vertės, popieriaus gramatūra ( $\text{g/m}^2$ ), spalvos pokytis ir absorbcijos geba. Įvertinę gautus duomenis ir istorinių rankraščių suirimo laipsnį bei apibendrinę rezultatus, autoriai teigia, kad istorinių dokumentų stabilumą lemia trys svarbiausi faktoriai: rašalo štrichų plotis, rašalo pH vertė ir popieriaus storis. Ištyrus modelinius pavyzdžius ir daugelį autentiškų rankraščių, ne visais atvejais nustatyta tiesioginė priklausomybė tarp pereinamųjų metalų kiekio rašale ir laikmenos pažeidimų intensyvumo. Autoriai daro prielaidą, kad, esant mažoms pH vertėms, irimas dėl didelio rūgštingumo vyksta daug greičiau negu pereinamųjų metalų jonų skatinamas irimas. Be to, geležies jonų įtaka gali būti ribota dėl mažo geležies junginių tirpumo, nes, nepriklausomai nuo to, kiek geležies yra rašale, tik tirpioji dalis gali migruoti popieriuje ir dalyvauti Fentono tipo reakcijose. Eksperimentų rezultatai ne tik patvirtino šią prielaidą, bet ir parodė, kad rankraščio irimo greitis didėja geležies kiekiui jame didėjant tik iki  $70 \mu\text{mol/g}$ . PIXE analizės metodu nustatytam geležies kiekiui rankraščiuose

viršijus šią koncentraciją, popieriaus stabilumo mažėjimas ir jame esančio geležies kiekio didėjimas nebėra susieti tiesiogine priklausomybe.

Nuoseklus istorinių rankraščių analizavimo, naudojant neardančius matavimus, metodiką siūlo W. Faubel ir kt. [97], o išanalizavę daugiau kaip 300 rankraščių M. Strlič su bendradarbiais teigia, jog, derinant rankraščių pH matavimo ir spektroskopiniais metodais *in situ* gautus duomenis, galima ne tik įvertinti rankraščio būklę, bet ir numatyti laiko tarpą, per kurį rašalu padengtos popieriaus sritys suirs tiek, kad dokumentu nebebus galima naudotis jo mechaniškai nepažeidžiant [98].

Pagrindinių irstančiam popieriui būdingų savybių nustatymas yra būtinas norint įvertinti dokumento stabilumą ir pasirinkti tinkamą konservavimo būdą. Nors jau yra nemažai darbų, apibūdinančių rašalo éduonies sukkelto irimo požymius ir įvertinančių suirimo laipsnį ne tik modeliniuose pavyzdžius, bet ir istoriniuose rankraščiuose, tačiau vieningos metodikos nėra. Be to, irstančių vertingų dokumentų tyrimą dažnai apsunkina jei ne ribotas finansavimas, tai sunkiai išsprendžiamos jų pristatymo į laboratorijas problemos. Todėl, vertinant saugomų dokumentų būklę fondų peržiūrų metu, o neretai ir restauravimo praktikoje, vizualus rankraščių būklės įvertinimas ir pažeidimų masto nustatymas tebėra aktualus. Procesui apibūdinti sukurtas irimo stadijų modelis, vaizduojantis senėjimo metu vykstančius pokyčius rašalu įgirdyto popieriaus skersiname pjūvyje (14 pav.) [60].



1. Irimo požymių nėra

2. UV šviesoje matoma rankraščio sričių aplink rašalo štrichus fluorescencija. Fluorescuojančios sritys plinta į popieriaus lakšto gylį.

3. Žalsvai fluorescuojančių sričių spalva darosi gelsva; dienos šviesoje tos sritys atrodo rusvos.

4. Štrichų vietose parudęs popierius dienos šviesoje matomas rankraščio reverse. UV šviesoje vis dar matomi ir fluorescuojantys ratilai.

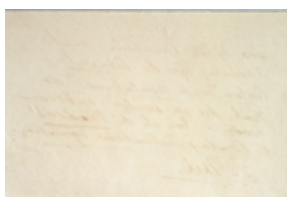
5. Fluorescencija išnyksta. Buvusios rusvos sritys rankraščio reverse darosi tamsiai rudos.

6. Rašalo štrichų vietose atsiranda įtrūkimų.

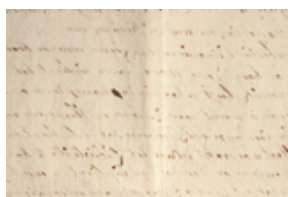
7. Popierius trupa, prarandami teksto fragmentai.

**14 pav.** Geležies-galo rašalu rašyto dokumento irimo požymių schema [60]

Istorinių rankraščių rinkinių būklės apibūdinimui B. Reißland ir J. Hofenk de Graaff [60] pasiūlė pagal rašalo ėduonies sukkelto irimo požymius rankraščius skirstyti į keturias grupes (15 pav.):



I grupė – geros būklės rankraščiai, kurių reverse popieriaus spalva nepakitusi arba pakitusi nežymiai (pirmoji irimo stadija).



II grupė – patenkina-mos būklės rankraščiai be mechaninių pažeidimų. Reverse matyti kitoje lakšto pusėje esantis tekstas - popierius ties rašmenimi parudavęs (antroji irimo stadija).



III grupė – blogos būklės rankraščiai, kurių reverse ryškiai matomas kitoje lakšto pusėje esantis tekstas. Rašmenų vietose yra įskilimų (trečioji irimo stadija).



IV grupė – kritinės būklės (sugadinti) rankraščiai, kurių teksto srityje popierius ištrupėjęs (ketvirtoji irimo stadija)

**15 pav.** Rankraščių būklės įvertinimas pagal rašalo ėduonies sukkelto irimo požymius [60].



Pastaraisiais dešimtmečiais atliekami rankraščių irimo tyrimai bei pastangos apibūdinti irstančių rankraščių savybes ir nustatyti jų išsaugojimui reikalingas priemonės bei kaštus paskatino susidomėjimą bibliotekų ir archyvų rinkinių fizinės būklės vertinimu. Naudojantis B. Reißland ir J. Hofenk de Graaff pasiūlytu modeliu buvo įvertinta Marburgo universiteto – seniausio Vokietijos ir Europos protestantiškojo universiteto – rankraščių kolekcija, kurią sudaro apie 20 000 rankraščių lapų [99]. Remiantis rankraščių būklės įvertinimo duomenimis sukurtas praktinio konservavimo projektas, mikrofilmavimo ir skaitmeninimo programa, numatytas saugojimo sąlygų gerinimas.

Pagal tą patį modelį neseniai įvertinta Estijos istorijos archyve saugomų geležies-galo rašalu rašytų rankraščių būklė [100] ir trijų didžiausių Slovakijos „atminties institucijų“ – Nacionalinės bibliotekos, Nacionalinių archyvų bei Bratislavos Universiteto bibliotekos – rankraščių kolekcijos [101]. Slovakijoje be rankraščių fizinės būklės įvertinimo buvo atliekami ir geležies(II) bei vario(II) testai, kuriais nustatyta, kad 65 % tirtų rankraščių parašyti rašalu, kuriame yra ir geležies, ir vario jonų, 23 % – rašalu, turinčiu tik geležies jonų, 7 % tirtų rankraščių rašyti tik vario jonų turinčiu rašalu, o 5 % - rašalu, kuriame nėra nei geležies, nei vario jonų. Vadinasi, didžiosios daugumos rankraščių (95 %) rašale yra pereinamųjų metalų jonų.

Nors praktika rodo, kad daugumos dokumentų rašalo ėduonies sukkelto irimo eiga yra panaši, tačiau apibūdinti autentiškų dokumentų išvaizdą nėra lengva. Atskirų vieno lakšto sričių būklė neretai skiriasi. Vienos rašalo eilutės gali būti smarkiai suirusios, kitos – suirusios mažiau arba visai be irimo požymių. Priskiriant rankraštį vienai ar kitai grupei, visada sprendžiama pagal labiausiai suirusią lakšto vietą. Vertinant rankraščio būklę, pirmiausia patartina apžiūrėti lakšto reversą, nes pirmieji matomi irimo požymiai dažniausiai atsiranda kitoje lakšto pusėje.

#### **1.4. Metalogalo rūgšties rašalu rašytų rankraščių stabilizavimas**

Tyrimais įrodyta, kad pagrindinės metalogalo rūgšties rašalu rašytų rankraščių irimo priežastys yra popierių sudarančios celiuliozės rūgštinė hidrolizė ir pereinamųjų metalų jonų katalizuojama šio gamtinio polimero oksidacija [102–107]. Rūgštinės hidrolizės greitis labai priklauso nuo terpės pH. Tiriant skirtingo rūgštingumo popieriaus irimo greitį, pastebėta, kad terpės pH vertei esant mažesnei už 6, irimo greitis smarkiai išauga. Popieriaus, kurio

vandenilio jonų rodiklis yra 6, pH vertei sumažėjus dviem dešimtosiomis, irimo greitis padidėja 50 % [108]. Pereinamųjų metalų vaidmuo popieriaus irimo procesams pradėtas tyrinėti vėliau negu rūgščių poveikis, tačiau pastaraisiais dešimtmečiais atlikti tyrimai rodo, kad dauguma pereinamųjų metalų jonų skatina pagrindinio popieriaus komponento – celiuliozės – oksidacinį irimą [65, 74, 103, 107–109]. Kadangi metalo-galo rūgštis rašalas, nors ir gamintas pagal daugybę skirtingų receptūrų [110], beveik visada pasižymi dideliu rūgštingumu, o dažniausiai naudotam ir daugiausiai tirtam geležies-galo rašalui be didelio rūgštingumo dažnai būdingas ir geležies(II) sulfato perteklius, todėl tokiu rašalu rašytų dokumentų stabilizavimui siūlomos plovimo ir/ar šarminimo procedūros, kurių metu pašalinamos arba neutralizuojamos rūgštys, bei išplaunami popieriuje esantys laisvi pereinamųjų metalų jonai. Nuo praėjusio amžiaus pabaigos taikomas ir apdorojimas medžiagomis, blokuojančiomis metalų jonų katalizinį aktyvumą.

#### 1.4.1. Plovimas

Siekiant sustabdyti dėl rūgštinės hidrolizės vykstantį popieriaus irimą, taikomos vandeninės procedūros – istoriniai dokumentai įvairiais būdais plaunami. Plaunant pašalinama dauguma vandenyje tirpių rūgščių, rūgštūs ir spalvoti popieriaus irimo produktai, gali būti pašalinta dalis metalų jonų [111–115].

Plovimo procedūros ir nepageidautinų junginių pašalinimas pagreitėja keliant temperatūrą, todėl jau keletą dešimtmečių šalia kitų restauravimo praktikoje prigijusių geležies-galo rašalo korozijos pažeisto popieriaus stabilizavimo būdų yra taikomas ir rankraščių apdorojimas verdančiu vandeniu. Metodo esmė ta, kad popierius maždaug 15 min. laikomas 90–95 °C temperatūros vandenyje. Praktinio restauravimo patirtis rodo, kad apdorojus rankraščius karštu vandeniu rašalas neišblunka, padidėja popieriaus elastingumas, gali būti panaikintas mikrobiologinis užkratas, pašalinami teršalai ir popieriaus irimo produktai. Nors rankraščių plovimo verdančiame vandenyje metodą eksperimentais yra pagrindę bei aprašę austrų restauratoriai ir mokslininkai [116], tačiau dokumento saugumas tokio apdorojimo metu daug kam kelia abejonių, o pats metodas dažnai vertinamas labai skeptiškai. Tačiau pravartu atkreipti dėmesį į tai, kad nuo 1970 m. šis rankraščių konservavimo metodas taikomas Vatikano Apaštališkosios bibliotekos restauravimo padalinyje (*Laboratorio di Restauro, Biblioteca Apostolica Vaticana*) ir kitose Europos rašytinio paveldo restauravimo institucijose [117]. Šiuo metodu yra apdoroti kai kurie vertingi lenkų rankraščiai, restauravimo procesus tyrinėjęs lenkų mokslininkas W. Sobucki yra

paskelbęs straipsnį, kuriame aprašo, kaip verdančiu vandeniu buvo apdorotos XVIIIa. rankraštinės natos iš Varšuvos universiteto bibliotekos rinkinių [119].

1997 m. tarptautinėje konferencijoje Londone (*Fourth International Conference of the Institute of Paper Conservation*) JAV Kongreso bibliotekos restauratorė Julie Biggs pristatė pranešimą apie Vašingtono bibliotekoje *Folger Shakespeare Library* saugomų geležies-galo rašalu pieštų XVIIIa. anglų portretisto George Romney eskizų konservavimą, plaunant juos pašarmintame verdančiame vandenyje [119]. Pačios autorės pavadintas „diskusiniu“ (*controversial*), plovimo verdančiame vandenyje metodas buvo pasirinktas tik kruopščiai atlikus išankstinius tyrimus bei bandymus. Po sėkmingai atliktos procedūros iš eskizų popieriaus buvo pašalinti laisvi Fe(II) jonai, o jų migravimo į rašalu nepadengtas popieriaus sritis nebuvo aptikta. Verdancio vandens procedūras istorinių rankraščių stabilizavimui taiko ir Kanados restauratoriai [120]. Atlikti tyrimai patvirtina, kad didelę dalį popieriaus destrukciją lemiančių geležies(II) jonų iš popieriaus galima pašalinti apdorojant jį verdančiu vandeniu ir kad po tokios procedūros rašalu nepadengtose dokumentų vietose geležies junginių sąnašų koncentracija yra tokia nedidelė, jog popieriaus tyrimui naudotais analizės metodais geležies(II) jonų neaptinkama [121].

Visi autoriai teigia, kad po virinimo procedūros popierius pasidaro šviesesnis, lankstesnis, rašalas nepakeičia spalvos. W. Sobucki teigia, kad, siekiant išvengti rašalo blukimo, labai svarbu konservuojamą dokumentą merkti į jau verdantį vandenį. Tokį reikalavimą jis grindžia teiginiu, kad aukštoje temperatūroje kai kurie rašalo komponentai sukietėja tapdami netirpūs [118].

Į pagrįstai kylančius klausimus, kaip virinimas paveikia ne tik rankraščių rašalą, bet ir popierių, mėgino atsakyti grupė Kanados mokslininkų, tyrę virinimo įtaką apdorojamų dokumentų laikmenos savybėms [122]. Buvo atlikti išsamūs tyrimai, nustatant į virinimo vandenį išsiskyrusias medžiagas bei lyginant paprasto plovimo vandenyje ir virinimo įtaką naujam *Whatman* filtravimo popieriui ir 1758 m. knygos skuduriniam popieriui. Vandens pavyzdžių pH matavimo ir UV bei regimosios šviesos spektroskopijos rezultatai parodė, kad didžioji dalis vandenyje tirpių junginių iš popieriaus pašalinama pavirinus 4–6 min., o išgarinus plovimo vandenį ir ištyrus likusias nuosėdas rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) ir IR spektrinės analizės metodais paaiškėjo, kad į plovimo vandenį daugiausia išsiskyrė kalcio sulfato, kuris popieriuje buvo kaip užpildas. Tirpaus geležies junginio koncentracija plovimo vandenyje priklausė nuo rašalo kokybės ir plautame knygos lape buvusio jo kiekio. Per pirmąsias 6 virinimo minutes buvo pašalinama apie 60–80% geležies. Po apdorojimo padidėjo

tiek rašmenų, tiek ir rašalu nepadengtų popieriaus sričių pH vertės. Popierius buvo tirtas skleidžiamosios elektroninės mikroskopijos, rentgeno spindulių dispersijos (SEM/EDS) metodu, popieriaus paviršiaus morfologija ir plaušų būklė – SEM metodu. Be to, nustatyti popieriaus mechaninio atsparumo rodiklių, celiuliozės polimerizacijos laipsnio bei popieriaus ir rašalo spalvos pokyčiai.

Apdorojimo metu popieriaus mechaninių pažeidimų išvengta, o palyginus virinto ir nevirinto popieriaus mechaninio atsparumo rodiklius, skirtumų nebuvo nustatyta. SEM tyrimas neparodė ir atskirų plaušų pažeidimų. Po plovimo nepakito celiuliozės polimerizacijos laipsnis, tačiau palyginus virinto ir nevirinto popieriaus celiuliozės polimerizacijos laipsnį po pavyzdžių terminio sendinimo, pasirodė, kad, virinto popieriaus šis rodiklis išliko didesnis. Apibendrinus tyrimų rezultatus buvo padarytos išvados, kad popierinių rankraščių virinimas gali būti taikomas norint iš rankraščių pašalinti rūgštis bei didesnę dalį „perteklinės“ geležies ir padidinti popieriaus lankstumą. Dirbtinai pasendintų popieriaus pavyzdžių tyrimai parodė, kad po virinimo žymiai padidėja popieriaus stabilumas.

Nepaisant gerų rezultatų, negalima pamiršti, kad virinimas (kaip ir bet kuri kita konservavimo procedūra) nėra universalus rankraščių stabilizavimo metodas. Renkantis konservavimo metodą konkrečiam dokumentui apdoroti, reikia turėti omenyje ne tik virinimo ar kitos procedūros naudą, bet būtinai apsvarstyti ir galimą riziką. Be to, sėkmingai procedūrą galima atlikti tik numačius galimų pažeidimų priežastis ir būdus, kaip jų išvengti.

Detalus Kanados mokslininkų sėkmingai atliktos virinimo procedūros aprašymas publikuotas CAC (*Canadian Association for Conservation of Cultural Property*) žurnale [120].

#### **1.4.2. Neutralizavimas ir šarminimas**

Rūgščių įtaka popieriui efektyviau panaikinama ir šarminė atsarga įterpiama apdorojant dokumentus šarminiais tirpalais. Įprasti ir dažniausiai naudojami neutralizavimo bei šarminimo junginiai yra kalcio ir magnio junginiai: hidroksidai, karbonatai, rūgštieji karbonatai [123–126]

J. C. Arney su bendradarbiais yra atlikę eksperimentus ir aprašę, kad kalcio karbonatu pašarminame popieriuje lėčiau vyksta ir nuo deguonies nepriklausančios irimo reakcijos, ir reakcijos, kuriose dalyvauja deguonis. Autoriai spėjo, kad popieriuje esančių rūgščių neutralizavimas galbūt pasitarnauja ne tik celiuliozės rūgštinės hidrolizės, bet ir geležies bei vario jonų katalizuojamų oksidacijos procesų sulėtinimui [127].

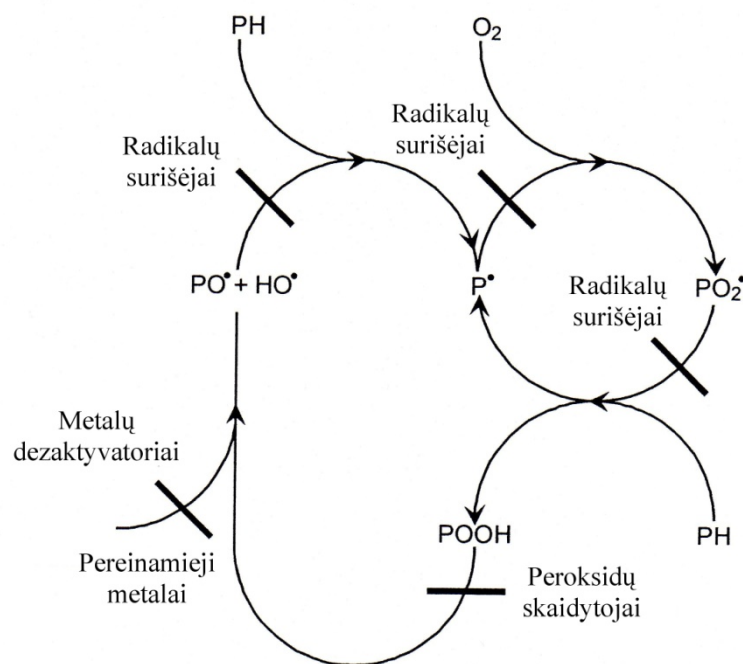
Neutralizavimo įtaką geležies ir vario junginių turinčio popieriaus stabilumui tyrė J. S. Chandru ir F. H. Hengemihle [128]. Eksperimento metu buvo lyginamas natrio hidrokarbonato tirpalu neutralizuoto metalų jonų turinčio popieriaus pavyzdžių irimas sendinant sausoje ir drėgnoje atmosferoje. Iš tyrimo rezultatų autoriai padarė išvadą, kad geležies ir vario katalizinis aktyvumas po neutralizavimo sumažėja tik sendinant popierių sausoje atmosferoje. Autoriai išskėlė prielaidą, kad, sendinant drėgmės turintį popierių, vyrauja irimo reakcijos, kuriose dalyvauja vanduo, todėl popieriaus irimą galima sulėtinti mažinant jo rūgštingumą ir drėgmės kiekį.

### **1.4.3. Oksidacinio irimo prevencija**

Siekiant sulėtinti ne tik hidrolitinį, bet ir oksidacinį metalo-galo rūgšties rašalu rašytų rankraščių irimą, jie gali būti apdorojami šarminiais tirpalais kartu su medžiagomis, kurios su katijonais sudaro chelatinius kompleksus [129–132]. Iš daugelio dokumentų šarminimui naudojamų vandeninių ir nevandeninių tirpalų popieriui su metalo-galo rūgšties rašalu stabilizuoti pastaruoju metu dažniausiai rekomenduojamas kalcio fitato/kalcio rūgščiojo karbonato tirpalas [129, 130, 133], kuriuo apdorojant rankraščius, neutralizuojamos rūgštys, įterpiama šarminės medžiagos atsarga, iš popieriaus išplaunama dalis pereinamųjų metalų jonų ir blokuojamas geležies(II) jonų poveikis [132, 134].

Rašalo ėduonies stabilizavimo sudarant su metalų jonais chelatinius junginius trūkumas tas, kad kompleksus sudarantys junginiai veikia atrankiai. Pavyzdžiui, blokuodamas geležies jonų veikimą, kalcio fitatas nėra efektyvus rankraščiams su rašalu ar dažais, turinčiais vario jonų.

Kiti svarbūs rašalo ėduonies sukkelto irimo stabdymo veiksniai yra apdorojimas medžiagomis, galinčiomis surišti oksidacijos metu susidarančius radikalus arba suskaidyti peroksidinius junginius, taip nutraukiant irimo reakcijų grandinę (16 pav.).



**16 pav.** Pereinamųjų metalų katalizuojamo organinių medžiagų oksidacijos proceso schema su galimais įvairių antioksidantų veikimo taškais [135]

Peroksidų skaidytojai suardo peroksidus, susidarant mažiau reaktingiems produktams, negu hidroksilo radikalai. Restauravimo praktikoje naudojami halogenidai, rodanidai [136, 137]. Ypač populiarūs įvairūs bromidai: natrio bromidas, amonio bromidas, dodeciltrimetilamonio bromidas, tetrabutilamonio bromidas. Šie antioksidatoriai yra efektyvūs įterpiant į popierių tiek vandeninių, tiek nevandeninių procedūrų metu, todėl naudojami kuriant nevandenines rankraščių apdorojimo sistemas. Iš radikalus surišančių medžiagų žinomas 2,6-di-butil-4-metilfenolis (BHT), kurio yra ištirtas teigiamas poveikis sendinamam popieriui [138], tačiau konservavimo praktikoje didesnio susidomėjimo sulaukia organiniai junginiai ir natūralūs (gamtiniai) antioksidantai [139–141].

Restauruojant ir konservuojant rašalo ėduonies pažeistus trapius istorinius rankraščius, jie dažnai tvirtinami įklijuojant. Nors tokių rankraščių stabilizavimo efektas dėl įklijuojimo želatinos tirpalais vertinamas prieštaringai, tačiau pastaraisiais metais vėl atliekami darbai, tiriant galimybes sulėtinti pereinamųjų metalų sukeltą popieriaus irimą apdorojant dokumentus želatinos tirpalais. Meyer ir Neumann teigia, kad katalizinis vario jonų veikimas gali būti blokuojamas susidarant vario-želatinos kompleksui. Tokių kompleksų susidarymo galimybė ir didesnis stabilizavimo efektas pasiekiamas naudojant specifiską – trumpagrandę želatiną [142].

#### 1.4.4. Rankraščių konservavimo procedūrų rizika ir nepageidaujami padariniai

Geležies-galo rašalu rašytų rankraščių stabilizavimas taikant vandenines procedūras turi būti labai gerai apsvarstytas. Dėl vandeninio apdorojimo gali pakisti popieriaus paviršiaus tekstūra, spalva, rašmenų intensyvumas. Be to, visada yra tikimybė, kad atsiras mechaninių pažeidimų. Vandenyje tirpūs junginiai gali migruoti iš rašalu padengtų vietų į aplinkines sritis ir dėl to aplink štrichus gali atsirasti ratilai. Nematomas, bet potencialiai labai žalingas procesas yra geležies jonų migravimas iš rašalo štrichų į aplinkines sritis ir į popieriaus lakšto gylį. Pastarojo dešimtmečio tyrimai rodo, kad vandenyje tirpus Fe(II) sulfatas vandeninių procedūrų metu gali pasklisti popieriuje ir kad prielaidos dėl geležies(II) jonų destruktivaus poveikio išplitimo į rašalu nepadengtas sritis yra pagrįstos. E. Eusman ir K. Mensch yra apibendrinę rezultatus, gautus tiriant geležies jonų pasiskirstymą popieriuje prieš plovimo bei drėkinimo procedūras ir po jų [143–145]. Skleidžiamosios elektroninės mikroskopijos (SEM) ir rentgeno spindulių dispersijos (EDX) analizės metodais ištyrus daugybę pavyzdžių, rezultatai aiškiai parodė, kad drėkinant skirtingus pavyzdžius geležies jonų migravimas nėra vienodas ir kad tokia pat vandeninė procedūra gali nevienodai paveikti skirtingų rūšių geležies-galo rašalą.

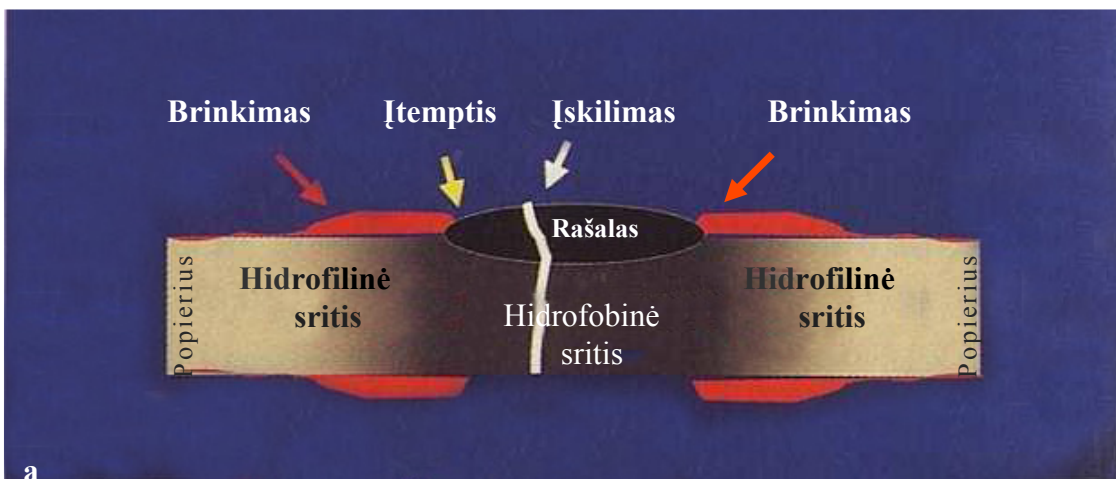
Konservavimo ir restauravimo procedūrų (ypač vandeninių) metu migruojant rašalo komponentams, gali pakisti šalia rašalo štrichų esančio popieriaus spalva, rašalo komponentai migruoti į lakšto gylį, gali pablukti rašalas (17 pav.). Žinoma, apdorojant istorinius rankraščius tokie pokyčiai nėra leistini, todėl prieš apdorojimą kiekvienas dokumentas turi būti kruopščiai tiriamas, įvertinant norimą pasiekti apdorojimo efektą ir galimą riziką.



**17 pav.** Plovimo procedūrų metu vykstančių nepageidaujamų padarinių pavyzdžiai: a) horizontalus rašalo migravimas; b) transversalus rašalo migravimas; c) rašalo spalvos pokytis [146]

Labai svarbu, kad procedūrų metu rankraščiai nebūtų mechaniškai pažeidžiami. Atliekant vandenines procedūras kartais nepakanka imtis tokių atsargumo priemonių, kaip rankraščio merkimas padėjus ant tvirto pagalbinio lakšto ar tirpalo judėjimo vengimas. Mechaninių pažeidimų gali atsirasti dėl to, kad atskiros rankraščio sritys (ypač tos, kurios padengtos rašalu) senėjimo metu gali būti pasidariusios labai hidrofobiškos, todėl vandeniniuose tirpaluose negali išbrinkti. Tuo tarpu šalia esančios hidrofiliškos sritys vandeninių procedūrų metu išbrinksta, ir dėl atsiradusių įtempimų rankraščio popieriuje gali atsirasti įskilimų net procedūros metu dokumentui saugiai gulint ant tvirto pagalbinio lakšto, kai nejuda nei pats dokumentas, nei jį supantis tirpalas (18 pav.)





**18 pav.** Mechaninis pažeidimas, atsiradęs dėl nevienodo gretimų rankraščio sričių brinkimo: a) brinkimo schema; b) įskilimas istorinio rankraščio fragmente [147]

Nors metalo-galo rūgšties rašalu rašytų rankraščių irimo ir stabilizavimo procesai vis dar tyrinėjami, tačiau atlikti tyrimai ir padarytos svarbios išvados apie pagrindinius destrukciją sukeliančius veiksnius – rūgštinę celiuliozės hidrolizę ir pereinamųjų metalų katalizuojamą oksidazinį irimą – akivaizdžiai įrodo, kad irimo negalima sustabdyti vien tik neutralizavimo ir šarminimo procedūromis. Būtina iš popieriaus pašalinti tirpius pereinamųjų metalų junginius arba padaryti juos chemiškai inertiškais.

Kita vertus, apsvarsčius nepageidaujamų padarinių riziką ir atsižvelgus į visus veiksnius, konservavimo praktikoje gali būti priimami įvairūs sprendimai: rašalo ėduonies pažeistą dokumentą tik sutvirtinti fizinėmis priemonėmis, taikyti jam vandeninį ar nevandeninį apdorojimą ar atlikti pasyvaus konservavimo procedūras [148].

## 2. EKSPERIMENTO METODIKA

### 2.1. Reagentai ir medžiagos

Modeliniam rašalui gaminti naudoti šie gryni cheminiai reagentai ir medžiagos: geležies(II) sulfatas ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; *Fluka*, Vokietija), vario sulfatas ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; *Fluka*, Vokietija), natrio chloridas ( $\text{NaCl}$ ; *Aldrich*, Vokietija), acto rūgštis ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 98 %; *Lachema*, Čekija), kalio aliuminio alūnas ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; *Aldrich*, Vokietija), galo rūgštis ( $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COOH}$ ; *Aldrich*, Vokietija), gumiarabikas (*Kremer pigmente*, Vokietija), taninas (*Kremer pigmente*, Vokietija), druskos rūgštis ( $\text{HCl}$ ; *Lachema*, Čekija), fenolis ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ; *Aldrich*, Vokietija). Naudotos gamtinės medžiagos: ąžuolo žievė (Švenčionių vaistažolės, Lietuva), raudonasis vynuogės (Bulgarija), vyšnių sakai (*ZAO*, Rusija), galo riešutai (*Kremer Pigmente*, Vokietija), gumiarabikas (*Kremer Pigmente*, Vokietija), kempėsmedžio ekstraktas (*Kremer Pigmente*, Vokietija).

Modelinių rankraščių stabilizavimo tirpalams gaminti naudotos šios medžiagos: kalio jodidas ( $\text{KI}$ ; *Aldrich*, Vokietija), kalcio hidroksidas ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; *Riedel-de Haën AG*), kalcio chloridas ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; *Peaxum*), magnio sulfatas ( $\text{MgSO}_4$ ; *Peaxum*), 3-aminopropiltrioksasilanas – APTES ( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ; *Fluka*, Vokietija), 2-propanolis ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ; *Lachema*, Čekija), etanolis ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; *Peaxum*), 1-butanolis ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ; *Peaxum*). Celiuliozės polimerizacijos laipsnio nustatymui: vario hidroksidas ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; *Aldrich*, Vokietija), etilendiaminas ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ; *Fluka*, Vokietija).

Šarminimo efektyvumo tyrimui be medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriaus naudotas istorinis celiuliozės popierius G, kurio pH vertė – 5,23. Tai Rusijos imperijos herbinis popierius su vandenženkliais – ereliais. Toks popierius paplito paskelbus Rusijos imperatoriaus Petro I 1699 metų sausio 23 d. įsaką dėl herbinio popieriaus naudojimo. Tiksliai tiriamojo lakšto pagaminimo data nėra žinoma, tačiau Lietuvos nacionalinės bibliotekos Retų knygų ir rankraščių skyriaus specialistų nuomone šis popierius pagamintas XIX a. pirmojoje pusėje (apie 1820–1840 metus).

## **2.2. Šarminimo medžiagų sintezė**

### **2.2.1. Kalcio hidroksido sintezė vandeninėje terpėje**

Pagaminti vandeniniai tirpalai (100 ml 0,8M NaOH ir 100 ml 0,4M CaCl<sub>2</sub>) pašildyti atskirose kolbutėse iki 85 °C ir azoto atmosferoje sumaišyti trigurklėje kolboje taip, kad reakcijos mišinio temperatūros pokytis neviršytų ±1 °C. Gauta suspensija atšaldyta iki kambario temperatūros. Nupylus vandenį nuosėdos plautos distiliuotu vandeniu (1:10) ir 5 kartus centrifuguotos (5000 aps./min.). Šalutinio produkto (NaCl) nustatymui naudotas AgNO<sub>3</sub> testas. Suspensija koncentruota vandens siurbliuko vakuume 40°C temperatūroje, kol santykis H<sub>2</sub>O/Ca(OH)<sub>2</sub> pasiekė 0,8 [149, 150]. Reakcijos produktai tirti IR spektrinės analizės ir Rentgeno difrakcinės analizės (XRD) metodais. Susintetinta medžiaga toliau naudota šarminimo sistemų ruošimui.

### **2.2.2. Magnio hidroksido sintezė**

Pagaminti vandeniniai tirpalai - 100 ml 2M NaOH ir 100 ml 1M MgSO<sub>4</sub> tirpalo - atskirose kolbutėse pašildyti iki 85 °C ir sumaišyti trigurklėje kolboje (azoto atmosferoje) supilant taip, kad reakcijos mišinio temperatūros pokytis neviršytų ±1 °C. Gauta suspensija atšaldyta iki kambario temperatūros. Vanduo nupiltas, nuosėdos praplautos distiliuotu vandeniu santykiu (1:10) ir centrifuguotos 5 kartus (5000 aps./min). Šalutinio produkto NaCl nustatymui naudotas AgNO<sub>3</sub> testas. Suspensija koncentruota vandens siurbliuko vakuume 40 °C temperatūroje [151]. Reakcijos produktai tirti IR spektrinės analizės ir Rentgeno difrakcinės analizės (XRD) metodais. Susintetinta medžiaga toliau naudota šarminimo sistemų ruošimui.

## **2.3. Tirpalų receptūros**

### **2.3.1. Modelinio rašalo receptūros**

Eksperimentams naudotas modelinis rašalas buvo pagamintas pagal šiuos senovinius receptus [152]:

1. Pfalco rašalas iš raudonojo vyno: 100 ml raudonojo vyno sumaišoma su 5,0 g susmulkintų vyšnių sakų ir 4,0 g suodžių. Gautas mišinys laikomas 2 savaites uždareme inde, kasdien suplakamas.

2. Ažuolo žievės ekstrakto rašalas: 61,0 g susmulkintos ažuolo žievės užpilama 610 ml distiliuoto vandens ir paliekama 3 paroms. Vėliau mišinys 4 val. verdamas ant mažos ugnies ir garinamas, kol lieka apie 90 ml skysčio, po to atšaldomas ir filtruojamas. Į šį mišinį įpilama 30 ml raudonojo vyno, sumaišoma ir verdant lėtai garinama, kol lieka 50 ml skysčio.

3. Galo riešutų rašalas: 16 ml šalto distiliuoto vandens ir 1 ml 10 % acto rūgšties ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) tirpalo užpilama ant 1,0 g susmulkintų galo riešutų, 0,53 g geležies(II) sulfato ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ir 0,53 g susmulkinto gumiarabiko. Gautas mišinys 8 savaites laikomas pridengtame inde, kasdien suplakamas, vėliau filtruojamas.

4. Juodas rašalas su geležies (II) sulfatu: 66,8 ml distiliuoto vandens sumaišoma su 7,68 g susmulkintų galo riešutų, mišinys paliekamas 3 paroms. Po to į mišinį pridedama 2,52 g geležies (II) sulfato ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 0,20 g natrio chlorido ( $\text{NaCl}$ ), 2 ml 10 % acto rūgšties ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) tirpalo ir 0,32 g alūno ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). Gautas mišinys 2 savaites laikomas uždareme inde, kasdien suplakamas, vėliau filtruojamas.

5. Juodas rašalas su vario sulfatu: 66,8 ml distiliuoto vandens sumaišoma su 7,68 g susmulkintų galo riešutų, mišinys paliekamas 4 paroms. Po to į mišinį pridedama 2,52 g vario sulfato ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), 0,20 g natrio chlorido ( $\text{NaCl}$ ), 2 ml 10 % acto rūgšties ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) tirpalo ir 0,31 g kalio aliuminio alūno ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). Gautas mišinys 2 savaites laikomas uždareme inde (kasdien suplakant), po to filtruojamas.

6. Kempešo rašalas: 100 ml distiliuoto vandens sumaišoma su 20,0 g kempesmedžio ekstrakto. Po to į mišinį pridedama 1,5 g susmulkinto gumiarabiko ir 0,1 g kalio chromo alūno ( $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). Mišinys paliekamas 4 paroms.

7. Vokiškas receptas A: 48 ml distiliuoto vandens sumaišoma su 4,0 g galo rūgšties ( $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COOH}$ ) ir 1,0 g susmulkinto gumiarabiko. Po to pridedama 1,0 g geležies(II) sulfato ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Gautas mišinys paliekamas stovėti kelias dienas, po to filtruojamas.

8. Vokiškas receptas B: 100 ml distiliuoto vandens sumaišoma su 2,34 g tanino ir 0,77 g galo rūgšties ( $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COOH}$ ). Po to į mišinį pridedama 3,0 g geležies (II) sulfato ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 1,0 g susmulkinto gumiarabiko, 0,7 g 10% druskos rūgšties ( $\text{HCl}$ ) tirpalo ir 0,1 g fenolio ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ). Gautas mišinys gerai išmaišomas ir keletą dienų laikomas uždareme inde. Po to nufiltruojamas.

Pagaminto rašalo charakteristikos pateiktos 2 lentelėje.

**2 lentelė.** Tyrimams naudoto modelinio rašalo charakteristikos [110]

<b>Eil. Nr.</b>	<b>Pavadinimas</b>	<b>Sudedamosios dalys</b>	<b>pH</b>
<b>1.</b>	Pfalco rašalas iš raudonojo vyno	Raudonasis vynas, vyšnių sakai, suodžiai.	3,51
<b>2.</b>	Ažuolo žievės ekstrakto rašalas	Ažuolo žievė, raudonasis vynas, distiliuotas vanduo.	3,69
<b>3.</b>	Galo riešutų rašalas	Galo riešutai, geležies (II) sulfatas, gumiarabikas, acto rūgštis, distiliuotas vanduo.	1,66
<b>4.</b>	Juodas rašalas su geležies(II) sulfatu	Galo riešutai, geležies (II) sulfatas, kalio aliuminio alūnas, natrio chloridas, acto rūgštis, distiliuotas vanduo.	1,52
<b>5.</b>	Juodas rašalas su vario sulfatu	Galo riešutai, vario sulfatas, kalio aliuminio alūnas, natrio chloridas, acto rūgštis, distiliuotas vanduo.	2,14
<b>6.</b>	Kempešo rašalas	Kempešmedžio ekstraktas, gumiarabikas, kalio chromo alūnas, distiliuotas vanduo.	5,73
<b>7.</b>	Vokiškas receptas A	Galo rūgštis, gumiarabikas, geležies (II) sulfatas, distiliuotas vanduo.	1,94
<b>8.</b>	Vokiškas receptas B	Galo rūgštis, taninas, gumiarabikas, geležies sulfatas (II), druskos rūgštis, fenolis, distiliuotas vanduo.	1,62

### **2.3.2. Stabilizavimo tirpalų receptūros**

Kalcio ir magnio hidroksido suspensijos gautos 15 min. suspensuojant ultragarsinėje vonioje po 10 g  $\text{Ca(OH)}_2$  ar  $\text{Mg(OH)}_2$  1 litre etanolio, 2-propanolio ar butanolio [154]. Vandeningas kalcio hidroksido tirpalas gamintas tirpinant 1,85 g medžiagos 1 litre distiliuoto vandens. Naudojamo sotaus tirpalo skaidrios fazės pH vertė – 12.

Šarminės medžiagos 3-aminopropiltrioksilano (APTES) tirpalas buvo paruoštas 6 g APTES ištirpinus 100 g 2-propanolio.

Antioksidanto kalio jodido (KI) tirpalas paruoštas 3 g KI ištirpinus 10 ml distiliuoto vandens ir sumaišius su 300 g 2-propanolio.

## **2.4. Sistemos popierius-rašalas modelinių bandinių gaminimas**

### **2.4.1. Modelinio popieriaus gaminimas**

Tyrimams pagamintas dviejų rūšių popierius: iš medvilnės plaušų (vidutinis plaušų ilgis ~10–40 mm) vandeninės suspensijos ir iš sulfatinės eukalipto celiuliozės plaušų (vidutinis plaušų ilgis ~1 mm) vandeninės suspensijos. Abiejų rūšių popieriaus gramatūra 70 g/m<sup>2</sup>. Popierius buvo pagamintas Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Dokumentų konservavimo ir restauravimo centre danų restauratoriaus ir inžinieriaus Per M. Laursen sukonstruota popieriaus gaminimo mašina. Visi popieriaus lakštai (maždaug A4 formato) buvo suformuoti ant sintetinio popieriaus liejimo mašinos sietelio, o po to dėti ant vakuuminio stalo, kur pašalinta didžioji dalis vandens. Pagamintas lietas popierius presuotas mechaniniame prese tarp sintetinės neaustinės medžiagos (polipropileno) ir filtravimo popieriaus lakštų. Sudrėkęs filtravimo popierius keletą kartų buvo pakeistas sausu, kol lietas popierius visiškai išdžiūvo. Išdžiūvęs popierius 10 dienų buvo presuotas tarp filtravimo popieriaus lakštų mechaniniame prese. Eksperimentui iš pagaminto popieriaus buvo iškirpti 3 cm x 6 cm dydžio medvilnės ir eukalipto popieriaus pavyzdėliai.

### **2.4.2. Sistemos *popierius-rašalas* modelinių bandinių ir stabilizavimo tirpalais apdorotų bandinių gaminimas**

Paruošti visų rūšių rašalu įgirdyto popieriaus bandiniai: atskiri 3 cm x 6 cm dydžio medvilnės ir eukalipto popieriaus lakšteliai buvo merkami į skirtingos rūšies rašalą, palaikomi 1 min., ištraukiami ir išdžiovinami kambario temperatūroje.

Merkami į stabilizavimo tirpalus: Eukalipto (E) ir medvilnės (M) celiuliozės ir senojo istorinio popieriaus (G) lakšteliai merkti į pagamintas šarminimo suspensijas ar tirpalus, išlaikyti 30 min. ir išdžiovinti kambario temperatūroje.

Gryno bei rašalu įmirkyto popieriaus bandiniai buvo įmirkyti antioksidanto ir šarminės medžiagos tirpalais: antioksidanto (KI) tirpale 10 minučių buvo mirkomi medvilnės popieriaus, eukalipto celiuliozės popieriaus bei rašale įmirkyto ir išdžiovinto tokios pat sudėties popieriaus bandiniai. Antioksidanto tirpale įmirkyti ir išdžiovinti bandiniai buvo 10 minučių mirkomi šarminės medžiagos (APTES) tirpale 2-propanolyje. Įmirkyti popieriaus bandiniai išdžiovinti kambario temperatūroje.

### 2.4.3. Modelinių bandinių dirbtinis sendinimas

Sendinimo būdai: 1) sausas terminis sendinimas atviruose induose: 10, 20, 30 ir 90 parų 105 °C temperatūroje; 2) sendinimas švitinant UV spinduliais: bangų ilgis 248 – 580 nm, aplinkos temperatūra 42 °C, santykinis drėgnis 65 %; 2) terminis sendinimas užlydytose ampulėse: 90 parų 80 °C temperatūroje; 3) terminis sendinimas tarp filtravimo popieriaus ir stiklo plokštelių: 90 parų 80 °C temperatūroje.

### 2.5. Aparatūra ir tyrimo metodai

Centrifuga *Eppendorf 5415 D*, IR spektrofotometras *Perkin – Elmer Spectrum BX FT-IR System*, ultragarsinė vonelė *Bandelin Sonorex RK 52 H*, 35kHz, svarstyklės *Sartorius CP 153-OCE*, pH-metras *Mettler Toledo MP 220*, elektrodas *In Lab 420*, magnetinė maišyklė *Kartell TK 22*, kaitinimo krosnys *SNDL 67/350* ( $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ) ir *Hot Plate LKW* ( $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ), kvarco lempa *DRT-400* (skleidžiamų bangų ilgis 248 – 580 nm); optinis mikroskopas *Olympus SZ40*.

Popieriaus paviršius tirtas atominės jėgos mikroskopu (AJM) *Veeco Bioscope 2* vibruojančio zondo metodu. Maksimalus skenavimo laukas iki 100 x 100  $\mu\text{m}$ ; matavimų matrica iki 1024 x 1024 taškų; maksimalus matavimo aukštis 15  $\mu\text{m}$ ; lateralinė skiriamoji geba 2 nm; vertikalioji skiriamoji geba 0,1–0,2 nm. Matavimų metu buvo fiksuoti topografiniai, svyravimų amplitudės nuokrypio ir faziniai vaizdai.

Rentgeno difrakcinė analizė (XRD) atlikta Miunsterio Universitete. SEM nuotraukos darytos Lietuvos Mokslų Akademijos Chemijos ir cheminės technologijos institute skleidžiamuoju elektroniniu mikroskopu *EVO 50XVP*.

**Bandinių pH vertės** buvo nustatytos matuojant popieriaus šalto vandeninio ekstrakto pH pagal tarptautinį standartą ISO 6588 – 1:2005 [154]. Skalpelio buvo priskutama apie 0,02 g sauso popieriaus plaušų, dedama į mėgintuvėlį, užpilama 1 ml demineralizuoto vandens ir paliekama brinkti 30 min. Po to popieriaus plaušų suspensija 5 min. buvo intensyviai maišoma stikline lazdele. Ekstraktas 1 val. paliekamas kambario temperatūroje (+20 °C), kad nusėstų popieriaus plaušai. Ektrakto skaidriosios fazės pH buvo matuotas Šveicarijos bendrovės *Mettler Toledo* stacionariu pH-metru *MP 220*. Naudotas stiklo elektrodas *InLab 423*, skirtas matavimams mikrokiekiuose. Kiekvieno bandinio pH vertės nustatymui buvo ruošiami po dvi plaušų ekstrakto porcijas. Gautiems duomenims smarkiai skiriantis (daugiau negu 0,2), buvo ruošiamos naujos ekstrakto porcijos. Iš gautų duomenų buvo apskaičiuojama popieriaus bandinio vidutinė pH vertė.

**Istorinio popieriaus (G) įklijinimas** nustatytas stebint plaušų mėginio reakciją su indikatoriumi  $\alpha$ -nitrozo  $\beta$ -naftoliu. Mikroskopas *Olympus SZ40*, didinimas – 80 kartų.

**IR spektrai** registruoti spektrofotometru *Perkin – Elmer Spektrum BX FT-IR System*. Tiriamieji popieriaus bandiniai buvo mechaniškai susmulkinami, sumaišomi su 100 °C temperatūroje išdžiovintu kalio bromidu (KBr) ir presuojami į tabletes. IR spektro sugerties juostos registruotos 4000–625  $\text{cm}^{-1}$  srityje.

**Tirpalų klampa** matuota stikliniu kapiliariniu viskozimetru *SCHOTT (Typ 530 13/Ic*, viskozimetro konstanta  $K = 0,03 \text{ mm/s}^2$ ). Ribinis vario etilendiamine ištirpintos celiuliozės tirpalo klamos skaičius  $[\eta]$  buvo nustatytas remiantis tarptautiniu standartu ISO 5351/04 [155]. Matuotas vienodo tūrio tirpiklio ir polimero – celiuliozės – tirpalo ištekėjimo laikas, kai:  $\eta/\eta_0 \approx \tau/\tau_0$ , kur  $\tau$  - polimero tirpalo ištekėjimo per kalibruotą kapiliarą trukmė, s;  $\tau_0$  - tirpiklio ištekėjimo per kalibruotą kapiliarą trukmė, s;  $\eta$  - polimero tirpalo klampa;  $\eta_0$  - tirpiklio klampa. Tirpiklis – vario etilendiaminas.  $\tau$  ir  $\tau_0$  vertės gautos apskaičiavus penkių matavimų rezultatų vidurkį.

**Šarminės medžiagos kiekis popieriuje** apskaičiuotas iš titravimo NaOH tirpalu rezultatų pagal standartą ISO 10716:1994(E) [156]: 0,1 g susmulkinto bandinio sudedama į 50 ml kolbutę, pridedama 10 ml distiliuoto vandens ir virinama 5 min. Atvėsinus iki kambario temperatūros, į tą pačią kolbutę įpilama 2 ml 0,1M HCl tirpalo ir pakaitinama iki virimo. Gautas tirpalas atvėsinamas ir, pridėjus 1 lašą indikatoriaus metiloranžinio, nutitruojamas 0,1M NaOH tirpalu. Rezultatai apskaičiuojami pagal formulę:

$$X\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = \frac{V_0 - V_1}{V_0 \cdot V_2} \cdot \frac{c(\text{HCl})}{m};$$

Čia  $V_0$  – titranto (NaOH tirpalo) tūris, ml,  $V_1$  – titruojamos medžiagos X tirpalo tūris, ml,  $V_2$  – nutitruoto HCl tirpalo tūris, ml,  $c$  – HCl koncentracija,  $m$  – titruojamos medžiagos X masė.



### **3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS**

#### **3.1. Popieriaus irimo priklausomybės nuo rašalo sudėties ir sendinimo sąlygų tyrimas**

Tyrimams buvo naudotas dviejų rūšių popierius: vienas pagamintas iš medvilnės, kitas – iš sulfatinės eukalipto celiuliozės. Popierius buvo specialiai pagamintas taip, kad jo struktūra būtų kiek galima panašesnė į senojo rankinio sėmimo popieriaus struktūrą: lakšte nėra vyraujančios pluošto krypties, jis išdžiovintas kambario temperatūroje, taip išvengiant dėl aukštos temperatūros poveikio vykstančio plaušų suragėjimo. Popieriuje nėra jokių priedų, jis neklįjintas, kad papildomos medžiagos neapsunkintų tyrimo. Dviejų rūšių popierius tirtas norint nustatyti popieriaus stabilumo priklausomybę nuo jį sudarančio pluošto ypatumų. Medvilnės pluoštas yra sudarytas beveik vien tik iš celiuliozės ir popieriaus gaminimui yra naudojamas neperdirbtas. Tuo tarpu gaunant celiuliozę iš eukalipto medienos, pluoštas perdirbamas iš medienos masės atskiriant ligniną. Gryninant medienos celiuliozę, jos molekulėse gali įvykti cheminių ir struktūrinių pokyčių, gautoje celiuliozės masėje gali būti likę hemiceliuliozių ar lignino likučių. Todėl eukalipto celiuliozės ir medvilnės celiuliozės popieriaus reakcija į tuos pačius destrukciją lemiančius veiksnius gali būti skirtinga.

Šios darbo dalies tikslas – ištirti pagal senovinius receptus pagaminto skirtingos sudėties modelinio rašalo bei sendinimo sąlygų įtaką medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriaus destrukcijai terminio sendinimo ir sendinimo veikiant ultravioletiniais spinduliais metu.

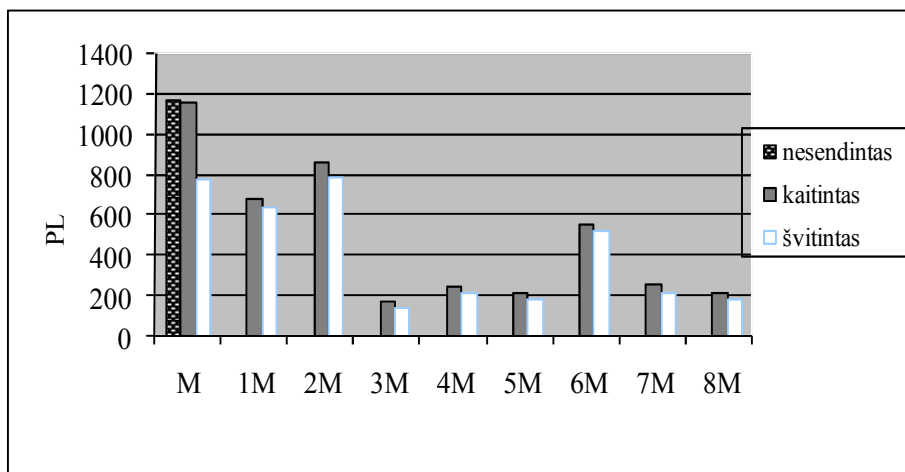
Destrukcijos veiksnių įtaka popieriui buvo vertinama atsižvelgiant į sendinimo metu įvykusius popierių sudarančios celiuliozės funkcinių grupių, jos polimerizacijos laipsnio ir popieriaus pH verčių pokyčius.

##### **3.1.1. Rašalo sudėties ir sendinimo sąlygų įtakos celiuliozės polimerizacijos laipsnio kitimui tyrimas**

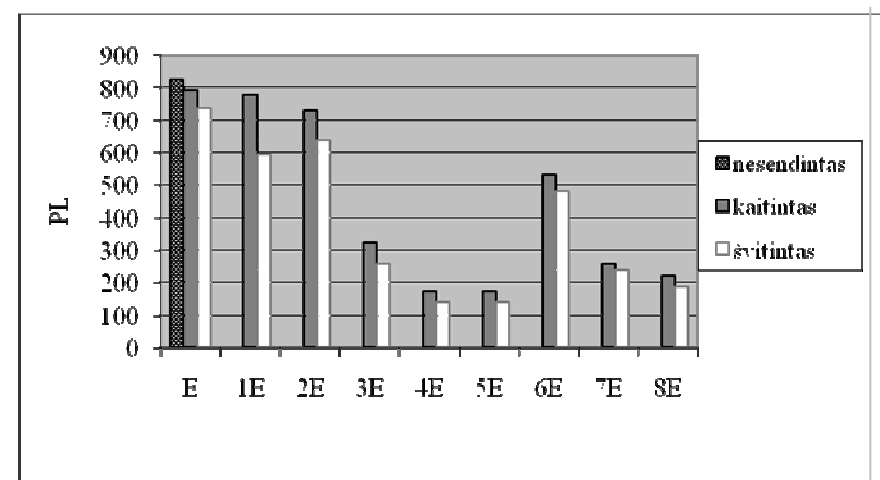
Gerai žinoma, kad vienas svarbiausių popieriaus irimo faktorių yra rūgščių katalizuojama jį sudarančios celiuliozės hidrolizė, kurios metu skyla šio gamtinio polisacharido makromolekulių glikozidiniai ryšiai, trumpėja makromolekulės, todėl mažėjantis celiuliozės polimerizacijos laipsnis gali būti vienas pagrindinių popieriaus

destrukcijos rodiklių. Kadangi eksperimentui naudotas visų rūšių rašalas parūgština tiriamąjį popierių, rūgštinė hidrolizė yra vienas tikėtinių jo irimo mechanizmų.

Polimerų, kurių makromolekulės linijinės, polimerizacijos laipsnis yra tiesiog proporcingas jų tirpalų klampai, todėl celiuliozės polimerizacijos laipsnis – jos makromolekulių vidutinio ilgio rodiklis, ekvivalentiškas vidutinei molekulinei masei – gali būti nustatomas viskozimetriniu būdu. Šiame darbe nustatytas dviem būdais pasendinto gryno medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriaus bei aštuonių rūšių skirtingos sudėties rašalu (1–8) įmirkyto tokio pat popieriaus celiuliozės, ištirpintos vario etilendiamine klamos skaičius ( $\eta$ ) ir apskaičiuotas celiuliozės polimerizacijos laipsnis PL). Rezultatai pateikti 19, 20 paveiksluose.



**19 pav.** Skirtingai pasendinto gryno medvilnės popieriaus (M) bei skirtingu rašalu įmirkyto medvilnės popieriaus (1M–8M) celiuliozės polimerizacijos laipsnio palyginimas



**20 pav.** Skirtingai pasendinto eukalipto celiuliozės popieriaus (E) bei skirtingos sudėties rašalu įmirkyto tokio pat popieriaus (1E–8E) celiuliozės polimerizacijos laipsnio palyginimas

Iš 19 paveiksle pateiktų rezultatų matyti, kad grynios medvilnės popieriaus celiuliozės polimerizacijos laipsnis po sendinimo išlieka didesnis už rašalu įgirdyto to paties popieriaus celiuliozės polimerizacijos laipsnį (išimtis – UV spinduliuose sendintas popierius su antru rašalu). Vadinasi, visų rūšių rašalas pluoštą veikia destruktiviai. Palyginus gryno medvilnės popieriaus ir rašalu įmirkyto popieriaus celiuliozės polimerizacijos laipsnio pokyčius po sendinimo, matyti, kad ypač smarkiai (apie 80 %) sumažėjo popieriaus su 3-čiu, 5-tu ir 8-tu rašalu celiuliozės PL. Panašus ir 4-to bei 7-to rašalo poveikis: šiuo rašalu įmirkyto popieriaus celiuliozės polimerizacijos laipsnis sumažėjo apie 70 %. Dėl 6-to rašalo įtakos medvilnės popieriaus celiuliozės PL sumažėjo apie 50%. Mažiausią įtaką medvilnės popieriaus celiuliozei padarė 1-mas (PL sumažėjo apie 40 %) ir 2-ras rašalas (PL sumažėjimas apie 25 %).

Panašiai rašalas veikia ir eukalipto celiuliozė. 20 paveiksle matyti, kad visų rūšių rašalu įmirkytos eukalipto celiuliozės polimerizacijos laipsnis po sendinimo sumažėjo labiau negu grynios eukalipto celiuliozės PL. Ypač smarkiai suiro popierius su 4-tu ir 5-tu rašalu: jį sudarančios celiuliozės PL sumažėjo daugiau kaip 80 %. Žymiai (iki 60–70 %) sumažėjo ir popieriaus su 3-čiu, 7-tu bei 8-tu rašalu celiuliozės PL. Mažiausia 1-mo ir 2-ro rašalo įtaka: šiuo rašalu įmirkyto termiškai sendinto (kaitinto) eukalipto popieriaus celiuliozės PL sumažėjo 6–12 %, o sendinto UV spinduliuose – 19–28 %.

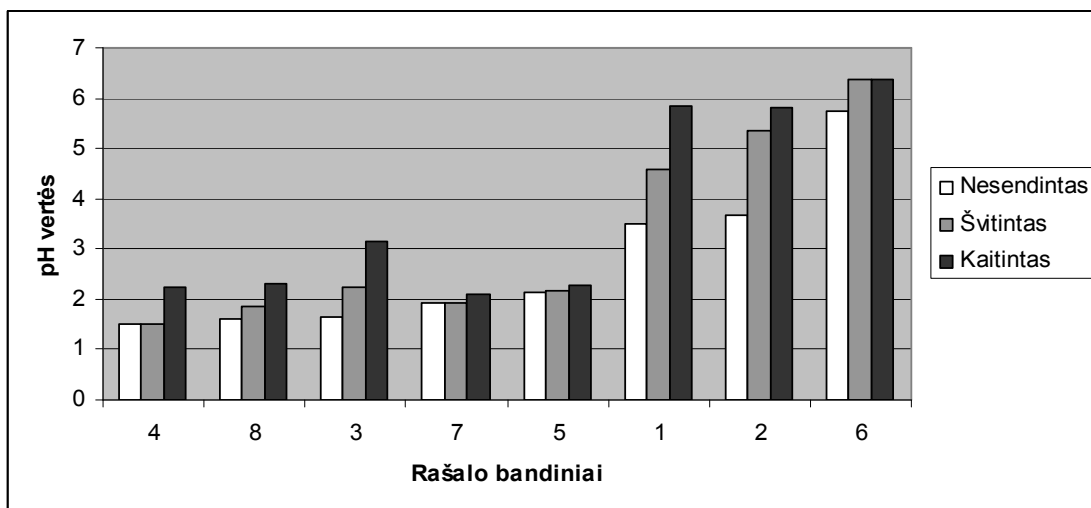
Mažesniu destruktiviu poveikiu abiejų rūšių popieriui pasižymėjo mažiau rūgštus 1-mas, 2-ras ir 6-tas rašalas, kurio sudėtyje nebuvo geležies ar vario junginių. Iš dirbtinio sendinimo veiksmų didesnę įtaką padarė švitinimas ultravioletiniais spinduliais. Yra žinoma, kad UV spinduliai gali sužadinti celiuliozės pluošto skilimą susidarant laisviesiems radikalams, kurie lengvai prisijungia aplinkos oro deguonį, sudarydami nestabilius peroksidinius junginius, galinčius dalyvauti tolesniame celiuliozės destrukcijos procese. Dėl terminio sendinimo abiejų rūšių popierių sudarančios celiuliozės polimerizacijos laipsnis kito šiek tiek mažiau.

Medvilnės popieriaus (tiek grynio, tiek ir su rašalu) celiuliozės polimerizacijos laipsnis po sendinimo išliko didesnis už eukalipto celiuliozės popieriaus PL. Gali būti, kad skirtingas rašalo bei sendinimo faktorių poveikis vienam ir kitam popieriui priklauso ne tik nuo prieš sendinimą buvusio skirtingo polimerizacijos laipsnio (nesendintos medvilnės celiuliozės PL buvo 1178, eukalipto celiuliozės – 828), bet ir nuo didesnio pradinio medvilnės celiuliozės stabilumo.

### 3.1.2. Rašalo įtakos sistemos *popierius-rašalas* pH kitimui tyrimas

Senėjimo metu popieriuje susidaro rūgštinių celiuliozės destrukcijos produktų, dėl kurių kinta terpės pH vertė, todėl tiriant popieriaus irimo procesus dažnai vertinami popieriaus ekstraktų vandenilinio rodiklio pokyčiai. Šiame darbe buvo tirtas rašalu įmirkyto popieriaus ir gryno rašalo pH verčių kitimas dirbtinio sendinimo metu. Sendinant vykstantiems rašalo rūgštingumo pokyčiams įvertinti visų rūšių rašalas buvo išgarintas, o likę sausi komponentai sendinti termiškai (10 parų 105 °C temperatūroje) bei 10 parų veikiant UV spinduliais – taip pat, kaip ir rašalu įmirkytas popierius.

Sendinto ir nesendinto gryno rašalo pH verčių matavimo rezultatai pateikti 21 paveiksle.



21 pav. Nesendinto ir skirtingai pasendinto rašalo pH verčių palyginimas

21 paveiksle matyti, kad po sendinimo visų rūšių rašalo pH vertės padidėjo. Tai gali būti susiję ne tik su sendinant vykusiais rašalo komponentų pokyčiais, bet ir su lakių rūgštinių rašalo komponentų pasišalinimu (1-mo ir 2-ro rašalo sudėtyje buvo raudonojo vyno, 3-čio, 4-to ir 5-to rašalo sudėtyje – acto rūgšties, 8-tame rašale – druskos rūgšties). Šią išvadą galima patvirtinti ir faktu, kad rašalo pH vertės labiau padidėjo po kaitinimo (išskyrus 6-tą rašalą, kurio sudėtyje nebuvo rūgšties).

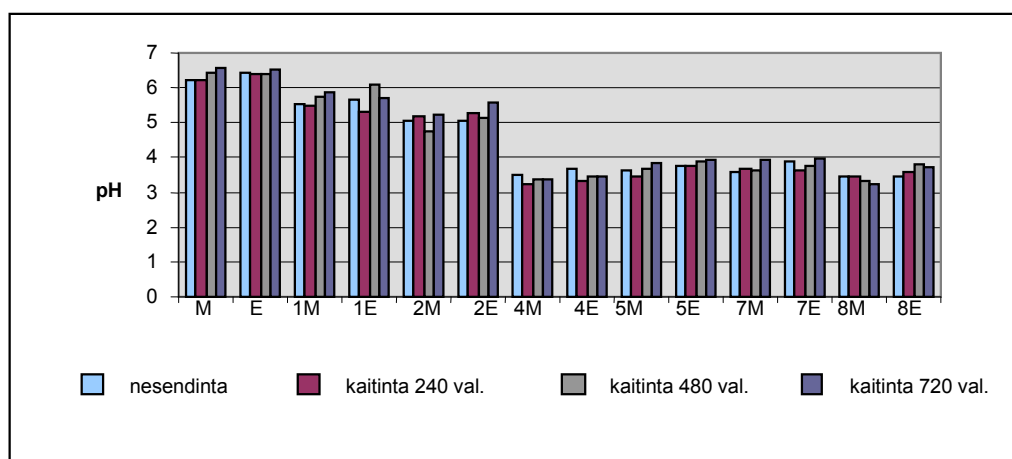
Tiriant, kaip dėl dirbtinio sendinimo kinta popieriaus su rašalu pH vertės, sendinti ir matuoti šešių rūšių rašalu įmirkyti popieriaus bandiniai. Netirtas 3-čio rašalo, kuris savo sudėtimi panašus į 4-tą rašalą, ir silpnai rūgštaus nedidele įtaka popieriui pasižymėjusio 6-to rašalo poveikis.

Popieriaus su rašalu pH verčių matavimo rezultatai pateikti 3 lentelėje.

**3 lentelė.** Medvilnės popieriaus (M), eukalipto popieriaus (E) ir rašalu įmirkyto popieriaus pH vertės prieš sendinimą ir po dvejopo dirbtinio sendinimo (skaičius prie E ir M rodo rašalo, kuriuo įmirkytas popierius, numerį)

Rašalo pH vertė	Bandinio pavadinimas	Bandinių pH vertės						
		Prieš sendinimą	Po terminio sendinimo (kaitinimo 105 °C temp.)			Po sendinimo UV spinduliuose (švitinimo)		
			240val.	480val.	720val.	240val.	480val.	720val.
	M	6,22	6,22	6,42	6,55	6,32	6,29	6,51
	E	6,43	6,39	6,40	6,52	6,50	6,52	6,56
3,51	1M	5,52	5,48	5,76	5,86	5,73	5,95	5,64
	1E	5,65	5,30	6,10	5,71	5,61	5,95	5,97
3,69	2M	5,05	5,19	4,77	5,21	5,33	5,75	5,77
	2E	5,05	5,28	5,15	5,59	5,13	5,96	5,76
1,52	4M	3,48	3,26	3,35	3,36	3,38	3,53	3,47
	4E	3,69	3,32	3,44	3,45	3,44	3,66	3,68
2,14	5M	3,64	3,47	3,68	3,86	3,67	4,05	3,97
	5E	3,77	3,76	3,90	3,94	3,75	4,11	4,28
1,94	7M	3,59	3,67	3,64	3,94	3,83	4,39	4,29
	7E	3,89	3,64	3,75	3,96	3,84	4,27	4,19
1,62	8M	3,45	3,44	3,34	3,25	3,56	4,02	3,90
	8E	3,46	3,58	3,82	3,71	3,80	4,04	3,92

22 ir 23 paveiksluose palygintos sendintų ir nesendintų bandinių pH vertės.



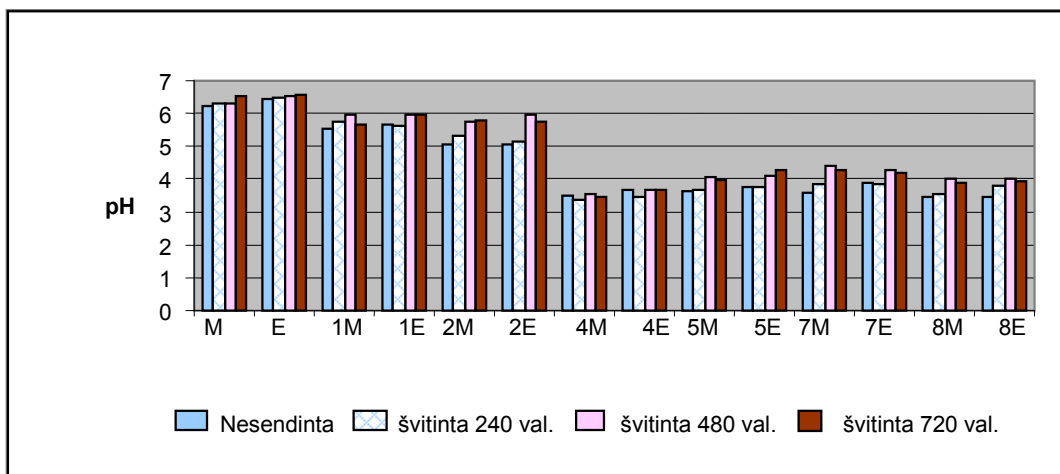
**22 pav.** Gryno medvilnės (M) ir eukalipto (E) popieriaus bei 1–8 rašalu įmirkyto M ir E popieriaus pH verčių kitimas terminio sendinimo metu

22 paveiksle matyti, kad medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriaus bandinių pH verčių pokyčiai sendinimo metu nedaug skiriasi. Termiškai sendinant tiek medvilnės, tiek eukalipto celiuliozės popieriaus pH vertės kinta netolygiai. Kai kurių sendintų bandinių pH

vertės yra mažesnės (abiejų rūšių popieriaus su 4- tu rašalu, medvilnės popieriaus su 8-tu rašalu), o kai kurių – didesnės negu prieš sendinimą. Daugumos popieriaus su rašalu bandinių pH vertės sumažėjo po 240 val. kaitinimo, tačiau po 480 ir 720 val. kaitinimo – padidėjo.

Vertinant pH pokyčių dydį, matyti, kad visais atvejais 105 °C temperatūroje kaitintų pavyzdžių ir nesendintų pavyzdžių pH vertės mažai skiriasi.

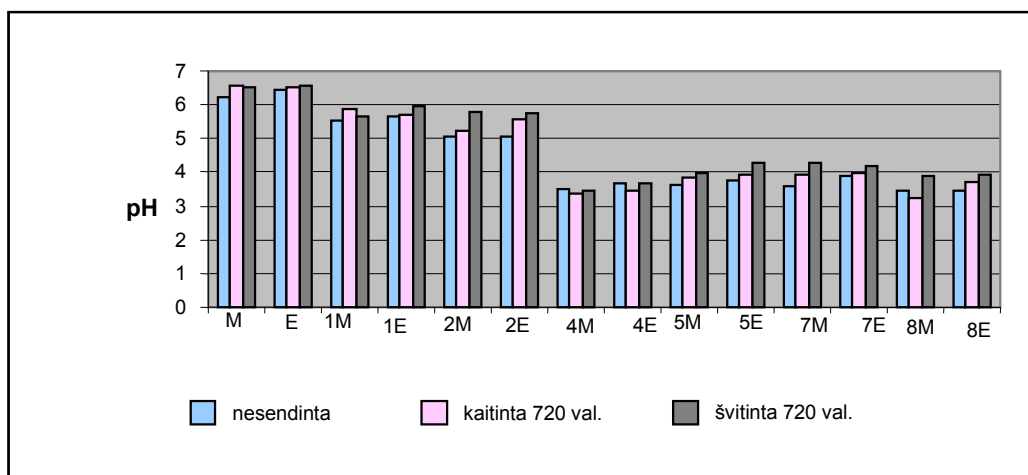
Dėl skirtingų sendinimo veiksnių įvykę medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriaus bandinių pH verčių pokyčiai palyginti 23 paveiksle.



**23 pav.** Gryno medvilnės (M) ir eukalipto (E) popieriaus bei 1–8 rašalu įmirkyto M ir E popieriaus pH verčių kitimas sendinimo švitinant UV spinduliais metu

23 paveiksle matyti, kad po sendinimo švitinant UV spinduliais, daugumos bandinių pH vertės padidėjo. Ir šiuo atveju švitintų bandinių pH vertės mažai skiriasi nuo nesendintų bandinių pH verčių.

Siekiant įvertinti skirtingo sendinimo įtaką pH kitimui, palygintos skirtingai pasendintų bandinių pH vertės (24 pav.).



**24 pav.** Nesendinto ir skirtingai pasendinto gryno medvilnės (M) ir eukalipto (E) popieriaus bei 1–8 rašalu įmirkyto M ir E popieriaus pH verčių palyginimas

24 paveiksle matyti, kad daugumos 720 val. kaitinto popieriaus bandinių pH vertės yra artimesnės pradinėms nesendinto popieriaus pH vertėms negu švitintų pavyzdžių pH vertės. Pastarosios, lyginant su termiškai sendintų bandinių pH vertėmis, padidėjo labiau. Švitinant gryną medvilnės popierių bei rašalu įmirkytą popierių, pH vertės didėjo, o jų pokytis po 720 val. švitinimo siekė 0,15–0,72 (atitinkamai: popieriaus su 1-mu rašalu ir su 2-ru rašalu). Didžiausias eukalipto popieriaus pH vertės padidėjimas (0,71) taip pat švitinto bandinio su 2-ru rašalu.

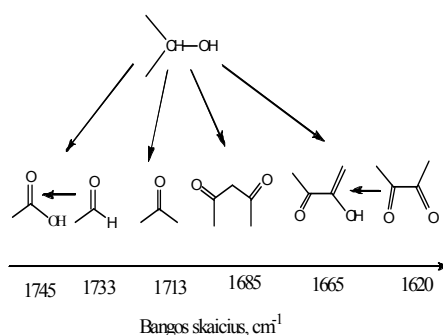
Popieriaus pH verčių padidėjimą po sendinimo galima sieti ne tik su rašalo lakių junginių išsiskyrimu. Anot M. Strlič ir bendradarbių [168], celiuliozei irstant susidaro acto rūgštis, o terpės pH vertei esant didesnei už 5, acto rūgštis egzistuoja acetato pavidalu, todėl labiau tikėtina lakios acto rūgšties emisija irstant popieriui, kurio pH < 4. Iš šiame darbe tirtų bandinių tik pirmu ir antru rašalu įmirkyto popieriaus pradinės pH vertės buvo didesnės už 5, bet nesiekė 6. Trečiu ir ketvirtu rašalu įmirkytų popieriaus bandinių pradinės pH vertės buvo mažesnės už 4, be to, 3-čio rašalo sudėtyje buvo acto rūgštis, o 2-rame rašale – raudonojo vyno. Sendinant šiuos bandinius, lakių junginių galėjo atsirasti ir irstant celiuliozei, ir išsiskiriant rašalo komponentams arba jų irimo produktams. Tai galėjo būti viena iš priežasčių, dėl kurių sendinamų pavyzdžių pH vertės (ypač pradinėse sendinimo stadijose) gautos didesnės negu prieš sendinimą. Be to, ruošiant ekstraktą pH matavimui, dėl sendinant galimai padidėjusio celiuliozės kristališkumo gali būti išekstrahuojami ne visi rūgštiniai destrukcijos produktai.

### **3.1.3. Rašalo įtakos popieriaus destrukcijai tyrimas ir apibūdinimas infraraudonojo spektro molekulinės absorbcinės spektrinės analizės metodu**

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė (IR spektrinė analizė) dažnai taikoma identifikuojant organinius ir neorganinius junginius pagal jų molekulėms būdingus specifinius virpesius. Šiuo metu plačiausiai taikoma FTIR spektrinė analizė, kuriai atlikti pakanka mikrogramais matuojamo ir nesudėtingai paruošiamo mėginio, o atspindžio spektrui (ATR) gauti – visai nereikia: objektas gali būti tiriamas neardančiu metodu. Atliekant kultūros vertybių tyrimus – analizuojant tapybos ar grafikos darbus, vertingus ar unikalius rašytinius dokumentus, taikomojo meno dirbinius, keramiką ar archeologinius radinius – tai yra labai svarbu, nes dažnai medžiagos tyrimui būna labai mažai, o imant mėginį objektas neturi nukentėti. IR spektrinė analizė puikiai tinka ir dažnai yra taikoma istorinių rankraščių tyrimams, nes atitinkdama minėtus reikalavimus leidžia pakankamai išsamiai charakterizuoti

rašalo ir popieriaus organinius komponentus bei identifikuoti destrukcijos produktus [157–166].

Popieriui irstant senėjimo metu, jį sudarančios celiuliozės makromolekulėse gali atsirasti aldehido, ketono, diketono karboksigrupių ir, priklausomai nuo senėjimo sąlygų bei laiko, kisti jų kiekis. Funkcinių grupių pokyčius galima registruoti IR spektrinės analizės metodu. Celiuliozės senėjimo aspektu ypač informatyvi yra 1620–1745  $\text{cm}^{-1}$  IR spektro dalis (25 pav.).

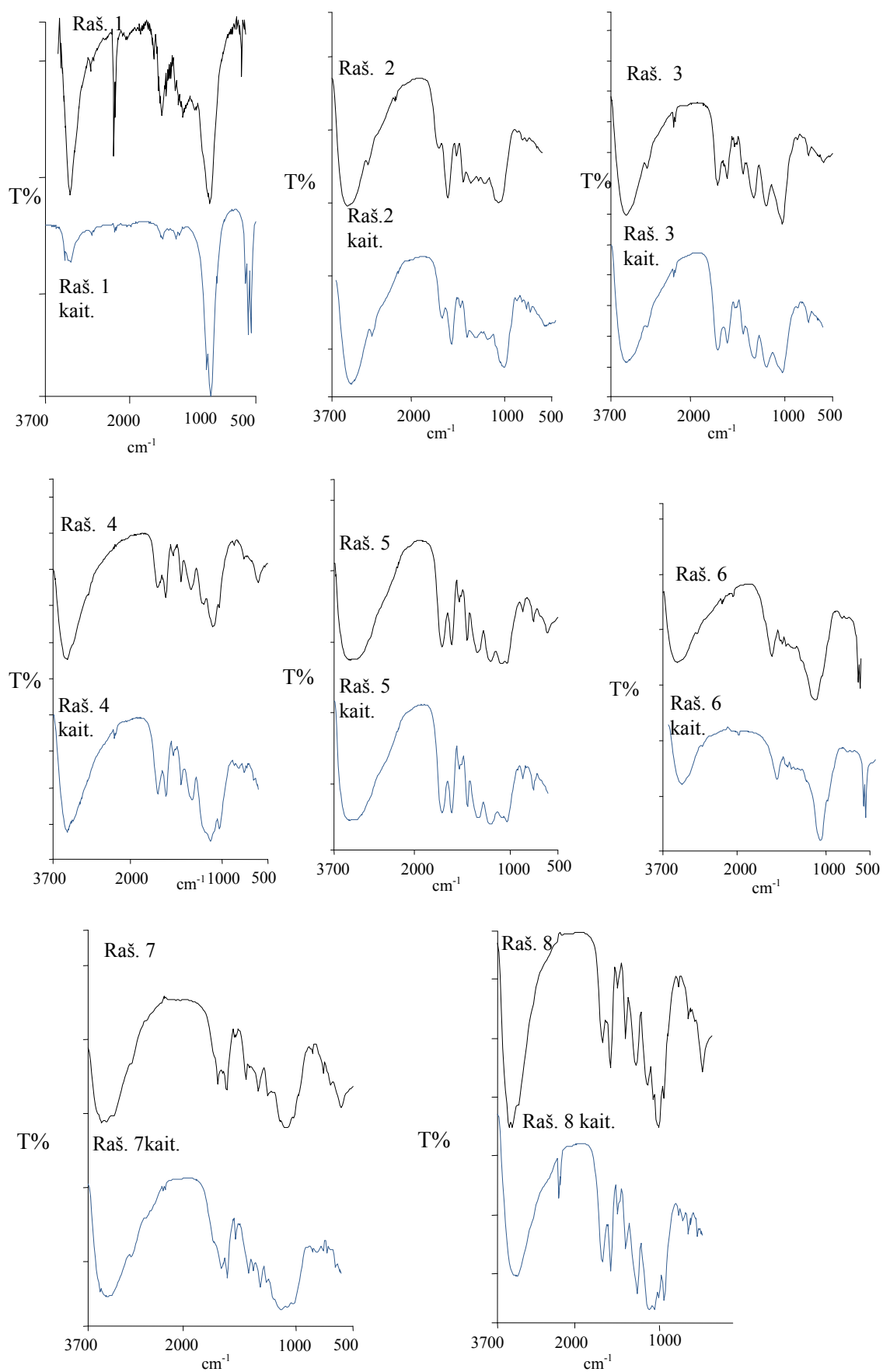


**25 pav.** Galimiems celiuliozės dalinės oksidacijos produktams būdingos funkcinės grupės ir IR spektrinės analizės metodu registruojamų jų virpesių bangos skaičiai [167]

Šios darbo dalies tikslas – IR spektrinės analizės metodu ištirti sendinimo metu įvykusius aštuonių rūšių rašalu įgirdyto medvilnės (M) ir eukalipto (E) popieriaus celiuliozės funkcinių grupių pokyčius. Tuo tikslu skirtingos sudėties rašalu įmirkytiems modelinio popieriaus ir rašalo pavyzdžiams dirbtinai pasendinti buvo taikomi du sendinimo būdai: terminis (240 valandų kaitinimas 105 °C temperatūroje) bei fotosendinimas – 100 valandų švitinimas UV spinduliais. Palyginimui buvo sendintas bei tirtas ir grynas rašalas bei medvilnės ir eukalipto celiuliozės popierius.

Gryno rašalo tyrimui pagamintas skystas rašalas buvo išgarintas, o dalis gautų sausų miltelių termiškai pasendinta 240 valandų kaitinant 105 °C temperatūroje. IR spektrams gauti nesendinti ir pasendinti sausi rašalo milteliai buvo supresuoti į tabletes su KBr. Sendinto ir nesendinto visų rūšių rašalo IR atspindžio spektrai pateikti 26 paveiksle.

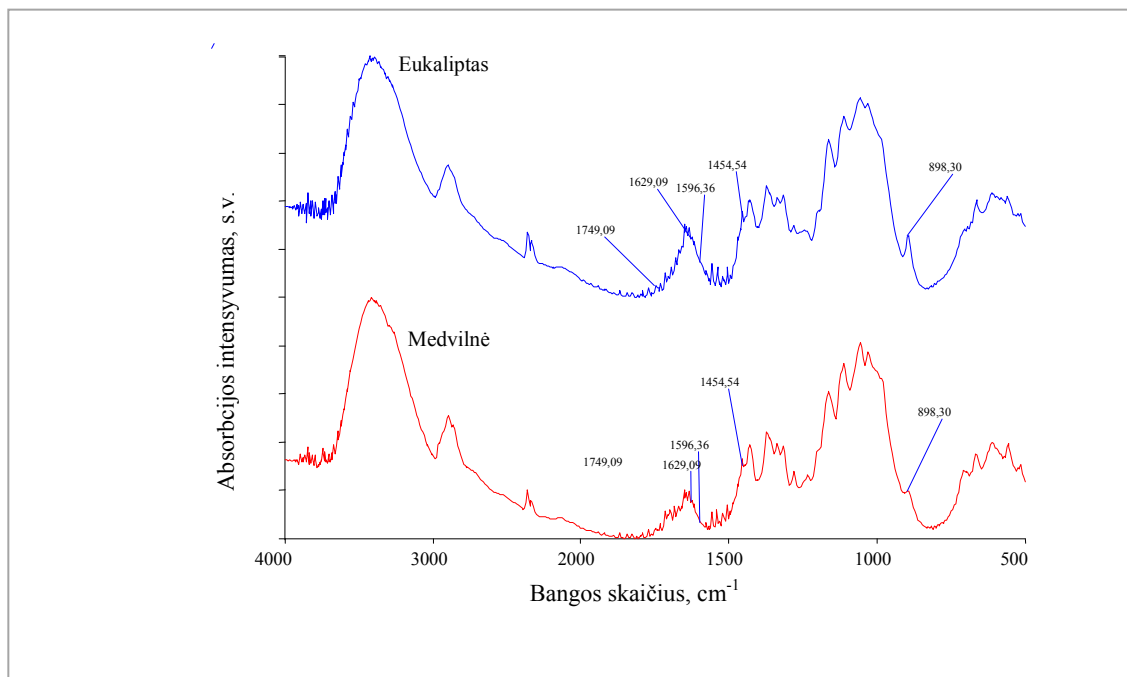




26 pav. Nesendinto (Raš.1–Raš.8) ir termiškai pasendinto (Raš.1 kait.–Raš.8 kait.) rašalo IR spektrai

Iš 26 paveiksle pateiktų IR spektrinės analizės duomenų matyti, kad visų rūšių rašalo spektrai yra skirtingi ir atitinka rašalui gaminti naudotų medžiagų sudėtį. Lyginant sendinto ir nesendinto rašalo spektrus, galima pastebėti nedidelį smailių intensyvumo sumažėjimą ties 3400–3500  $\text{cm}^{-1}$  bei vandens molekulės –OH grupės virpesius atitinkančių smailių ties 1640–1650  $\text{cm}^{-1}$  intensyvumo sumažėjimą. Sendinto 7 ir 8 rašalo spektruose matyti nedidelis geležies(II) ir galo rūgštis sąveiką atitinkančių smailių intensyvumo sumažėjimas ties 1620  $\text{cm}^{-1}$ , 1358  $\text{cm}^{-1}$  ir 1313  $\text{cm}^{-1}$ . Šių smailių intensyvumo sumažėjimą galima būtų paaiškinti geležies ir galo rūgštis kompleksinio junginio nestabilumu ir aukštesnėje temperatūroje vykstančiais oksidacijos procesais.

Užrašyti nesendinto medvilnės ir eukalipto popieriaus IR spektrai, kurie pateikti 27 paveiksle.



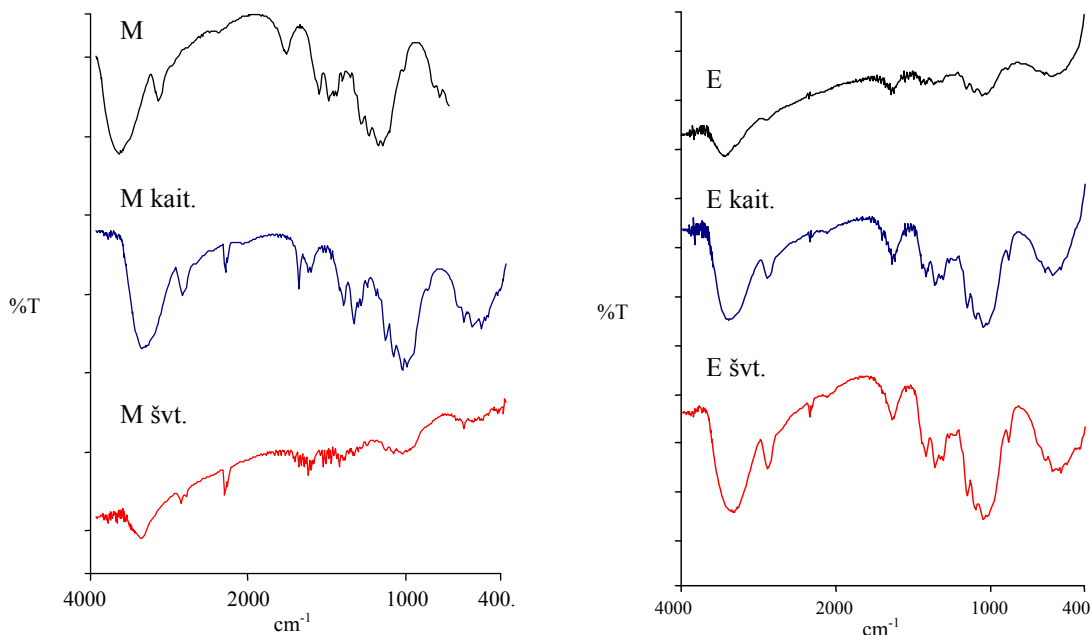
**27 pav.** Medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriaus IR spektrai.

Medvilnės, ir eukalipto celiuliozės popieriaus IR spektruose matyti panašaus intensyvumo celiuliozės spektrams būdingos smailės, atitinkančios šias grupes: –OH ties 3350  $\text{cm}^{-1}$  (intensyvi), alifatinių junginių –CH ir –CH<sub>2</sub> ties 2930–2900  $\text{cm}^{-1}$  (intensyvios), paviršiuje adsorbuoto vandens – ties 1640  $\text{cm}^{-1}$ . CH<sub>2</sub> grupės deformacinius virpesius atitinka smailė ties 1429  $\text{cm}^{-1}$ , gliukozės C-H jungties ir C-OH – ties 1370 ir 1320  $\text{cm}^{-1}$ , C-O-C asimetrinius deformacinius virpesius – ties 1163  $\text{cm}^{-1}$ , simetrinius – ties 1115  $\text{cm}^{-1}$ . Gliukozės žiedo C-O ir O-H cheminių ryšių vibraciniai virpesiai atitinka smailes ties 1055 ir 1030  $\text{cm}^{-1}$  ir  $\beta$ -

glikozidinių ryšių ( $C_1-O-C_4$ ) virpesiai – smailę ties  $898\text{ cm}^{-1}$ . Eukalipto celiuliozės IR spektrą lyginant su medvilnės celiuliozės spektru, matyti, kad  $1900\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  srityje, atitinkančioje celiuliozės molekulės funkcinių karbonil- ir karboksigrupių virpesius, eukalipto spektro absorbcijos smailių intensyvumas yra žymiai didesnis. Eukalipto celiuliozės karbonil- ir karboksigrupių absorbcijos smailių ties  $1710\text{--}1562\text{ cm}^{-1}$  plotis yra  $24,59\text{ cm}^{-1}$ , o medvilnės –  $16,06\text{ cm}^{-1}$ . Taigi eukalipto celiuliozė, matyt oksiduota medienos gryninimo metu, turi daugiau karbonilinių ir karboksilinių grupių.

Kaip minėta, popieriui kintant dėl natūralaus senėjimo ar dirbtinio sendinimo, jį sudarančios celiuliozės makromolekulėse kinta tiek pačios funkcinės grupės, tiek ir jų kiekis. Nustatant svarbiausias senėjimo ar irimo procesus apibūdinančias funkcines grupes atitinkančių spektro smailių intensyvumo pokyčius, galima vertinti celiuliozės destrukcijos procesų pobūdį ir intensyvumą.

Siekiant įvertinti dirbtinio sendinimo įtaką popieriui, buvo užrašyti eksperimentui pasirinkto nesendinto bei dviem būdais pasendinto abiejų rūšių popieriaus IR spektrai, kurie pateikti 28 paveiksle.

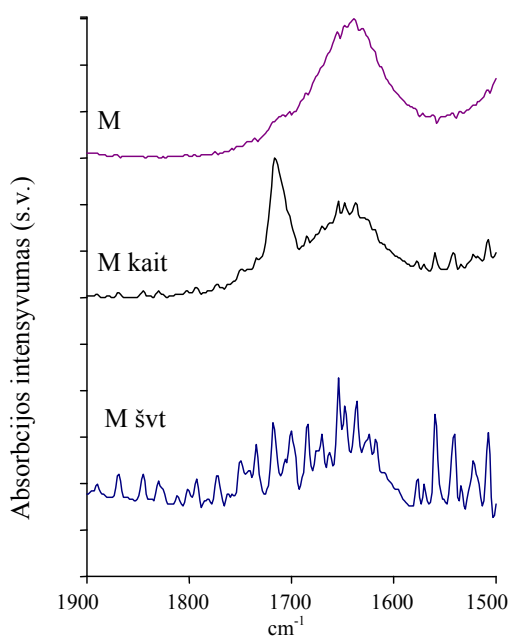


**28 pav.** Termiškai (kait.) ir UV spinduliuose (švt.) pasendinto bei nesendinto medvilnės (M) ir eukalipto celiuliozės (E) popieriaus IR spektrai

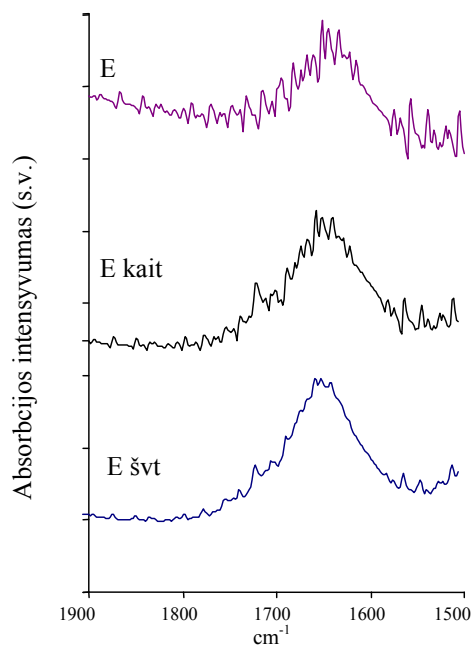
Visuose spektruose esančios sugerties juostos srityse ties  $3700\text{ cm}^{-1}$  ir  $1640\text{ cm}^{-1}$  atitinka vandens molekulės O-H cheminį ryšį. Kai kuriuose spektruose smailės ties  $2360\text{--}2340\text{ cm}^{-1}$  atsiranda dėl matavimo metu atmosferoje buvusio anglies dioksido. Celiuliozės

molekulėse yra eterinių ir hidroksigrupių, todėl spektruose matomos juostos ties  $3450\text{ cm}^{-1}$  (intensyvi) ir ties  $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ .

Kadangi celiuliozės senėjimo procesus geriausiai apibūdina aldehido, ketono bei karboksigrupės ir šiuo aspektu informatyvus yra  $1800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  IR spektro intervalas, palygintas šių spektro smailių intensyvumas: celiuliozės oksidacijos proceso paskutinėje stadijoje atsirandančių karboksigrupių – ties  $1745\text{ cm}^{-1}$ , dėl oksidacijos ar depolimerizacijos procesų atsirandančių aldehido grupių – ties  $1733\text{ cm}^{-1}$ , o taip pat ketono ir diketono – ties  $1713\text{ cm}^{-1}$  ir  $1685\text{ cm}^{-1}$  bei tarpinių celiuliozės oksidacijos produktų – enolinių grupių – ties  $1665\text{ cm}^{-1}$ ,  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Sendinto ir nesendinto medvilnės bei eukalipto celiuliozės popieriaus IR spektrai pateikti 29 ir 30 paveikluose.



**29 pav.** Medvilnės popieriaus: nesendinto (M), termiškai pasendinto (M kait) ir pasendinto švitinant UV spinduliais (M švt) IR spektrai

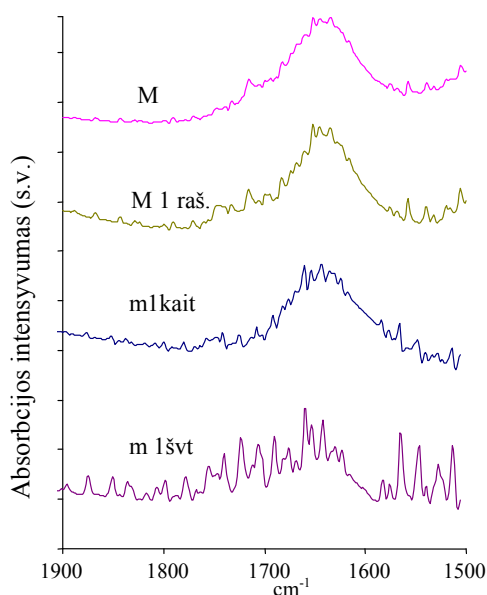


**30 pav.** Eukalipto celiuliozės popieriaus: nesendinto (E), termiškai pasendinto (E kait) ir pasendinto švitinant UV spinduliais (E švt) IR spektrai

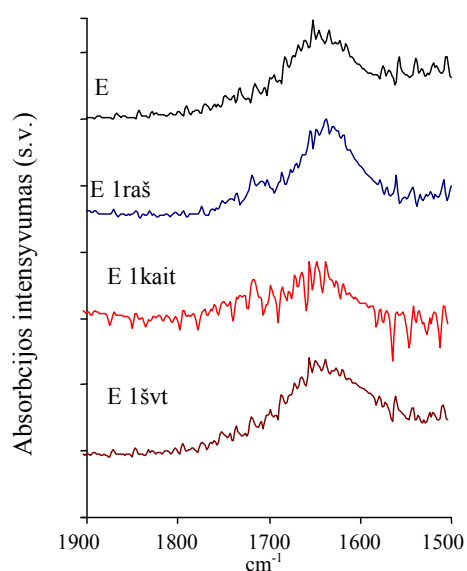
Lyginant nesendinto ir sendinto popieriaus IR spektrus, 29 paveiksle matyti, kad po dirbtinio sendinimo visų medvilnės popieriaus spektro smailių intensyvumas padidėjo, ypač ryškus termiškai pasendinto popieriaus ketono grupių absorbcijos smailės intensyvumo padidėjimas ties  $1713\text{ cm}^{-1}$ .

Eukalipto celiuliozės popieriaus visų tiriamos IR spektro srities smailių intensyvumas po dirbtinio sendinimo taip pat padidėjo (30 pav.). Lyginant su medvilnės popieriaus IR spektru, padidėjimas yra mažesnis, kadangi šios eukalipto popieriaus spektro smailės buvo intensyvesnės jau prieš sendinant.

Norint įvertinti skirtingos sudėties rašalo poveikį popieriui, buvo užrašyti medvilnės ir eukalipto popieriaus su rašalu IR absorbcijos spektrai prieš ir po terminio sendinimo bei sendinimo švitinant UV spinduliais (31–46 pav.). Lygintas sendinto ir nesendinto gryno bei skirtingos sudėties rašalu įmirkyto sendinto ir nesendinto abiejų rūšių popieriaus IR spektrų absorbcijos smailių intensyvumas.



**31 pav.** Medvilnės popieriaus: nesendinto (M.), įmirkyto pirmame rašale (M 1 raš), įmirkyto pirmame rašale ir termiškai pasendinto (M 1 kait), įmirkyto pirmame rašale ir pasendinto UV spinduliuose (M 1 švt) IR absorbcijos spektrai



**32 pav.** Eukalipto celiuliozės popieriaus: nesendinto (E), įmirkyto pirmame rašale (E 1 raš), įmirkyto pirmame rašale ir termiškai pasendinto (E 1 kait), įmirkyto pirmame rašale ir pasendinto UV spinduliuose (E 1 švt) IR absorbcijos spektrai

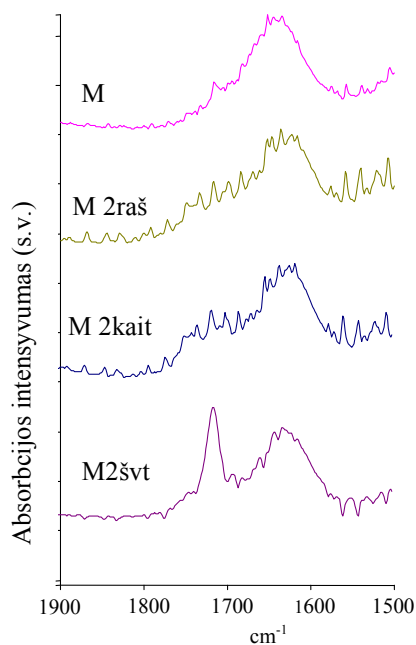
Medvilnės popieriaus IR absorbcijos spektruose (31 pav.) matyti, kad dirbtinai sendinant 1-mu rašalu įgirdytą medvilnės popierių, didžiausią įtaką visų smailių intensyvumui daro švitinimas. Palyginus gryno medvilnės pluošto popieriaus spektrą ir nesendinto bei sendinto medvilnės popieriaus su 1-mu rašalu spektrus, matome, kad smailių intensyvumas padidėjo nedaug. Vadinasi, 1-mas rašalas nežymiai teskatina medvilnės popieriaus irimą.

Panašus 1-mo rašalo poveikis ir eukalipto celiuliozės popieriui (32 pav). Sendinto eukalipto popieriaus su 1-mu rašalu IR spektrų absorbcijos smailių intensyvumas nedaug

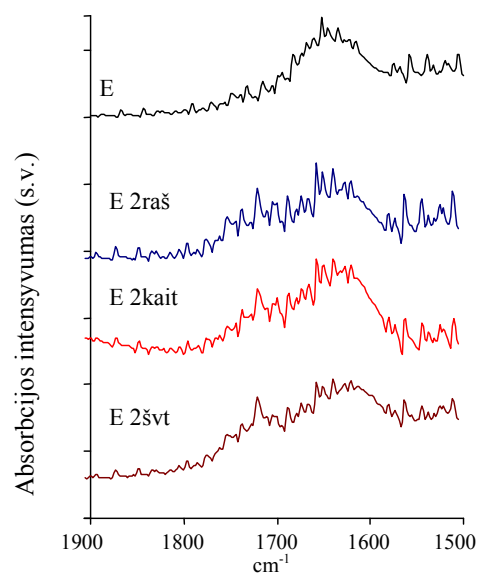
didesnis už nesendinto eukalipto popieriaus spektro smailių intensyvumą. Iš dirbtinio sendinimo veiksnių didžiausią įtaką visų smailių intensyvumui daro kaitinimas.

Panašus medvilnės popieriaus IR spektro smailių intensyvumo padidėjimas ir dėl 2 rašalo įtakos (33 pav). Šiuo rašalu įmirkytam popieriui didesnę įtaką daro švitinimas. Po sendinimo UV spinduliuose ypač ryškus ketono grupės atitinkančios smailės intensyvumo padidėjimas ties  $1713\text{ cm}^{-1}$ .

Dėl įmirkymo 2-ru rašalu padidėjo ir eukalipto celiuliozės popieriaus IR spektro smailių intensyvumas (34 pav). Eukalipto celiuliozės popieriui su 2-ru rašalu panaši ir kaitinimo, ir švitinimo įtaka.



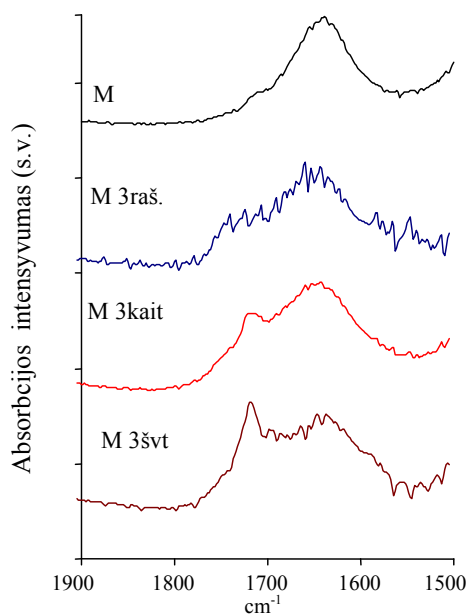
**33 pav.** Medvilnės popieriaus: nesendinto (M), įmirkyto antrame rašale (M 2 raš), įmirkyto antrame rašale ir termiškai pasendinto (M 2 kait), įmirkyto antrame rašale ir pasendinto UV spinduliuose (M 2švt) IR absorbcijos spektrai



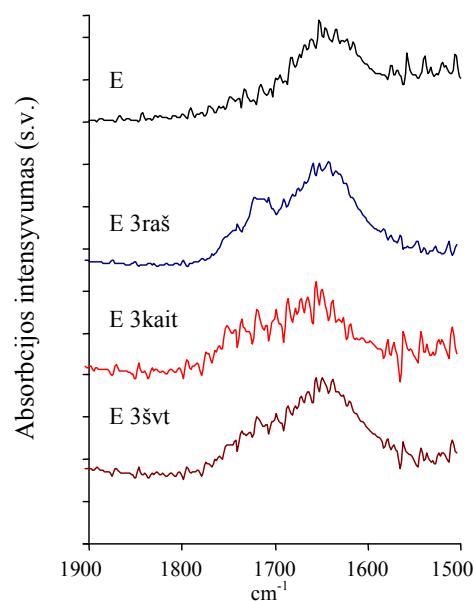
**34 pav.** Eukalipto celiuliozės popieriaus: nesendinto (E), įmirkyto antrame rašale (E 2 raš), įmirkyto antrame rašale ir termiškai pasendinto (E 2 kait.), įmirkyto antrame rašale ir pasendinto UV spinduliuose (E 2 švt) IR absorbcijos spektrai

Palyginus pasendinto medvilnės popieriaus IR spektrą su nesendinto gryno ir 3-čiu rašalu įmirkyto medvilnės popieriaus spektru, matyti, kad šio popieriaus visų smailių intensyvumas dėl sendinimo padidėjo (35 pav.). Visų smailių pokyčiams didelę įtaką padarė švitinimas, nors smailių ties  $1713\text{ cm}^{-1}$ ,  $1665\text{ cm}^{-1}$ ,  $1620\text{ cm}^{-1}$  intensyvumas padidėjo ir po kaitinimo.

Eukalipto celiuliozės popieriuje su 3-čiu rašalu visų smailių intensyvumas po sendinimo padidėjo nedaug (36 pav). Šiek tiek didesnę įtaką daro kaitinimas.



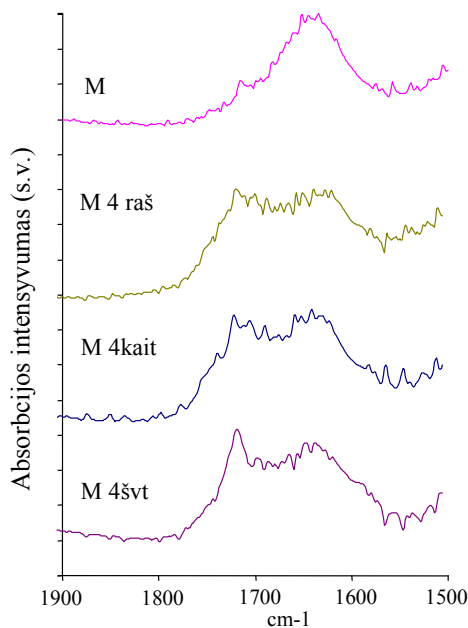
**35 pav.** Medvilnės popieriaus: nesendinto (M), įmirkyto trečiame rašale (M 3 raš), įmirkyto trečiame rašale ir termiškai pasendinto (M 3 kait), įmirkyto trečiame rašale ir pasendinto UV spinduliuose (M 3 švt) IR absorbcijos spektrai



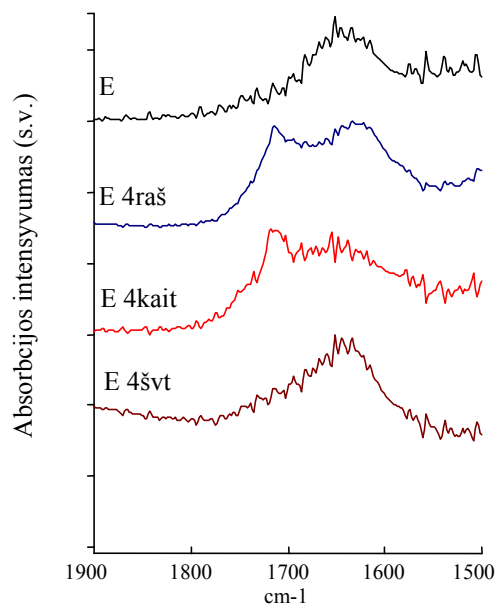
**36 pav.** Eukalipto celiuliozės popieriaus: nesendinto (E), įmirkyto trečiame rašale (E3 raš.), įmirkyto trečiame rašale ir termiškai pasendinto (E 3 kait.), įmirkyto trečiame rašale ir pasendinto UV spinduliuose (E 3 švt) IR absorbcijos spektrai

Medvilnės popieriaus su 4-tu rašalu daugumos smailių intensyvumas po sendinimo padidėjo (37 pav.). Didesnė kaitinimo įtaka (dėl švitinimo padidėjo tik smailių ties  $1733\text{ cm}^{-1}$  ir  $1713\text{ cm}^{-1}$  intensyvumas).

Eukalipto celiuliozės popieriaus su 4-tu rašalu visų smailių intensyvumas po dirbtinio sendinimo padidėjo nedaug (38 pav.). Lyginant kaitinimo ir švitinimo įtaką matyti, kad dėl kaitinimo labiau padidėjo tik smailių ties  $1685\text{ cm}^{-1}$  ir  $1713\text{ cm}^{-1}$  intensyvumas.

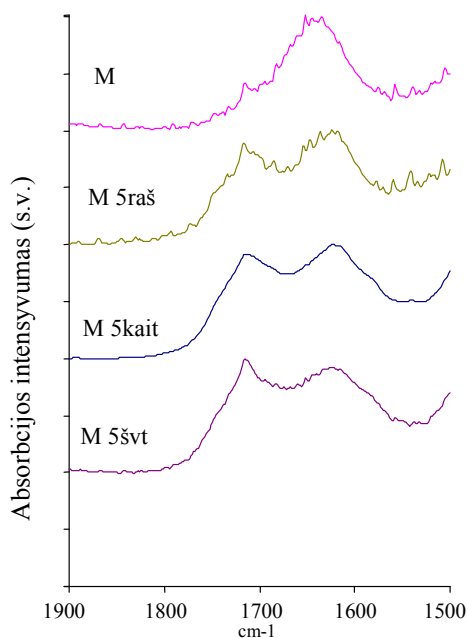


**37 pav.** Medvilnės popieriaus: nesendinto (M), įmirkyto ketvirtame rašale (M 4 raš), įmirkyto ketvirtame rašale ir termiškai pasendinto (M 4 kait), įmirkyto ketvirtame rašale ir pasendinto UV spinduliuose (M 4 švt) IR absorbcijos spektrai

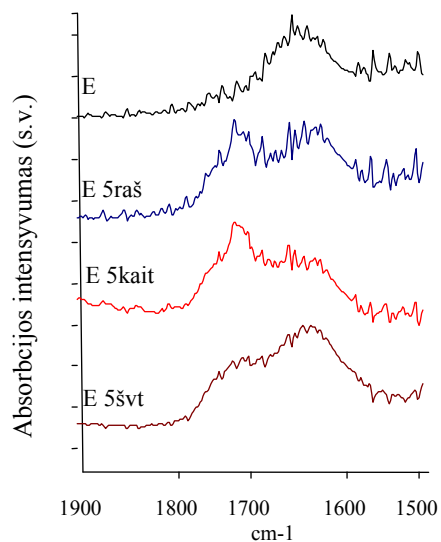


**38 pav.** Eukalipto celiuliozės popieriaus: nesendinto (E), įmirkyto ketvirtame rašale (E 4 raš), įmirkyto ketvirtame rašale ir termiškai pasendinto (E 4 kait.), įmirkyto ketvirtame rašale ir pasendinto UV spinduliuose (E 4 švt) IR absorbcijos spektrai

5-to rašalo įtaką medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriui atspindi 39 ir 40 paveikslai:



**39 pav.** Medvilnės popieriaus: nesendinto (M), įmirkyto penktame rašale (M 5 raš), įmirkyto penktame rašale ir termiškai pasendinto (M 5 kait.), įmirkyto penktame rašale ir pasendinto UV spinduliuose (M 5 švt) IR absorbcijos spektrai

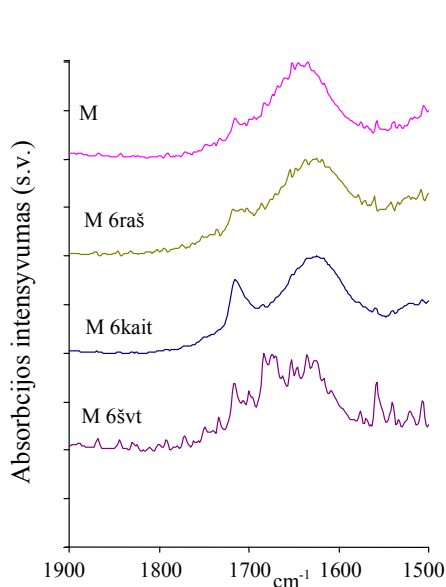


**40 pav.** Eukalipto celiuliozės popieriaus: nesendinto (E), įmirkyto 5 rašale (E 5 raš.), įmirkyto 5 rašale ir termiškai pasendinto (E 5 kait.), įmirkyto 5 rašale ir pasendinto UV spinduliuose (euk 5 švt) IR absorbcijos spektrai

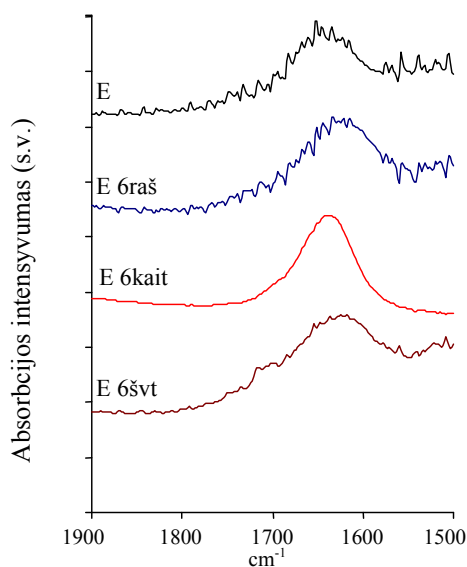


Medvilnės popieriaus su 5-tu rašalu visų smailių intensyvumas tiek po kaitinimo, tiek po švitinimo žymiai padidėjo (išskyrus tarpinius celiuliozės oksidacijos produktus atitinkančios smailės ties  $1620\text{ cm}^{-1}$  intensyvumą) (39 pav.).

Eukalipto celiuliozės popieriaus su 5-tu rašalu IR spektrų visų smailių intensyvumai po sendinimo padidėjo nedaug (40 pav.). Po kaitinimo ir švitinimo padidėjo visų smailių intensyvumas. Intensyviausias padidėjimas smailės ties  $1713\text{ cm}^{-1}$ .



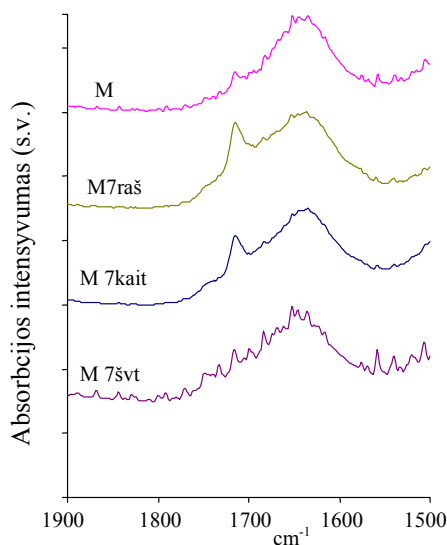
**41 pav.** Medvilnės popieriaus: nesendinto (M), įmirkyto šeštame rašale (M 6 raš), įmirkyto šeštame rašale ir termiškai pasendinto (M 6 kait.), įmirkyto šeštame rašale ir pasendinto UV spinduliuose (M 6 švt) IR absorbcijos spektrai



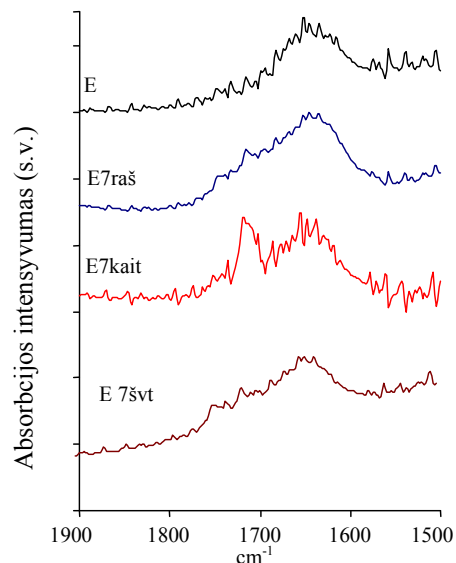
**42 pav.** Eukalipto celiuliozės popieriaus: nesendinto (E), įmirkyto šeštame rašale (E 6 raš), įmirkyto šeštame rašale ir termiškai pasendinto (E 6 kait.), įmirkyto šeštame rašale ir pasendinto UV spinduliuose (E 6 švt) IR absorbcijos spektrai

Medvilnės pluošto popieriuje su 6-tu rašalu visų smailių intensyvumai po sendinimo padidėjo (41 pav.): ypač žymus smailių ties  $1620\text{ cm}^{-1}$ ,  $1685\text{ cm}^{-1}$ ,  $1713\text{ cm}^{-1}$  padidėjimas. Lyginant dirbtinio sendinimo veiksnių įtaką matome, kad švitinimas didina visų smailių intensyvumą, o smailių ties  $1685\text{ cm}^{-1}$  ir  $1665\text{ cm}^{-1}$  intensyvumui didelę itaką daro ir kaitinimas.

Eukalipto celiuliozės popieriaus su 6-tu rašalu visų spektro smailių intensyvumas po sendinimo padidėja nedaug (42 pav). Iš dirbtinio sendinimo veiksnių nežymią įtaką smailių ties  $1733\text{ cm}^{-1}$  ir  $1685\text{ cm}^{-1}$  intensyvumui daro švitinimas, o smailių ties  $1665$  ir  $1620\text{ cm}^{-1}$  intensyvumas po sendinimo sumažėja.



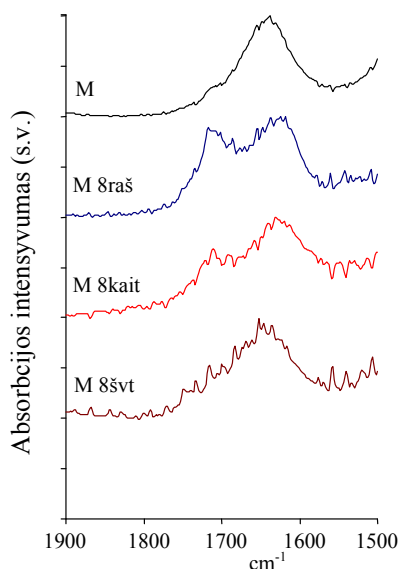
**43 pav.** Medvilnės popieriaus: nesendinto (M.), įmirkyto septintame rašale (M 7 raš), įmirkyto septintame rašale ir termiškai pasendinto (M7 kait.), įmirkyto septintame rašale ir pasendinto UV spinduliuose (M 7 švt) IR absorbcijos spektrai



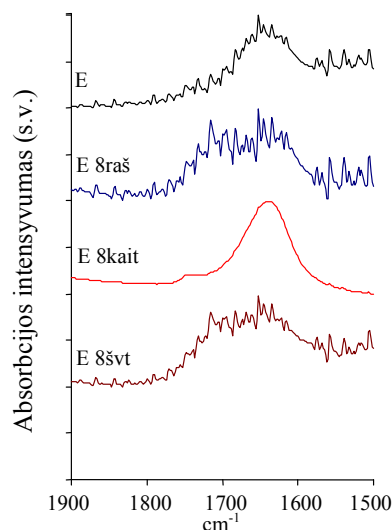
**44 pav.** Eukalipto celiuliozės popieriaus: nesendinto (E), įmirkyto septintame rašale (E 7 raš), įmirkyto septintame rašale ir termiškai pasendinto (E 7 kait.), įmirkyto septintame rašale ir pasendinto UV spinduliuose (E 7 švt) IR absorbcijos spektrai

Medvilnės pluošto popieriuje su 7-tu rašalu visų smailių intensyvumas po sendinimo žymiai padidėjo (43 pav.). Smailių intensyvumą smarkiai padidina švitinimas.

Eukalipto celiuliozės popieriaus su 7-tu rašalu visų smailių intensyvumas dėl švitinimo didėja nedaug (44 pav). Žymiai didesnę įtaką visų smailių intensyvumui daro kaitinimas. Pavyzdžiui, smailės ties  $1713\text{ cm}^{-1}$  intensyvumas po kaitinimo padidėjo dvigubai.



**45pav.** Medvilnės popieriaus: nesendinto (M), įmirkyto aštuntame rašale (M 8 raš), įmirkyto aštuntame rašale ir termiškai pasendinto (M 8 kait.), įmirkyto aštuntame rašale ir pasendinto UV spinduliuose (M 8 švt) IR absorbcijos spektrai



**46 pav.** Eukalipto celiuliozės popieriaus: nesendinto (E), įmirkyto aštuntame rašale (E 8 ras.), įmirkyto aštuntame rašale ir termiškai pasendinto (E 8 kait.), įmirkyto aštuntame rašale ir pasendinto UV spinduliuose (E 8 švt) IR absorbcijos spektrai

Medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriaus su 8 rašalu IR spektrų visų smailių intensyvumas po sendinimo smarkiai padidėja (45, 46 pav.). Smailių intensyvumą didina ir kaitinimas, ir švitinimas.

Iš IR spektrinės analizės duomenų matyti, kad tiek terminiam, tiek sendinimui UV spinduliuose jautresnis yra eukalipto celiuliozės popierius. Lyginant visų rūšių rašalu įgirdyto medvilnės pluošto atsparumą sendinimui, matyti, kad išskyrus 5-tu rašalu įmirkytą popierių, medvilnės pluoštui didesnę įtaką daro sendinimas švitinant, o lyginant skirtingo rašalo įtaką – matyti, kad mažiausiai sendinimas paveikė pirmu, šeštu ir septintu rašalu įmirkytus medvilnės popieriaus bandinius. Skirtingos sudėties rašalo poveikis sendintam eukalipto celiuliozės popieriui skiriasi ne taip smarkiai, kaip medvilnės popieriui, tačiau 2-ru, 3-čiu, 6-tu ir 7-tu rašalu įmirkytą eukalipto celiuliozės popierių sendinimas paveikė mažiau.

Apibendrinus šioje darbo dalyje gautus rezultatus, matyti, kad popieriaus su rašalu destrukcijos procesai priklauso nuo popierių sudarančio pluošto savybių ir nuo rašalo sudėties bei sendinimo sąlygų. Pereinamųjų metalų jonų turintis rašalas (3–8) labiausiai spartina celiuliozės destrukcijos procesus. Tai patvirtina daugumos 3–8 rašalu įmirkytų bandinių IR spektrų absorbcijos smailių ( $1713\text{--}1745\text{ cm}^{-1}$  intervale) intensyvumo padidėjimas ir celiuliozės polimerizacijos laipsnio sumažėjimas, lyginant su atitinkamais rodikliais bandinių, įmirkytų rašale, kurio sudėtyje pereinamųjų metalų jonų nebuvo.

Nors sendinimui mažiau atsparus eukalipto celiuliozės popierius, tačiau iš gautų rezultatų matyti, kad sendinant skirtingomis sąlygomis, medvilnės oksidacijos procesus labiau skatina švitinimas UV spinduliais, o eukalipto celiuliozės funkcinės grupės labiau oksiduojamos dėl terminio poveikio.

Sendinant popierių su rašalu, jo pH vertės gali padidėti. Tai gali būti siejama su lakių rašalo komponentų ar sistemos *popierius-rašalas* destrukcijos produktų pasišalinimu ir su popieriaus pH verčių matavimo ypatumais.

Atsižvelgus į gautus rezultatus, popieriaus su rašalu stabilizavimo galimybių tyrimui buvo pasirinktas trijų rūšių (pereinamųjų metalų – Fe ir Cu – jonų turintis) rašalas 4, 5, ir 8), kuris labiausiai ardė abiejų rūšių popierių.

### **3.2. Nevandeninių sistemų su tradicinėmis šarminimo medžiagomis ir APTES stabilizuojančio poveikio popieriui tyrimas**

Popieriaus rūgštingumas arba šarmingumas lemia jo pagrindinio komponento – celiuliozės – stabilumą. Rūgštaus popieriaus celiuliozės pluoštas irsta dėl rūgščių katalizuojamos hidrolizės, todėl, norint išsaugoti tokį popierių, reikia ne tik neutralizuoti jame esančias rūgštis, bet ir įterpti į pluoštą šarminės medžiagos, galinčios apsaugoti popierių nuo nuolat susidarančių rūgščių poveikio, t. y. yra palaikyti optimalų pH dydį. Popierinių dokumentų konservavimo praktikoje šiuo tikslu dažnai naudojami kalcio ir magnio junginiai, kurie į popierių įterpiami apdorojant jį vandeniniais ir nevandeniniais tirpalais ar suspensijomis. Kiekvienas metodas turi savų privalumų, tačiau nėra universalaus metodo, neturinčio trūkumų ir tinkančio visais atvejais, su kurių begaline įvairove susiduria rašytinio kultūros paveldo restauratoriai.

Šios darbo dalies tikslas – sukurti, ištirti ir palyginti nevandeninių popieriaus šarminimo sistemų (modifikuotų savybių tradicinių šarminimo medžiagų –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ir  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – suspensijų bei naujos šarminimo medžiagos – 3-aminopropiltrietskisilano (APTES) – tirpalo 2-propanolyje stabilizuojantį poveikį popieriui.

#### **3.2.1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir $\text{Mg}(\text{OH})_2$ savybių modifikavimas ir tyrimas. Nevandeninių šarminimo sistemų tirpiklio parinkimas**

Svarbiausia rūgštaus popieriaus irimo reakcija yra jį sudarančios celiuliozės rūgštinė hidrolizė. Popierinių dokumentų konservavimo praktikoje rūgštaus popieriaus neutralizavimui ir/ar šarminimui dažniausiai naudojami kalcio ir magnio junginiai – karbonatai, rūgštieji karbonatai, hidroksidai [111–117]. Tai gana nebrangios, nenuodingos medžiagos, kurių tirpalų paruošimui ir konservuojamų dokumentų apdorojimui nereikia sudėtingos ar brangios įrangos. Šarminimo metu į popieriaus pluoštą įterptos medžiagos, nekenkdamos nei žmogui, nei aplinkai, gana efektyviai stabdo popieriaus rūgštėjimą, didindamos dokumento ilgalaikiškumą. Tačiau kalcio ir magnio karbonatai yra mažai tirpūs, todėl į apdorojamo dokumento popieriaus pluoštą įterpiamas tik nedidelis kiekis šarminės medžiagos. Šarminių žemių metalų hidroksidų tirpalų taikymas yra ribotas dėl didelio jų šarmingumo, o nestabilių rūgščiųjų karbonatų – dėl to, kad jų tirpalai turi būti naudojami šviežiai paruošti. Be to, vandeninės šarminimo sistemos tinka tik tokiems dokumentams,

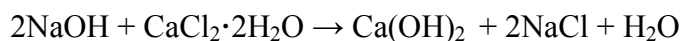
kurių rašomoji medžiaga netirpsta ar neblunka vandenyje, o rašomojo pagrindo pluoštas neišbrinksta tiek, kad pakistų paviršiaus faktūra ar dokumento matmenys.

Visais atvejais, renkantis šarminimo sistemą, be privalumų ir trūkumų, susijusių tiek su pačios sistemos paruošimu, tiek su dokumentų apdorojimu, svarbu galvoti ir apie atlikto šarminimo efektyvumą, kuris priklauso ne vien nuo to, kiek šarminės medžiagos pateko į popierių. Efektyvaus šarminimo atveju šarminė medžiaga turi būti tolygiai pasiskirsčiusi visame popieriaus tūryje. Akivaizdu, kad pastarąjį reikalavimą geriau atitiks medžiaga, kurios dalelės smulkesnės. Todėl pastaruoju metu susidomėta šarminimo medžiagomis, kurios gali būti gaunamos nanodalelių pavidalu. Lyginant su stambiomis dalelėmis, mažesnių matmenų nanodalelės lengviau ir giliau įsiskverbia į popierių. Be to, vienodai masei smulkių ir stambių dalelių pasiskirstant plaušų matricoje, plaušus tolygiau padengia smulkiosios, todėl tikėtinas geresnis popieriaus neutralizavimo ir/ar šarminimo efektas bei galimybė į konservuojamą dokumentą įterpti didesnę kiekį šarminės medžiagos. Remiantis literatūroje pateikiamais duomenimis, kalcio ir magnio hidroksido dalelės yra kelių ar keliolikos mikronų dydžio:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dalelių skersmuo – apie  $7\div 20\ \mu\text{m}$  [172, 173], o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dalelės paprastai būna smulkesnės ( $2\div 3\ \mu\text{m}$ ), bet yra linkusios sudaryti agregatus [174]. Vienas svarbiausių kalcio hidroksido ir magnio hidroksido nanodalelių dispersijų naudojimo popieriaus neutralizavimui pranašumų yra tas, kad ant popieriaus plaušų nusėdusios kalcio ir magnio hidroksidų nanodalelės greitai reaguoja su ore esančiu anglies dioksidu virsdamos karbonatais. Taip išvengiama celiuliozės molekulių irimo, kuris gali vykti esant ilgam sąlyčiui su tokiomis šarmiškoms medžiagoms kaip  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ar  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Paminėtini ir tokie šarminimo minėtų metalų hidroksidų nanodalelėmis privalumai, kaip nesudėtingai atliekamos procedūros, nebrangios bei žmogui ir aplinkai nekenkiančios medžiagos.

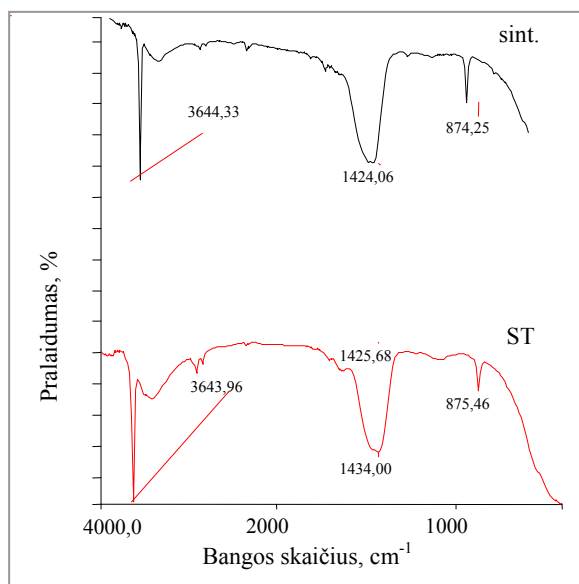
Jau kuris laikas atliekami tyrimai, nustatant kalcio ir magnio hidroksido gavimo nanodalelių (kristalų, kurių dydis apie 100 nm) pavidalu galimybes bei kultūros paveldo objektų (tame tarpe ir popierinių dokumentų) konservavimo tokiomis medžiagomis efektyvumą [175–179]. Šarminę medžiagą įterpant nanodalelių pavidalu, mėginta tirti ir popieriaus su geležies-galo rašalu stabilizavimo galimybes [180].

Šiame darbe buvo susintetintas kalcio hidroksidas ir magnio hidroksidas, siekiant gauti mažesnes šių junginių daleles, iširtos jų savybės ir tinkamumas popieriaus neutralizavimui bei šarminimui.

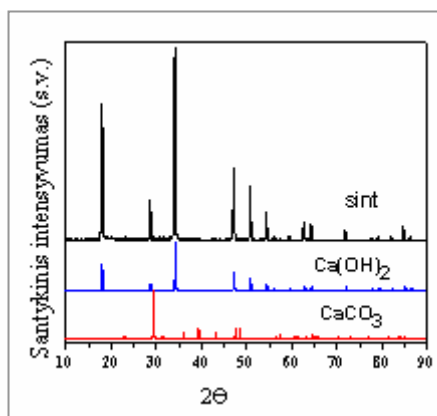
Pirmasis darbo etapas – šarminimo medžiagų sintezė ir tyrimas. Kalcio hidroksidas sintetintas  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  veikiant  $\text{NaOH}$  tirpalu vandeninėje terpėje  $85\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje. Pagrindinė reakcijos lygtis:



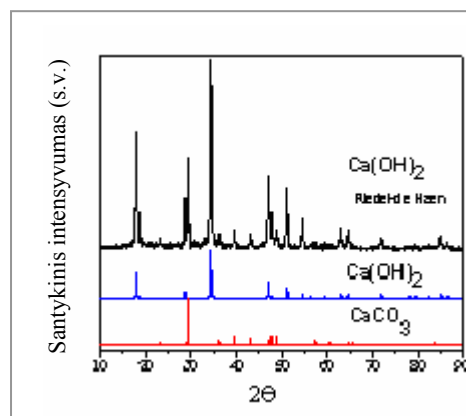
Susidarę produktai buvo tirti IR spektrinės analizės ir rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodais. Užrašytas susintetinto  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  IR spektras (47 pav.) bei rentgeno spindulių difraktograma (48 pav.), kuri palyginta su Riedel-de Haën AG firmos  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (ST – standartas) difraktograma (49 pav.).



**47 pav.** Susintetinto (sint.) ir Riedel-de Haën AG firmos (ST)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  IR spektrai



**48 pav.** Sintezės metu gauto  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (sint) rentgeno spindulių difraktograma

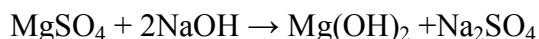


**49 pav.** Riedel-de Haën AG firmos  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  rentgeno spindulių difraktograma

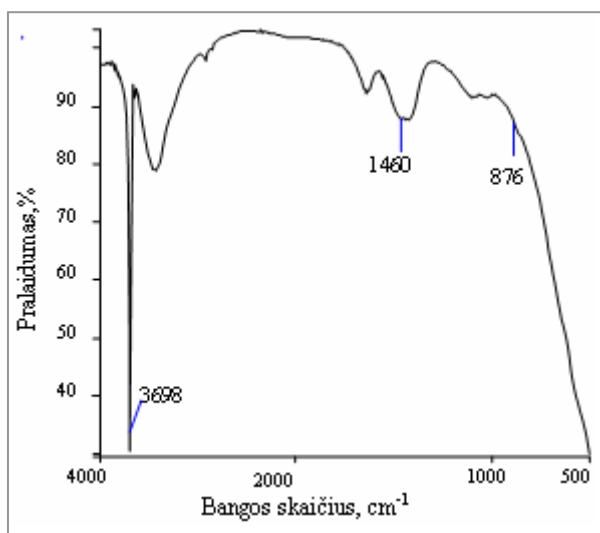
Ca(OH)<sub>2</sub> bandinių IR spektre (47 pav.) matyti intensyvi absorbcijos smailė ties 3645 cm<sup>-1</sup>, atitinkanti O-H cheminio ryšio deformacinius svyravimus. Absorbcinės smailės ties 876 cm<sup>-1</sup> ir 1460 cm<sup>-1</sup> atitinka kalcio karbonato C-O ryšio valentinius asimetrinius svyravimus [177, 180].

Susintetinto kalcio hidroksido rentgeno spindulių difraktogramoje (48 pav.) matyti Ca(OH)<sub>2</sub> (portlanditui) būdingos intensyvios smailės ties 2θ = 21°, 2θ = 40°, o mažesnio intensyvumo – ties 2θ = 33° ir 2θ = 55°. Susintetinto ir Riedel-de Haën AG firmos (49 pav.) kalcio hidroksido bandinių difraktogramose matyti papildomos smailės: intensyvi ties 2θ = 29°, o mažesnio intensyvumo – ties 2θ = 35° ir 2θ = 39°, rodančios, kad dėl Ca(OH)<sub>2</sub> reakcijos su anglies dioksidu susidarė pašalinis produktas CaCO<sub>3</sub>. Palyginus kalcio hidroksido rentgeno spindulių difraktogramas matyti, kad sintezės būdu (sint) gautas junginys yra gana grynas – jame nedaug pašalinio produkto.

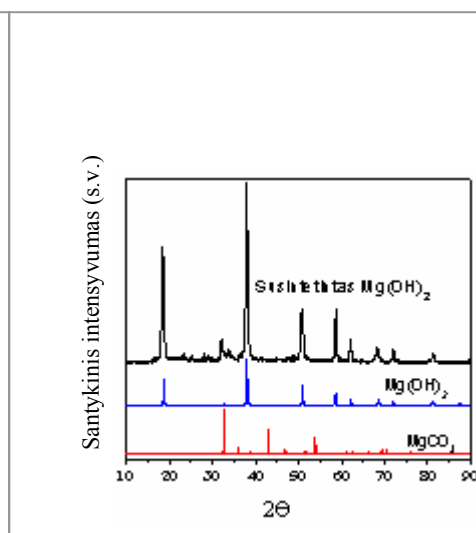
Mg(OH)<sub>2</sub> buvo susintetintas remiantis R. Giorgi ir bendradarbių siūloma Mg(OH)<sub>2</sub> sintetinimo metodika [175]. Autoriai teigia, kad sintetinant šiuo būdu, Mg(OH)<sub>2</sub> gaunamas 50–200 nm dydžio dalelių pavidalu. Magnio hidroksidas gautas pagal reakcijos lygtį:



Gauto produkto IR spektras pateiktas 50 paveiksle, o rentgeno spindulių difraktograma – 51 paveiksle.



**50 pav.** Susintetinto Mg(OH)<sub>2</sub> IR spektras

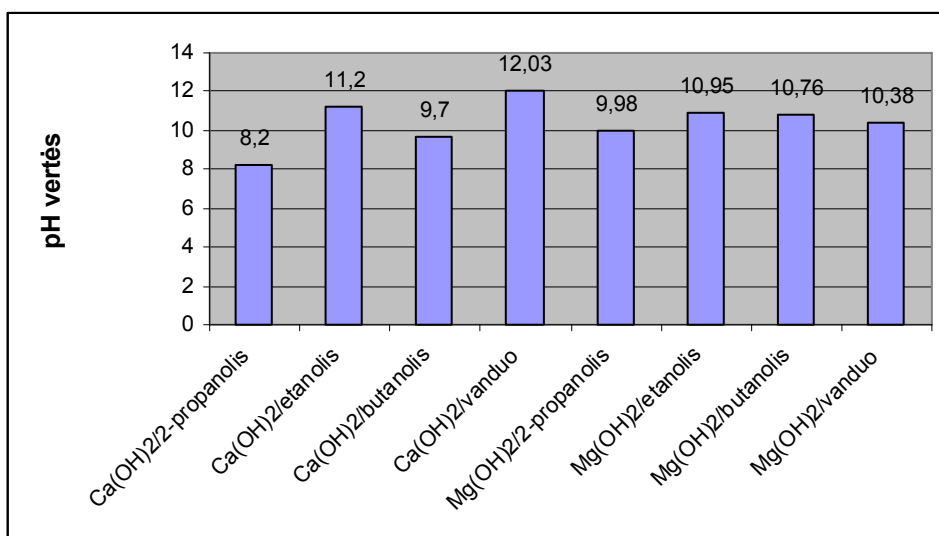


**51 pav.** Susintetinto Mg(OH)<sub>2</sub> rentgeno spindulių difraktograma

IR spektre (50 pav.) matyti intensyvi absorbcijos smailė ties 3698 cm<sup>-1</sup>, atitinkanti magnio hidroksido O-H cheminio ryšio deformacinius svyravimus. Rentgeno spindulių

difraktogramoje (51 pav.) matyti intensyvi smailė ties  $2\theta = 39^\circ$  bei mažesnio intensyvumo smailės ties  $2\theta = 19^\circ$ ,  $2\theta = 52^\circ$ ,  $2\theta = 59^\circ$ ,  $2\theta = 69^\circ$  ir  $2\theta = 73^\circ$  atitinkančios  $Mg(OH)_2$  (brucita). IR spektro ir rentgeno spindulių difraktogramos duomenys patvirtino, kad gauta gryna medžiaga.

Pagamintos šarminimo medžiagos –  $Mg(OH)_2$  ir  $Ca(OH)_2$  – buvo disperguotos organiniuose tirpikliuose (gamintos 1% dispersijos). Kadangi dispersinių sistemų kinetinis stabilumas labai priklauso nuo tirpiklio, o organiniuose tirpikliuose dėl pastarųjų silpnai teigiamo paviršinio krūvio dispersinės sistemos paprastai yra stabilesnės, jų paruošimui pasirinkti šie tirpikliai: etanolis, 2-propanolis ir 1-butanolis. Renkantis tirpiklius atsižvelgta ir į tai, kad trumpą alifatinę grandinę turintys alkoholiai seniai naudojami konservavimo praktikoje, o dėl mažos paviršiaus įtempties greitai prasiskverbia į hidrofilinį popieriaus pluoštą [176]. Palyginimui pagamintos ir vandeninės  $Mg(OH)_2$  ir  $Ca(OH)_2$  dispersinės sistemos. Pamatuotos pagamintų dispersinių sistemų pH vertės. Gauti duomenys pateikti 52 paveiksle.



52 pav.  $Ca(OH)_2$  ir  $Mg(OH)_2$  suspensijų įvairiuose tirpikliuose pH vertės

Vertingų dokumentų konservavimui naudojamos medžiagos negali kenkti nei dokumento laikmenai, nei rašomajai medžiagai. Kadangi stipriai šarminiuose tirpaluose ( $pH > 10$ ) popierių sudaranti celiuliozė smarkiai brinksta ir dėl šarminės hidrolizės gali net irti, o rašalas ar dažai gali keisti spalvą, todėl organiniu tirpikliu šarminimo sistemai paruošti pasirinktas 2-propanolis, nes tik šiame tirpiklyje pagamintų  $Ca(OH)_2$  ir  $Mg(OH)_2$  suspensijų pH vertė neviršijo 10.



Nuolat ieškoma tokių šarminimo metodų, kuriuos taikant popierius ne tik pašarminamas, bet šarminimo metu dar ir sutvirtinamas. Pastaraisiais metais atkreiptas dėmesys į amino grupę turinčius junginius. Tiriamos aminoalkilalkoksisilanų panaudojimo popieriaus šarminimui dujinėje fazėje [181] bei šarminimo ir sutvirtinimo apdorojant popierių skystoje fazėje galimybės [182–184]. Atlikti tyrimai apdorojant knygas aminosilanų etanoliniais tirpalais, siekiant įvertinti masinio knygų apdorojimo galimybes ir parodyta, kad naudojant 3-aminopropiltrimetoksisilaną ir kitus panašius aminosilanus galima vienu metu neutralizuoti popierių ir sukurti ilgalaikę šarminės medžiagos atsargą [179, 182].

Restauruojant ir konservuojant suirusius rankraščius, dažnai aktualu ne tik stabilizuoti jų būklę sulėtinant irimo procesus, bet ir sutvirtinti popierių, kad dokumentu būtų galima naudotis. Kadangi galimybė taikyti aminosilanus pavienių vertingų dokumentų restauravimui dar nėra tyrinėta, o be to, nėra darbų, palyginančių tradicinėmis šarminimo medžiagomis ir įvairiais aminosilanais apdorotų dokumentų atsparumą senėjimui, šiame darbe tyrėme ir lyginome šarminimo kalcio hidroksidu, magnio hidroksidu ir konservavimo praktikoje dar netaikoma nauja medžiaga – 3-aminopropiltrioksisilanu (APTES) – efektyvumą. APTES buvo pasirinktas dėl to, kad šis junginys gana nebrangus, nesunku paruošti jo tirpalus, o po šarminimo popieriuje liekanti medžiaga nėra nuodinga.

Buvo tirti medvilnės popieriaus (M), eukalipto celiuliozės popieriaus (E) ir istorinio rūgštaus popieriaus (G) bandiniai, apdoroti  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ir  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dispersijomis 2-propanolyje bei APTES tirpalu 2-propanolyje.

### **3.2.2. Popieriaus šarminimo efektyvumo tyrimas**

Norint nustatyti, ar pilnai neutralizuotos popieriuje esančios laisvos rūgštys ir/ar celiuliozės rūgštinės grupės, matuotos tiriamojo popieriaus bandinių pH vertės. Kadangi popieriui senėjant jis dėl įvairių priežasčių rūgštėja, šarminimas yra tuo efektyvesnis, kuo ilgiau į jį įterpta šarminė medžiaga nesunaudojama jai reaguojant su senėjimo metu naujai susidaranciais rūgštiniais junginiais ir kuo ilgiau popierius išlieka šarminis ar bent jau neutralus. Kadangi popieriaus pH vertės priklauso nuo įterptos šarminės medžiagos savybių, bet dažnai nepriklauso nuo įterptos medžiagos kiekio, šis kiekis (vadinamoji šarminė atsarga) nustatyta titravimo būdu. Sendinimo metu atsirandantys celiuliozės makromolekulių funkcinių grupių pokyčiai vertinti atsižvelgiant į IR spektrinės analizės duomenis.

### 3.2.2.1. Popieriaus pH verčių matavimas

Pamatuotos tiriamojo popieriaus bandinių pH vertės prieš sendinimą. Rezultatai pateikti 4 lentelėje.

**4 lentelė.** Eukalipto celiuliozės popieriaus (E), medvilnės popieriaus (M) ir istorinio popieriaus (G) bandinių pH vertės prieš sendinimą

Popieriaus bandinys	Popieriaus pH vertės			
	Prieš šarminimą	Po šarminimo		
		Ca(OH) <sub>2</sub> 2-propanolyje	Mg(OH) <sub>2</sub> 2-propanolyje	APTES tirpalu 2-propanolyje
E	6,78	8,60	8,76	9,04
M	6,50	8,94	8,84	9,07
G	5,23	6,48	6,42	6,55

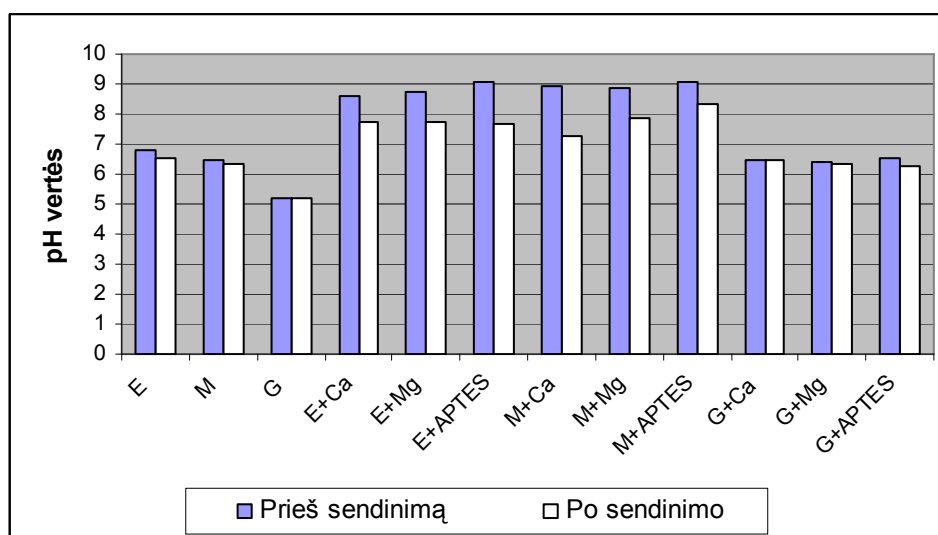
Matavimo rezultatai rodo, kad šarminimo sistema su APTES popierių pašarmino labiausiai: pašarmino medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriaus pH vertės viršija 9. Popieriaus G pH vertė pakilo mažiau, tačiau šis popierius prieš šarminimą buvo rūgštus (pH – 5,23), todėl dalis šarminimo medžiagų galėjo būti sunaudota rūgštiniais junginiais neutralizuoti. Įmirkius kitomis šarminimo sistemomis, šio popieriaus bandinių pH vertės pakito dar mažiau. Pastebėjus, kad istorinio popieriaus G pH verčių pokytis po šarminimo labai mažas, buvo pamatuotas visų tipų popieriaus sugerties greitis: ant popieriaus užlašintas lašas (0,06 ml) distiliuoto vandens ir lašas (0,2 ml) 2-propanolio. Pamatuotas laikas, per kurį tirpikliai įsigėrė į popierių. Iš gautų rezultatų (į medvilnės popierių vandens lašas įsigėrė per 0,6 sek., lašas 2-propanolio – per 3 sekundes; į eukalipto celiuliozės popierių – atitinkamai per 1 sek. ir 3 sekundes, o į istorinį popierių G vanduo įsigėrė per 600 sekundžių, 2-propanolis – per 38 sekundes) galima daryti išvadą, kad senasis popierius yra tankesnis, mažiau porėtas, dėl įklijinimo ar dėl senėjimo metu įvykusių pokyčių yra labiau hidrofobiškas. Šarminant tokių popierių, tirpalai sunkiai įsigeria į pluoštą, todėl po apdorojimo gali likti su šarminėmis medžiagomis nesureagavusių rūgščių junginių.

Norint įvertinti šarminimo efektyvumą popieriaus senėjimo procesų lėtinimui, tu pačių popieriaus bandinių pH vertės pamatuotos po dirbtinio sendinimo (30 parų 105 °C temperatūroje). Rezultatai pateikti 5 lentelėje.

**5 lentelė.** Eukalipto celiuliozės popieriaus (E), medvilnės popieriaus (M) ir istorinio popieriaus (G) bandinių pH vertės po dirbtinio sendinimo

Popieriaus bandinys	Popieriaus pH vertės			
	Nešarmintas	Šarmintas		
		Ca(OH) <sub>2</sub> 2-propanolyje	Mg(OH) <sub>2</sub> 2-propanolyje	APTES tirpalu 2-propanolyje
E	6,54	7,71	7,74	7,67
M	6,36	7,30	7,84	8,32
G	5,20	6,46	6,31	6,24

Palygintos sendinto ir nesendinto popieriaus pH vertės (53 paveikslas).

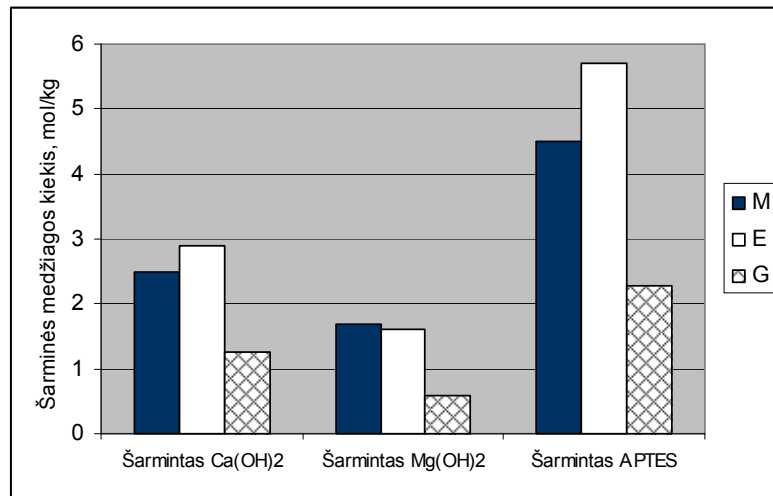


**53 pav.** Įvairiomis šarminimo sistemomis apdoroto ir neapdoroto medvilnės popieriaus (M), eukalipto celiuliozės popieriaus (E) ir istorinio popieriaus (G) pH vertės prieš ir po dirbtinio sendinimo (30 parų 105 °C temperatūroje)

Palyginus popieriaus pH vertes prieš ir po dirbtinio sendinimo (53 pav.) matyti, kad tiek šarmino, tiek nešarmino istorinio popieriaus G bandinių pH vertės po sendinimo beveik nepasikeitė (pokytis nuo 0,02 iki 0,21), tačiau ir prieš sendinimą jos nesiekė 7. Norint daugiau pašarmininti tokį popierių, reikėtų ilginti apdorojimo šarminėje sistemoje laiką arba didinti šarminės medžiagos koncentraciją. Apdorotų visomis šarminimo sistemomis popieriaus E ir M pH vertės sendinant sumažėjo, tačiau po sendinimo šis visų šarminų bandinių rodiklis išliko didesnis už 7 ir gerokai viršija nešarmino popieriaus pH vertes. Vadinasi, senėjimo metu šarminė medžiaga reaguoja su rūgštiniais popieriaus irimo produktais. Norint įvertinti jos efektyvaus veikimo trukmę, reikėtų atlikti daugiau bandymų.

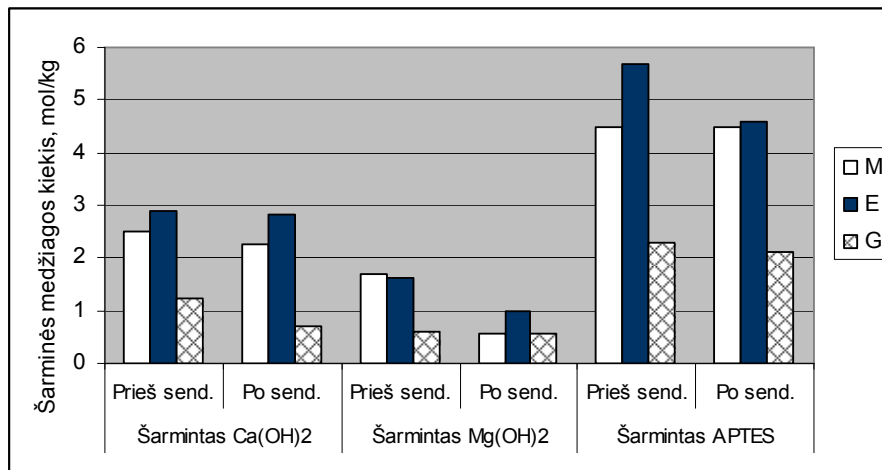
### 3.2.2.2. Šarminės medžiagos kiekio nustatymas popieriuje

Kadangi pagal popieriaus pH vertes negalima spręsti, kiek jame yra šarminės medžiagos, šarminimo metu į pluoštą įterptos ir po sendinimo likusios šarminės medžiagos kiekis buvo nustatytas pagal standartinę metodiką, titruojant šarminto popieriaus suspensijas 0,1 M HCl tirpalu [156]. Rezultatai pateikti 54 ir 55 paveiksluose.



54 pav. Šarminės medžiagos kiekis popieriuje M, E ir G po apdorojimo skirtingomis šarminimo sistemomis

Apskaičiavus šarminimo metu į popierių įterptos šarminės medžiagos kiekį nustatyta, kad mažiausiai šarminės medžiagos (mol/kg) yra Mg(OH)<sub>2</sub> suspensija pašarmintame popieriuje, nors tokio popieriaus pH vertės nėra mažiausios. Tai galima paaiškinti skirtingu kalcio ir magnio junginių šarmingumu tirpaluose bei faktu, kad magnis, lyginant su kalciumu, silpnai tesusiriša su celiulioze [111, 169], todėl apdorojimo metu dalinai išsiplauna iš popieriaus. Tačiau matuojant magnio junginiais apdoroto popieriaus šarmingumą, dėl vandeniniame popieriaus ekstrakte intensyviau vykstančios magnio junginių hidrolizės, gauname didesnes pH vertes, nors šarminės medžiagos popieriuje ir yra mažiau.



**55 pav.** Šarminės medžiagos kiekis skirtingomis šarminimo sistemomis apdorotame popieriuje M, E ir G prieš ir po terminio sendinimo (30 parų 105 °C temperatūroje).

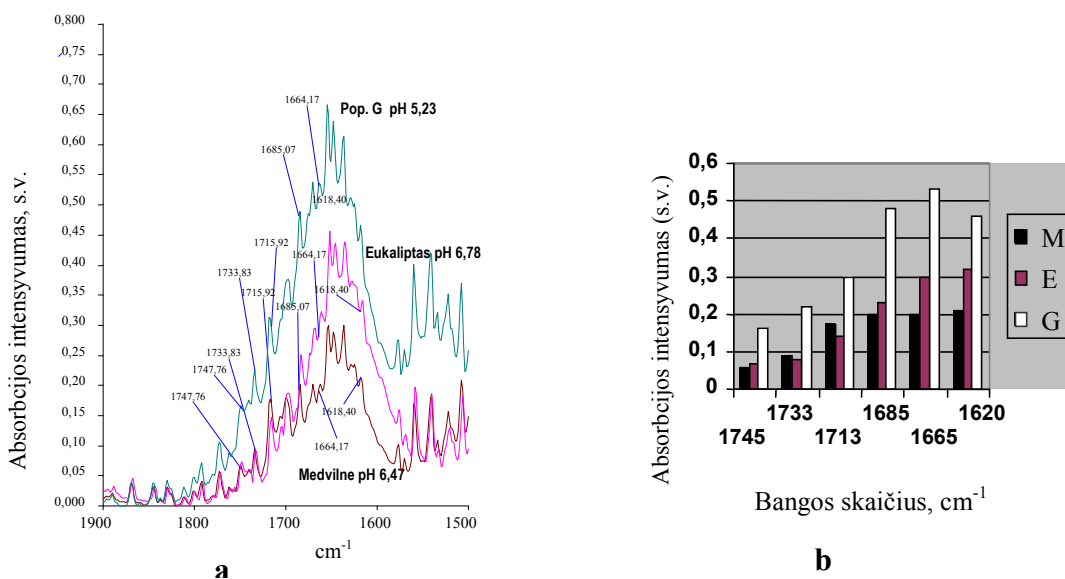
Po 30 parų dirbtinio sendinimo kalcio hidroksido suspensija šarmintame popieriuje G šarminės medžiagos kiekis gerokai sumažėjo. Kaip minėta, šio popieriaus absorbcijos greitis daug mažesnis negu medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriaus. Galima daryti prielaidą, kad tokio nemirklaus popieriaus apdorojimo  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  suspensijoje metu su šarmu sureaguoja ne visos rūgštys, neutralizavimo reakcijos toliau vyksta sendinimo metu, todėl šarminės medžiagos kiekis popieriuje mažėja.

Ilgalaikiame archyvinės kokybės popieriuje turi būti ne mažiau kaip 2 % šarminės medžiagos – kalcio karbonato ar tokiam kalcio karbonato kiekiui ekvivalentiškas kitos šarminės medžiagos kiekis [185–187]. Šarminant aminosilonais pakankama šarminės medžiagos atsarga sudaroma į popierių įterpus 0,40 molio medžiagos kilogramui popieriaus. Toks kiekis atitinka 2 % kalcio karbonato [182]. Iš šiame darbe gautų duomenų matyti, kad popieriuje, pašarmintame šarminimo sistemomis su  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ir APTES (išskyrus popierių G), ir po sendinimo šarminės medžiagos išliko daugiau kaip 0,40 mol/kg. Tačiau  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  suspensija šarmintame popieriuje ir prieš sendinimą, ir po dirbtinio sendinimo šarminės medžiagos yra mažiausiai.

### 3.2.2.3. Šarmino popieriaus stabilumo tyrimas IR spektrinės analizės metodu

Popieriaus stabilumą galima vertinti pagal senėjimo metu vykstantį jį sudarančios celiuliozės funkcinių grupių kitimą [188], todėl buvo užrašyti nešarmino ir šarmino visų trijų rūšių popieriaus IR spektrai prieš ir po dirbtinio terminio sendinimo.

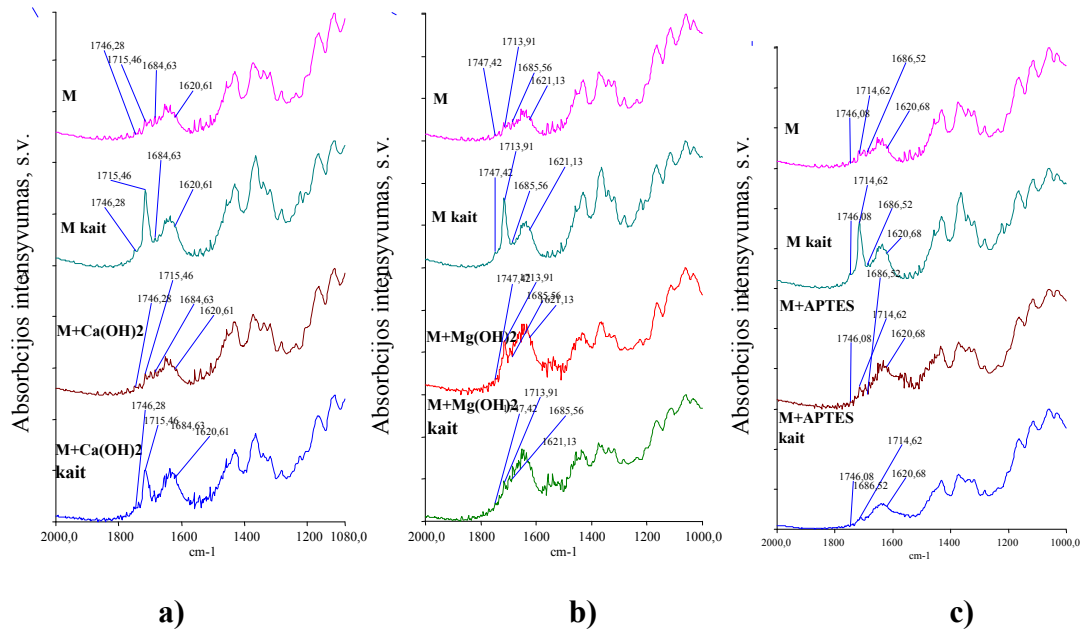
Lyginant nešarminto E, M ir G popieriaus IR spektrus (56 pav.) ir absorbcijos smailių intensyvumo diagramos duomenis, matyti, kad lyginant su popieriumi G, popieriuje E ir M karboksi, ketono ir aldehido grupių yra nedaug. Tačiau eukalipto celiuliozės popieriui (E) būdingas didesnis negu medvilnės popieriaus (M) spektro absorbcinių juostų intensyvumas ties bangos skaičiais  $1685\text{ cm}^{-1}$ ,  $1665\text{ cm}^{-1}$  ir  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Tai rodo, kad nesendintame popieriuje E jau yra ketono grupių, kurios popieriui senėjant gali būti oksiduotos iki karboksigrupių. Galima daryti prielaidą, kad medvilnės popierius (M) senėjimo metu veikiantiems faktoriams (esant vienodoms sąlygoms) už popierių E turėtų būti atsparesnis. Popieriaus G tų pačių absorbcijos smailių intensyvumas (ties  $1685\text{ cm}^{-1}$ ,  $1665\text{ cm}^{-1}$  ir  $1620\text{ cm}^{-1}$ ) yra gerokai didesnis. Be to, šiam popieriui būdingos gana didelio intensyvumo absorbcijos juostos ties  $1713\text{ cm}^{-1}$ ,  $1733\text{ cm}^{-1}$  ir  $1745\text{ cm}^{-1}$ , atitinkančios karboksirūgščių, ketonų ir aldehidų grupių  $>\text{C}=\text{O}$  cheminio ryšio virpesius. Tai rodo, kad popieriuje G prieš sendinimą jau yra įvykę destruktivių pokyčių.



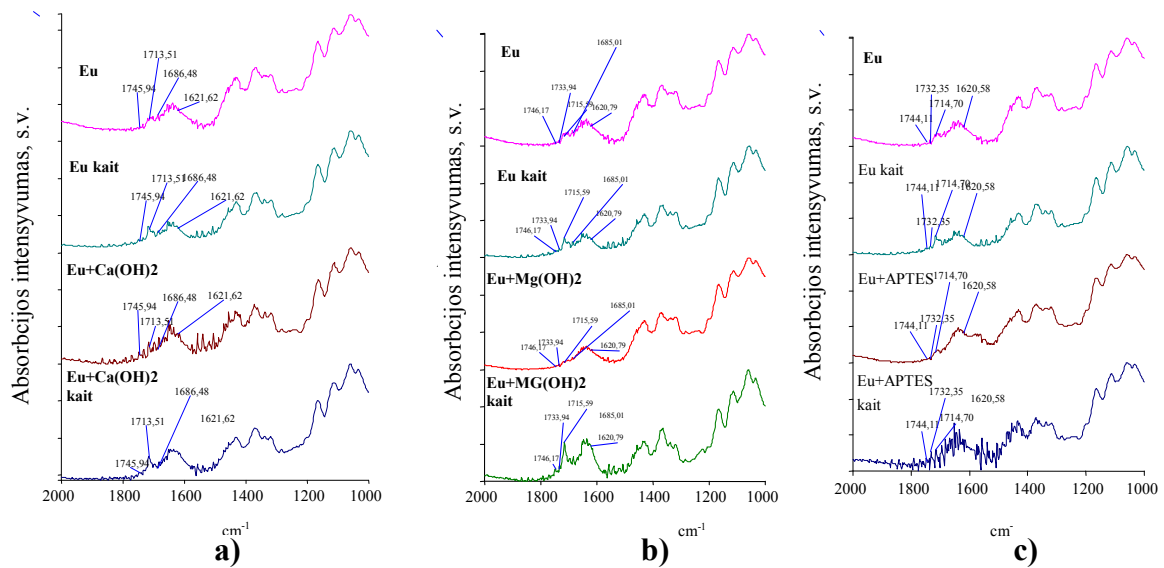
**56pav.** Popieriaus E (Eukaliptas), M (Medvilnė) ir G (Pop. G) bandinių IR spektrai (a) ir IR spektrų absorbcijos smailių intensyvumo diagrama (b)

IR spektrinės analizės metodu buvo tirta, kokią įtaką sendinimo metu vykstantiems celiuliozės funkcinių grupių pokyčiams daro prieš sendinimą atliktas popieriaus apdorojimas šarminėmis sistemomis.

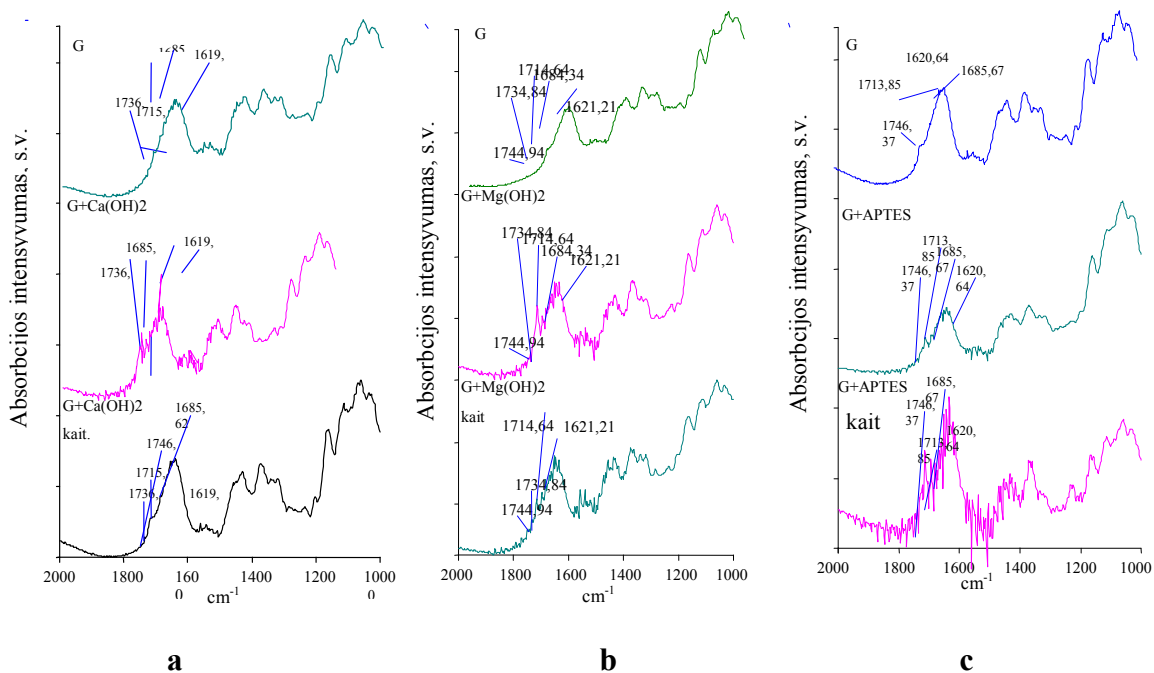
Šarminto ir nešarminto popieriaus M, E ir G IR spektrai, užrašyti prieš ir po 30 parų dirbtinio sendinimo  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje pateikti 57–59 paveiksluose. Palyginti šių spektrų absorbcijos smailių intensyvumai ties šiais bangos skaičiais:  $1745\text{ cm}^{-1}$ ,  $1733\text{ cm}^{-1}$ ,  $1713\text{ cm}^{-1}$ ,  $1665\text{ cm}^{-1}$  ir  $1620\text{ cm}^{-1}$ .



**57 pav.** Medvilnēs popieriaus IR spektrai: a) nešarminto nesendinto (M), nešarminto sendinto (M kait), šarminto kalcio hidroksidu nesendinto (M + Ca(OH)<sub>2</sub>), šarminto kalcio hidroksidu ir sendinto (M + Ca(OH)<sub>2</sub> kait.); b) nešarminto nesendinto ir sendinto (M ir M kait.), šarminto magnio hidroksidu nesendinto ir sendinto (M+Mg(OH)<sub>2</sub> ir M+Mg(OH)<sub>2</sub> kait.); c) nešarminto nesendinto ir sendinto (M ir M kait.), šarminto APTES nesendinto ir sendinto (M+APTES ir M+APTES kait.)

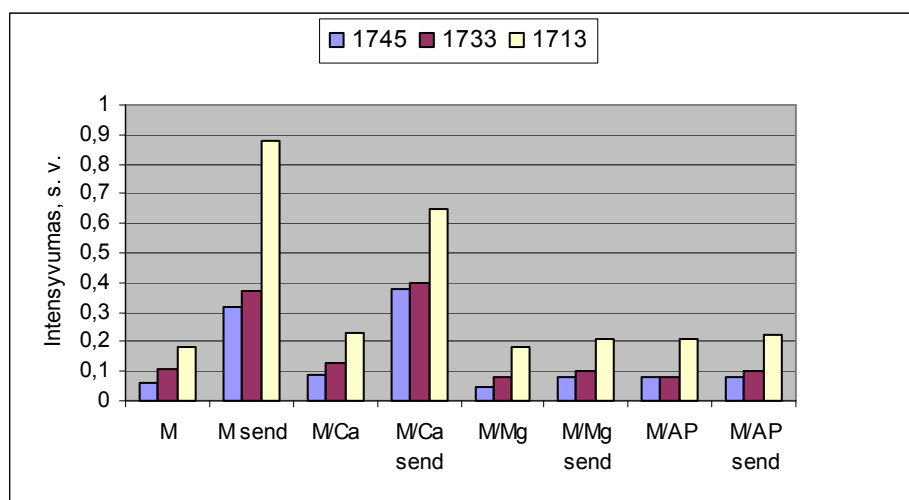


**58 pav.** Eukalipto celiulozēs popieriaus IR spektrai: a) nešarminto nesendinto (Eu), nešarminto sendinto (Eu kait), šarminto kalcio hidroksidu nesendinto (Eu + Ca(OH)<sub>2</sub>), šarminto kalcio hidroksidu ir sendinto (Eu + Ca(OH)<sub>2</sub> kait.); b) nešarminto nesendinto ir sendinto (Eu ir Eu kait.), šarminto magnio hidroksidu nesendinto ir sendinto (Eu+Mg(OH)<sub>2</sub> ir Eu+Mg(OH)<sub>2</sub> kait.); c) nesendinto ir sendinto (Eu ir Eu kait.), šarminto APTES nesendinto ir sendinto (Eu+APTES ir Eu+APTES kait.)



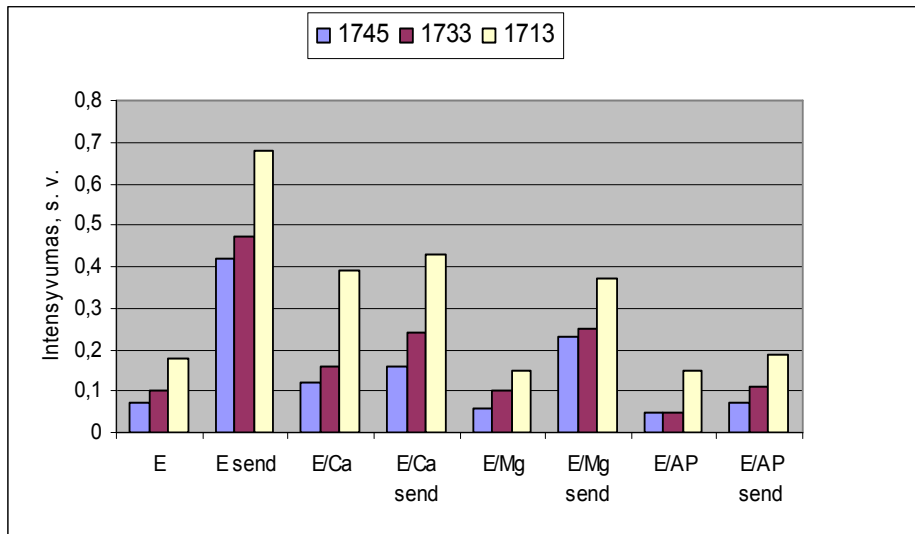
**59 pav.** Istorinio popieriaus IR spektrai: a) nešarminto (G), šarminto kalčio hidroksidu nesendinto ( $G + Ca(OH)_2$ ), šarminto kalčio hidroksidu ir sendinto ( $G + Ca(OH)_2$  kait.); b) nešarminto (G), šarminto magnio hidroksidu nesendinto ir sendinto ( $G+Mg(OH)_2$  ir  $G+Mg(OH)_2$  kait.); c) nešarminto (G), šarminto APTES nesendinto ir sendinto ( $G+APTES$  ir  $G+APTES$  kait.).

Palygintas šarminto ir nešarminto visų rūšių popieriaus IR spektrų absorbcijos smailių intensyvumas prieš ir po dirbtinio terminio sendinimo (60–62 pav.). Lygintas intensyvumas tų absorbcijos smailių, kurios atitinka labiau oksiduotai celiuliozei būdingas funkcines grupes (ties bangos skaičiais:  $1745\text{ cm}^{-1}$ ,  $1733\text{ cm}^{-1}$  ir  $1713\text{ cm}^{-1}$ ).

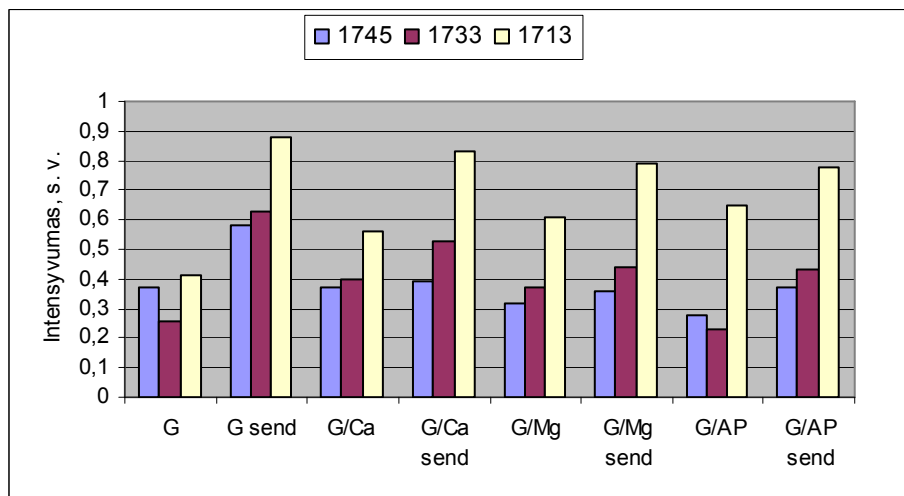


**60 pav.** Skirtingai pašarminto medvilnės popieriaus IR spektrų absorbcijos smailių intensyvumas (M ir M send – nešarmintas nesendintas ir sendintas medvilnės popierius; M/Ca, M/Mg ir M/AP – atitinkamai  $Ca(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$  suspensijomis ir APTES tirpalu 2-propanolyje šarmintas medvilnės popierius; 1745, 1733, 1713 – bangos skaičiai,  $\text{cm}^{-1}$ )





**61 pav.** Skirtingai pašarminto eukalipto celiuliozės popieriaus (E) IR spektro absorbcijos smailių intensyvumas (E ir E send – nešarmintas nesendintas ir sendintas eukalipto celiuliozės popierius; E/Ca, E/Mg ir E/AP – atitinkamai kalcio hidroksido, magnio hidroksido suspensijomis ir APTES tirpalu 2-propanolyje šarmintas eukalipto celiuliozės popierius; 1745, 1733, 1713 – bangos skaičiai,  $\text{cm}^{-1}$ )



**62 pav.** Skirtingai pašarminto istorinio popieriaus (G) IR spektro absorbcijos smailių intensyvumas (G ir G send – nešarmintas nesendintas sendintas istorinis popierius; G/Ca, G/Mg ir G/AP – atitinkamai kalcio hidroksid, magnio hidroksido suspensijomis ir APTES tirpalu 2-propanolyje šarmintas istorinis popierius; 1745, 1733, 1713 – bangos skaičiai,  $\text{cm}^{-1}$ )

Iš medvilnės popieriaus (M) IR spektro absorbcijos smailių intensyvumo pokyčių (60 pav.) galima spręsti, kad apdorojimas visomis tirtomis šarminimo sistemomis stabilizuoja ši popierių dirbtinio sendinimo metu. Lyginant su stabilizuojančiu šarminimo medžiagų poveikiu sendinamam medvilnės popieriui (M), eukalipto popieriui (E) tų pačių šarminių sistemų teigiamas poveikis yra mažesnis (61 pav.). Kadangi senojo istorinio popieriaus (G)

celiuliozėje rūgštinių produktų jau buvo ir prieš sendinimą, o apdorojant šarminėmis sistemomis šarminės medžiagos įterpta mažiau, todėl po sendinimo užrašyto šio popieriaus IR spektro absorbcijos smailių, charakterizuojančių celiuliozės oksidacinius pokyčius, intensyvumas yra didesnis (62 pav.).

Iš duomenų, gautų tiriant tradicinių šarminimo medžiagų ir APTES stabilizuojantį poveikį trijų rūšių popieriui, galima daryti išvadą, kad  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ir  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  suspensijomis bei 3-aminopropiltrioksisilano (APTES) tirpalu 2-propanolyje medvilnės popierius ir eukalipto celiuliozės popierius pašarmitas pakankamai. Po dirbtinio sendinimo šio popieriaus pH vertės išlieka didesnės už 7. Tačiau, nors  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  suspensija 2-propanolyje šarmitų popieriaus bandinių pH vertės yra panašios į šarmitųjų magnio hidroksido suspensija, šarminant magnio hidroksido suspensija, į popierių įterpiama mažiau šarminės medžiagos.

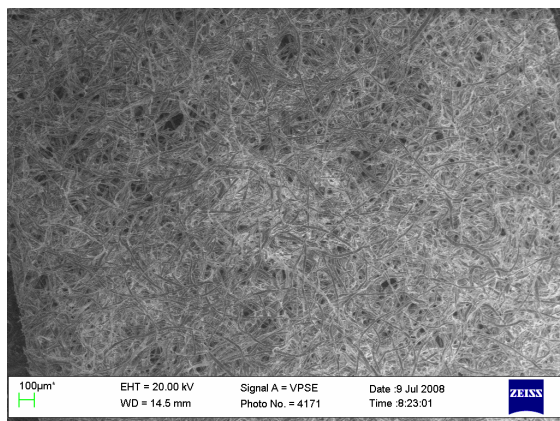
Šarminimo efektyvumas priklauso nuo popieriaus absorbcinių savybių. Mažu absorbcijos greičiu pasižymintis istorinis popierius G, kurio pH vertė prieš šarminimą buvo 5,23, visais trimis metodais pašarmitas nepakankamai: po šarminimo šio popieriaus pH vertės nesiekė 7.

IR spektrinės analizės rezultatai parodė, kad popieriuje, pašarmitame  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  suspensijomis ir 3-aminopropiltrioksisilano (APTES) tirpalu 2-propanolyje, sendinimo metu susidaro mažiau oksiduotų celiuliozės funkcinių grupių.

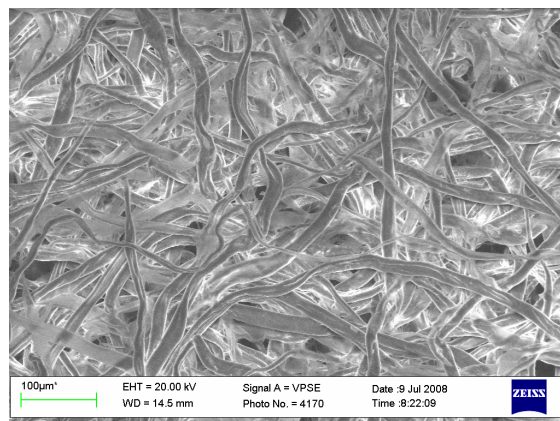
Šarminė medžiaga APTES gerai tinka popieriuje esančioms rūgštims neutralizuoti, sudaro šarminę atsargą, kuri sendinimo metu lėtina celiuliozei irstant būdingų funkcinių grupių susidarymą.

### **3.2.3. Popieriaus paviršiaus tyrimas skleidžiamuoju elektroniniu mikroskopu**

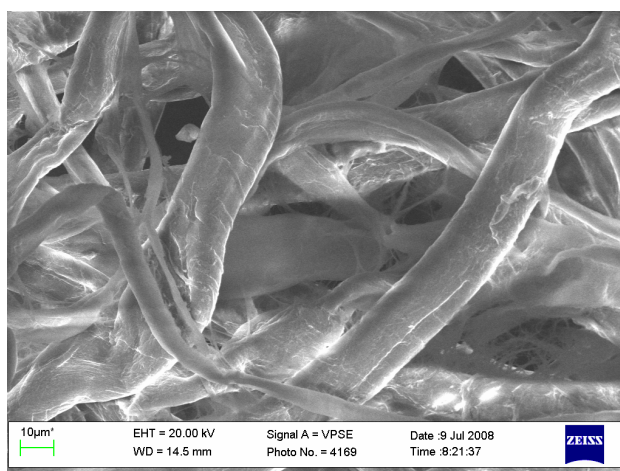
Gryno medvilnės popieriaus ir šarmito  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ir  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dispersijomis bei APTES tirpalu 2-propanolyje popieriaus paviršiaus struktūra bei morfologija tirta skleidžiamuoju elektroniniu mikroskopu (SEM). Skirtingai padidinto medvilnės popieriaus paviršiaus SEM vaizdai pateikti 63 paveiksle.



**a**



**b**

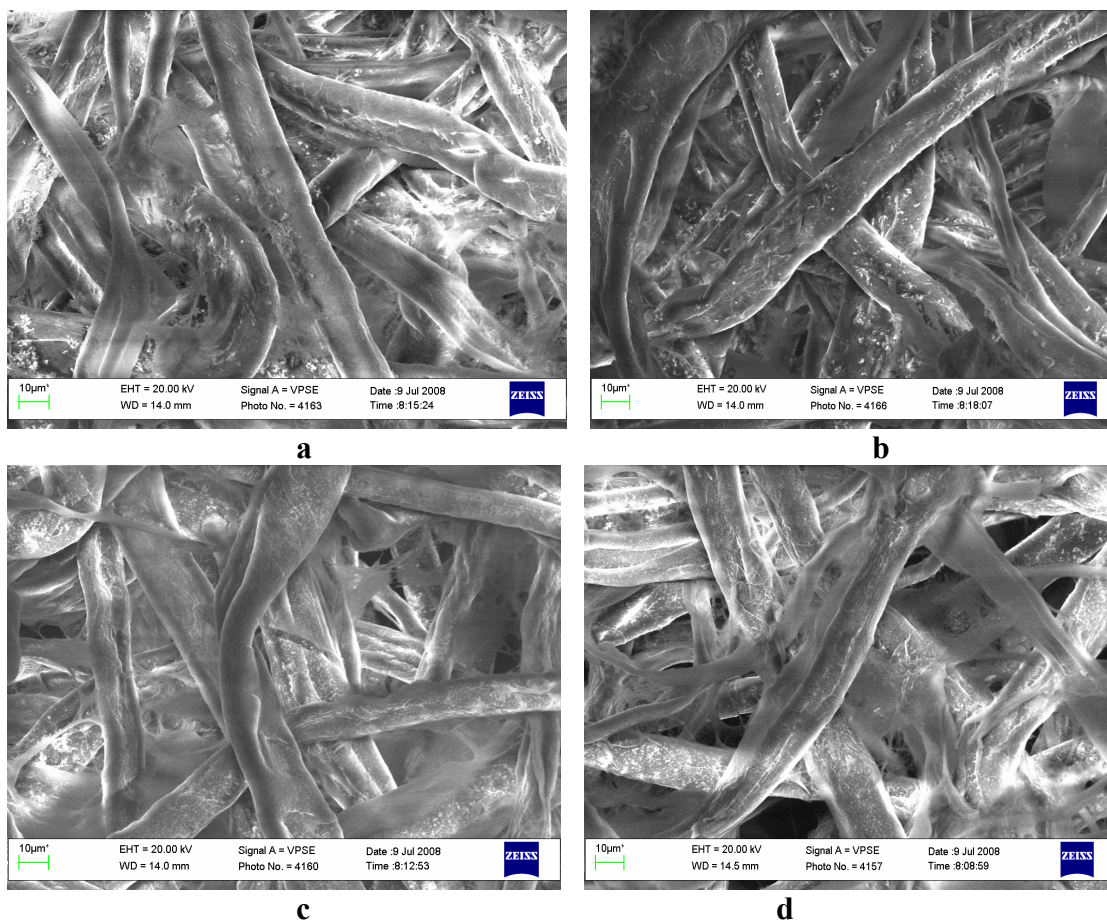


**c**

**63 pav.** Medvilnės popieriaus paviršiaus SEM vaizdai, gauti didinant: a) 100 kartų; b) 500 kartų; c) 2000 kartų

Stebint medvilnės popieriaus paviršių matyti, kad šį popierių sudaro susipynę atskiri ilgi plaušai, kurių storis 10–20  $\mu\text{m}$ . Nešarmintą medvilnės popierių sudarančių plaušų paviršius yra gana lygus, be įtrūkimų. Popieriaus paviršius nėra homogeniškas: tarp persipynusių plaušų matyti porėtoms struktūroms būdingos gilios ertmės. Padidinus 2000 kartų, matyti nedideli atskirų plaušų sustorėjimai bei plaušus jungiančios mikroskaidulos.

Šarmintų  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dispersijomis 2-propanolyje ir pasendintų 30 parų 105  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje medvilnės popieriaus bandinių paviršiaus morfologijos SEM vaizdai pateikti 64 paveiksle.



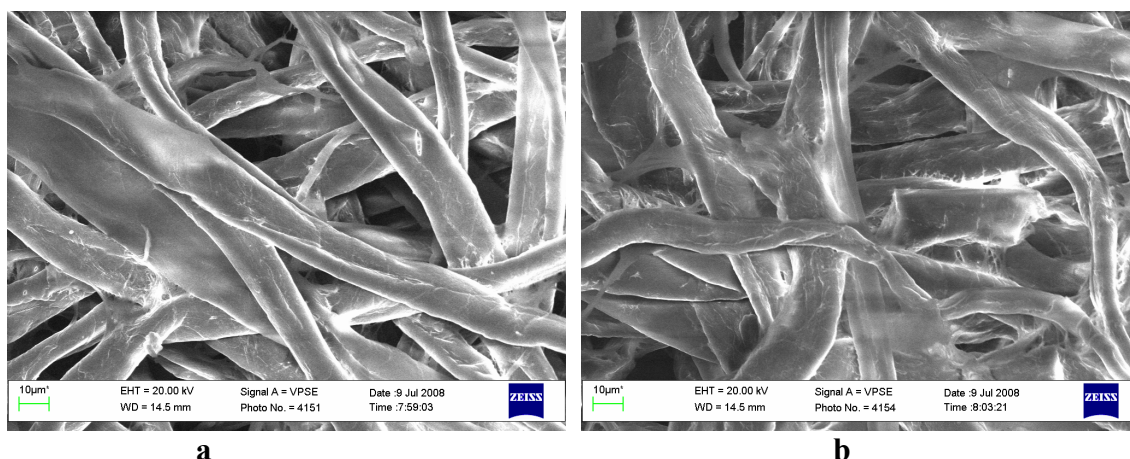
**64 pav.** Medvilnės popieriaus paviršiaus SEM vaizdai (didinimas 2000 kartų): a) popierius pašarmitas  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; b) pašarmitas  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ir pasendintas 30 parų  $105^\circ\text{C}$  temperatūroje; c) pašarmitas  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; d) pašarmitas  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ir pasendintas 30 parų  $105^\circ\text{C}$  temperatūroje

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  dispersija 2-propanolyje pašarmito medvilnės popieriaus plaušai yra atskiri, nėra įtrūkimų ar kitokių pažeidimų (64 pav., a). Plaušo paviršius padengtas kalcio junginių – hidroksido ar/ir reaguojant su atmosferos  $\text{CO}_2$  susidariusio karbonato dalelių, kurių dydis gali būti iki  $1\mu\text{m}$ . Matyti, kad plaušo paviršius padengtas netolygiai: kai kur dalelės sukibusios ir sudaro aglomeratus, kurių dydis apie  $1\text{--}2\mu\text{m}$ .

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  dispersija 2-propanolyje pašarmito ir 30 parų  $105^\circ\text{C}$  temperatūroje sendinto popieriaus paviršiaus SEM vaizdai rodo, kad ir po sendinimo plaušų struktūra išlieka nepakitusi ir nepažeista, o paviršiuje matyti kalcio junginių nanodalelės (64 pav., b).

Medvilnės popieriaus, šarmito  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dispersija 2-propanolyje, SEM nuotraukose (64 pav., c) matyti, kad, skirtingai negu kalcio junginių turinčiame popieriuje, plaušų paviršius yra tolygiau padengtas magnio junginių nanodalelėmis, kurių dydis – nuo  $500\text{ nm}$  iki  $1\mu\text{m}$ . Magnio hidroksidu šarmito sendinto medvilnės popieriaus (64 pav., d) plaušų struktūra nėra pažeista ir išlikusi tokia pat, kaip ir nesendinto medvilnės popieriaus.

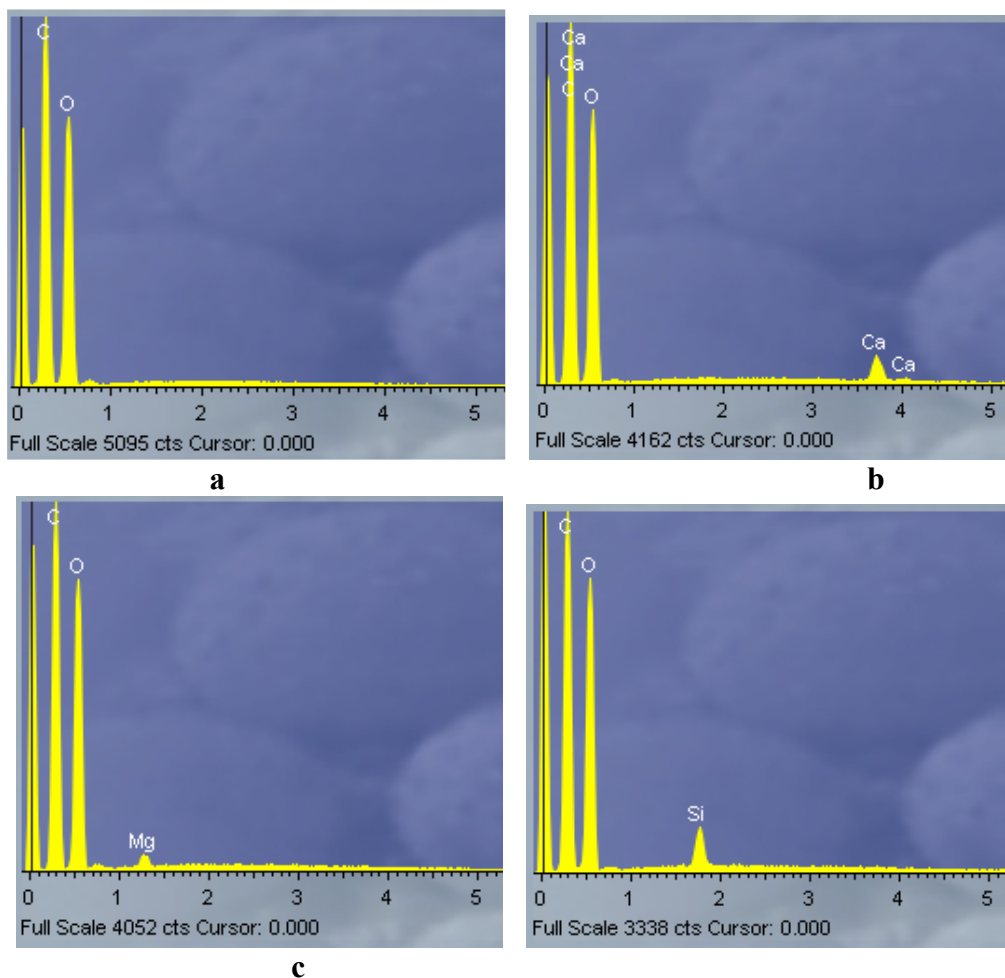
APTES tirpalu 2-propanolyje šarminto bei šarminto ir 30 parų sendinto 105 °C temperatūroje medvilnės popieriaus paviršiaus morfologijos SEM vaizdai pateikti 65 paveiksle.



**65 pav.** Medvilnės popieriaus paviršiaus SEM vaizdai (didinimas 2000 kartų): a) popierius pašarmintas APTES tirpalu 2-propanolyje; b) pašarmintas APTES tirpalu 2-propanolyje ir pasendintas 30 parų 105 °C temperatūroje

SEM vaizdai patvirtina, kad APTES tirpalu 2-propanolyje pašarminto medvilnės popieriaus plaušų struktūra lieka nepažeista ir panaši į neapdorotos medvilnės. Tačiau, lyginant šarminto APTES tirpalu sendinto ir nesendinto medvilnės popieriaus SEM vaizdus (65 pav., a, b), matomi paviršiaus morfologijos skirtumai. Kadangi dėl APTES hidrolizės ir autokondensacijos reakcijų ši medžiaga plaušų struktūroje sudaro polimerą, tarp sendinto popieriaus plaušų matyti atsiradusios naujos „jungtys“, kuriomis šarminė medžiaga lyg suklijuoja plaušus.

Atliktos SEM/EDS analizės metu nustatyta medvilnės popieriaus bandinių elementinė sudėtis. Šarminto ir nešarminto medvilnės popieriaus EDS spektrai pateikti 66 paveiksle. Svarbiausių popieriaus ir šarminimo medžiagų elementų kiekiai šarmintame ir nešarmintame medvilnės popieriuje pateikti 4 lentelėje.



**66 pav.** Medvilnės popieriaus paviršiaus EDS spektrai: a) nešarmintas popierius; b) pašarmintas Ca(OH)<sub>2</sub> suspensija 2-propanolyje; c) pašarmintas Mg(OH)<sub>2</sub> suspensija 2-propanolyje; d) pašarmintas APTES tirpalu 2-propanolyje

**6 lentelė.** Skirtingai šarminto sendinto ir nesendinto medvilnės popieriaus EDS elementinės analizės duomenys (masės %).

Eil. Nr.	Medvilnės popierius	C	O	Mg	Si	Ca
1	Nešarmintas	45,53	54,38	0,04	0,01	0,04
2	Šarmintas Ca(OH) <sub>2</sub>	44,82	54,02	0,04	0,02	1,10
3	Šarmintas Ca(OH) <sub>2</sub> ir sendintas	44,18	54,28	0,02	0,02	1,50
4	Šarmintas Mg(OH) <sub>2</sub>	44,41	54,96	0,57	0,01	0,05
5	Šarmintas Mg(OH) <sub>2</sub> ir sendintas	44,45	54,95	0,53	0,02	0,05
6	Šarmintas APTES	45,54	53,36	0,00	1,00	0,10
7	Šarmintas APTES ir sendintas	45,12	53,51	0,02	1,30	0,05

EDS analizės duomenys patvirtina, kad į šarminimo sistemomis (Ca(OH)<sub>2</sub> ir Mg(OH)<sub>2</sub> dispersijomis bei APTES tirpalu 2-propanolyje) apdorotą medvilnės popierių įterpta šarminių

medžiagų: popieriuje yra šias medžiagas sudarančių elementų Ca, Mg ir Si. Nustatyta, kad įmirkyto kalcio hidroksido 1 % dispersija 2-propanolyje, nesendinto popieriaus paviršiuje (EDS analizė iki 2  $\mu\text{m}$ ) kalcio yra 1,10 %, o sendinto 1,50 %. Tai rodo, kad kalcis paviršiuje nėra tolygiai pasiskirstęs, todėl skirtinguose paviršiaus taškuose randamas skirtingas kalcio kiekis. Tai patvirtina ir SEM nuotraukos. Magnio hidroksido 1 % dispersija 2-propanolyje įmirkytame popieriuje nustatytas magnio kiekis yra žymiai mažesnis negu kalcio. Nesendinto popieriaus paviršiuje magnio rasta 0,57 %, o sendinto – 0,53 %.

EDS analizės duomenys patvirtina, kad APTES reagentu šarminame medvilnės popieriuje yra šios medžiagos: įmirkyto popieriaus paviršiuje yra 1–1,3 % silicio, išliekančio ir po dirbtinio sendinimo. APTES pasiskirstymas visame bandinio plote nebuvo tirtas.

### **3.3. Naujos stabilizavimo sistemos APTES/KI poveikio popieriui su metalo-galo rūgšties rašalu tyrimas ir skirtingų sendinimo sąlygų įtakos irimo procesams palyginimas**

Šios darbo dalies tikslas – ištirti popieriaus su rašalu, pagamintu pagal skirtingus senovinius receptus, stabilizavimo galimybes, naudojant dokumentų konservavimui dar netaikomą šarminę medžiagą kartu su jau keletą dešimtmečių celiuliozės stabilizavimui naudojamu antioksidantu – kalio jodidu [189–191]. Naujos stabilizavimo sistemos poveikį įvertinti lyginant skirtingais metodais sendinto popieriaus irimo pobūdį ir intensyvumą.

Tuo tikslu 4-tu, 5-tu ir 8-tu rašalu įmirkyto medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriaus bandiniai buvo išdžiovinti ir įmirkyti antioksidanto (KI) bei šarminės medžiagos – 3-aminopropiltrietoksisilano (APTES) – tirpalu. Rašalu įmirkyti ir stabilizavimo tirpalu apdoroti bandiniai bei kontroliniai bandiniai (grynas medvilnės ir eukalipto celiuliozės popierius bei stabilizavimo tirpalu įmirkytas popierius) buvo dirbtinai sendinti trim skirtingais būdais. Pirmasis – terminis sendinimas atviruose induose (90 parų 105 °C temperatūroje), antrasis – sendinimas užlydytose ampulėse (90 parų 80 °C temperatūroje). Terminio sendinimo atviruose induose metu lakūs rašalo komponentai bei popieriaus destrukcijos produktai iš bandinio aplinkos pasišalina, todėl senėjimo reakcijose nebedalyvauja. Be to, iš pluošto išgaruoja drėgmė, todėl reakcijose nedalyvauja vanduo. Sendinant užlydytose ampulėse, lakūs rašalo komponentai, popieriaus destrukcijos ir reakcijų su rašalo komponentais produktai bei pluošte buvusi drėgmė lieka bandinio aplinkoje ir gali toliau dalyvauti irimo reakcijose.

Vadinasi, sendinant vienu ir kitu būdu, popieriaus irimas gali vykti pagal skirtingus mechanizmus, todėl ir stabilizavimo efektas gali būti nevienodas.

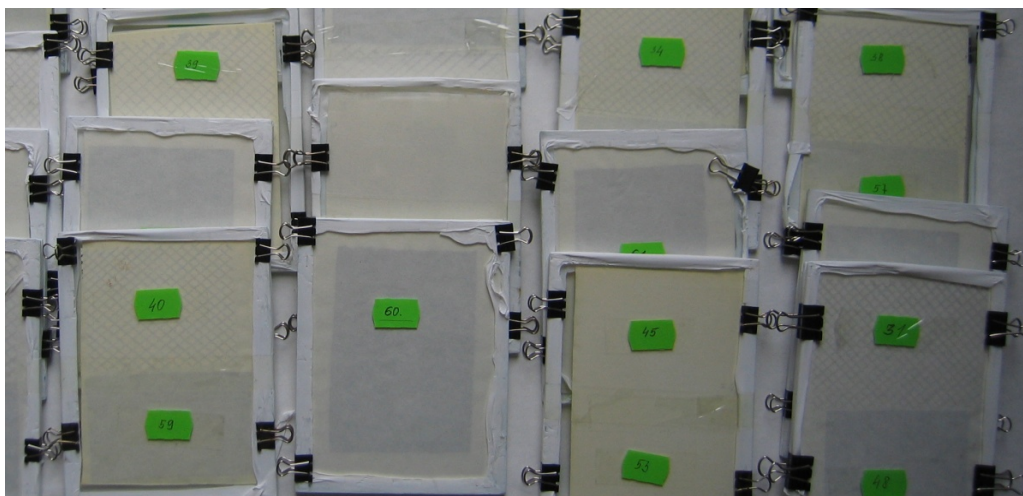
Trečia bandinių grupė (eukalipto ir medvilnės popierius įmirkytas 3 rūšių rašalu bei popierius, įmirkytas rašalu ir APTES/KI tirpalu 2-propanolyje) buvo sendinta imituojant dokumentų saugojimo sąlygas bibliotekose ir archyvuose, kur knygų blokų ar archyvinių bylų lapai dažniausiai yra glaudžiai sudėti ir suspausti lentynose. Popieriaus senėjimo metu susidarę lakūs junginiai negali pašalinti, todėl gali dalyvauti destrukcijos procesuose, veikdami ne tik tuos dokumentus, kuriuose susidarė, bet ir kaimyninius lapus. Savo ruožtu, kaimyniniuose lapuose esančios medžiagos gali turėti įtakos tiriamame lape vykstančioms reakcijoms. Lapų šūsnyje popieriaus senėjimas vyksta sparčiau negu sendinant atskirus popieriaus lapus [192]. Todėl esminė rinkinių ar pavienių dokumentų išsaugojimo sąlyga yra tinkamas jų laikymas.

Yra žinoma, kad laisvos rūgštys gali sklisti iš vieno popieriaus lakšto į kitą, jei lakštai liečiasi savo paviršiais. Toks procesas gali vykti net ir tais atvejais, kai rūgštis nėra laki (pavyzdžiui, sieros rūgštis). Šiame procese svarbią rolę vaidina vanduo. Kai drėgmės mažai, jonų judėjimas nevyksta. Aplinkos santykiniam drėgnumui esant 50 %, sausas popierius gali turėti apie 6 % drėgmės, todėl, jo esant smulkiausiuose popieriaus plaušų kapiliaruose, katijonai gali migruoti iš vieno lakšto į kitą. Tokiu būdu istorinių dokumentų popieriuje rūgščių gali atsirasti ne tik dėl tam popieriui pagaminti naudotos žaliavos, gamybos procesų ypatumų bei užterštos aplinkos, bet ir dėl dokumentų laikymo kartu su rūgščiu popieriumi ar kartonu. Vertingiems dokumentams sagoti skirti vokai, aplankai, dėžutės ar kitokie aptaisai gaminami iš berūgščio popieriaus ar kartono [193]. Nekenkdami dokumentams tokie aptaisai apsaugo juos nuo agresyvių aplinkos veiksnių. Siekiant sulėtinti nuo vidinių – pačiame popieriuje atsiradusių – veiksnių priklausančius senėjimo procesus, gali būti taikomos įvairios restauravimo ar konservavimo procedūros, tačiau restauracinių apdorojimų metu (ypač apdorojant rankraščius) beveik visada susiduriama su vienokia ar kitokia rizika. Todėl, jei tik yra galimybė, tiesioginio dokumentų apdorojimo cheminėmis medžiagomis reikia vengti. Vertingų dokumentų senėjimą galima sulėtinti saugant juos tam tikru būdu – sudarius irimą lėtinančią aplinką kiekvienam dokumento lapui. Kadangi panašiai kaip rūgštys, gali migruoti ir šarminės medžiagos, todėl, laikant vertingus dokumentus tarp popieriaus lakštų, išotintų šarminės medžiaga, jie apsaugomi nuo rūgščių poveikio, tad jų irimas sulėtėja. Procedūros, dėl kurių sulėtinamas dokumento irimas jo paties tiesiogiai neapdorojant jokiais medžiagomis, gali būti pavadintos pasyviu konservavimu. Vienas tokio konservavimo būdų yra popierinių



dokumentų irimo lėtinimas, laikant tarp jų lapų įklojus pašarmintus apsauginius popieriaus lakštus. Žinomi pasyvaus konservavimo metodai, kai apsauginio popieriaus lakštai yra prisotinti kalcio karbonato [194, 195]. Šiame darbe buvo vertinamas pasyvaus konservavimo efektyvumas, tiriant tarp apsauginių lakštų, įsotintų ne tik šarmine medžiaga (APTES), bet ir antioksidantu (KI) sendintą popierių su 4, 5 ir 8 rašalu. Tiriamojo popieriaus senėjimo metu išsiskyrę ir iš bandinių aplinkos negalintys pasišalinti rūgštūs lakūs irimo produktai turėtų būti neutralizuojami apsauginiuose lakštuose esančia šarmine medžiaga, o celiuliozei oksiduojantis susidarantys peroksidai – reaguoti su antioksidantu. Todėl tikėtina, kad taip sendinamų bandinių celiuliozės irimo procesas vyktų lėčiau.

Siekiant įvertinti pasyvaus konservavimo efektyvumą, dalis bandinių buvo sendinta sudėjus tarp filtravimo popieriaus, įmirkyto APTES/KI tirpalu ir suspaudus tarp stiklo plokštelių bei apklijavus jų kraštus teflonine juoste (67 pav.). Palyginimui kita serija bandinių sendinta suspaudus tarp gryno filtrinio popieriaus ir stiklo plokštelių. Rašalo štrichų ir rašalu nepadengtų bandinio popieriaus sričių pokyčių įvertinimui analogiškai sendintas ir visų trijų rūšių rašalu štrichuotas medvilnės (M) ir eukalipto celiuliozės popierius (E).



**67 pav.** Bandiniai paruošti sendinimui imituojant dokumentų saugojimo sąlygas bibliotekose ir archyvuose

### **3.3.1. Sistemos APTES/KI įtakos popieriaus su metalo-galo rūgšties rašalu stabilumui tyrimas**

Šarminant vertingus dokumentus, būtina išvengti nepageidaujamų padarinių: procedūrų metu negali išblukti piešinys ar tekstas, neturi pakisti lakšto matmenys, išsilyginti popieriaus paviršiaus faktūra, sumažėti popieriaus mechaninis atsparumas ar kaip kitaip pakisti

dokumentą sudarančios medžiagos. Restauravimo praktikoje dažnai susiduriama su atvejais, kai vandeninės procedūros vienam ar kitam dokumentui netinka dėl vandenyje nestabilaus teksto, popierių sudarančios celiuliozės brinkimo ar kitų priežasčių, susijusių su dokumento autentiškumo išsaugojimu. Jei vis dėlto dokumentą šarmininti būtina, puiki alternatyva vandeniniams tirpalams yra apdorojimas nevandeninėmis šarminimo sistemomis. Be to, norint efektyviai sulėtinti rankraščių irimą, turi būti stabdomas ne tik rūgščių sukeltas hidrolitinis celiuliozės irimas, bet stabdomi ir oksidacinio irimo procesai, blokuojant pereinamųjų metalų katalizinį veikimą. Todėl pastaraisiais dešimtmečiais tiriamas bendras šarminimo medžiagų ir antioksidantų poveikis rašalo ėduonies sukeltam irimui lėtinti [196–198].

Dėl susikaupusių rūgščių poveikio suirusius ir trapius senus dokumentus dažnai reikia ne tik pašarmininti, bet ir sutvirtinti. Tiek ekonominiu, tiek ir dokumento autentiškumo bei jo fizinio išsaugojimo aspektu pageidautina atlikti kaip galima mažiau procedūrų, todėl restauravimo praktikoje laukiama tokių šarminimo medžiagų, kuriomis pašarminintas popierius įgautų didesnę mechaninį atsparumą. Neseniai atkreiptas dėmesys į šarminių savybių turinčias ir autokondensacijos reakcijų metu besipolimerizuojančias organines medžiagas – aminoalkoksisilanus. Kadangi aminoalkoksisilantai popieriuje gali sudaryti polimerinį „tinklą“, pradėtos tyrinėti galimybės stabilizuoti popierių, pašarminant jį šių medžiagų tirpalais ir tuo pat metu jį sutvirtinant [199, 200]. Tačiau šių junginių panaudojimo galimybės popieriaus su metalo-galo rūgšties rašalu konservavimui dar nėra tyrinėtos.

Šiame darbe tiriant APTES/KI sistema apdorotų popieriaus bandinių stabilumą, buvo vertinami sendinimo metu įvykę popieriaus pH verčių pokyčiai, popierių sudarančios celiuliozės polimerizacijos laipsnio sumažėjimas ir oksiduotų funkcinių grupių kiekio kitimas, stebėta popierių sudarančių plaušų būklė ir šarminės medžiagos pasiskirstymas plaušų matricijoje.

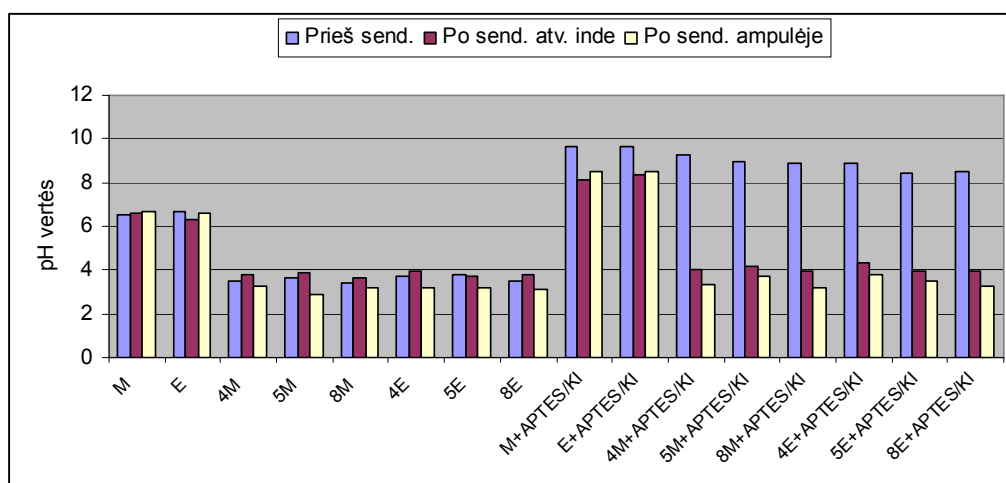
### **3.3.1.1. pH verčių ir šarminės medžiagos kiekio nustatymas. Popieriaus paviršiaus tyrimas**

Sendinimo metu susidarę celiuliozės irimo produktai gali turėti įtakos popieriaus pH vertėms, todėl, vertinant restauravimo ar konservavimo procedūrų tinkamumą, o taip pat ir tikrinant naujas restauravimo metodikas, šalia kitų parametru dažnai yra lyginamos prieš ir po natūralaus senėjimo ar dirbtinio sendinimo išmatuotos tiriamųjų objektų pH vertės.

Šiame darbe atliktam tyrimui bandiniai buvo paruošti gryną medvilnės ir eukalipto celiuliozės popierių bei 4-tu, 5-tu ir 8-tu rašalu įmirkytą medvilnės ir eukalipto celiuliozės popierių įmirkant 3-aminopropiltrietskisilano (APTES) ir kalio jodido (KI) tirpalais 2-propanolyje, taip kartu įterpiant į popierių ir šarminę medžiagą, ir antioksidantą. Organinis tirpiklis buvo pasirinktas toks, kuris neišplauna rašalo iš popieriaus ir kuriame lengvai tirpsta šarminė medžiaga APTES. Įmirkyti bandiniai buvo išdžiovinti, pamatuotos jų pH vertės. Viena dalis bandinių 90 parų termiškai sendinta 105 °C temperatūroje atviruose induose, o kita – tiek pat laiko sendinta užlydytose ampulėse 80 °C temperatūroje. Nustatyti sendinant įvykę popieriaus pH verčių pokyčiai. Rezultatai pateikti 7 lentelėje ir 68 paveiksle.

**5 lentelė.** Gryno medvilnės (M) ir eukalipto celiuliozės popieriaus (E) bei 4-tu, 5-tu, 8-tu rašalu įmirkyto ir rašalu įmirkyto bei APTES/KI pašarminto popieriaus pH vertės prieš ir po sendinimo dviem skirtingais būdais (pateiktos ir rašalo, kuriuo įmirkytas popierius, pH vertės)

Rašalo pH	Bandiniai (popierius, rašalo Nr.-popierius)	Nešarmintų bandinių pH vertės			APTES/KI pašarmintų bandinių pH vertės		
		Prieš sendinimą	Po sendinimo atviruose induose	Po sendinimo ampulėse	Prieš sendinimą	Po sendinimo atviruose induose	Po sendinimo ampulėse
	M	6,50	6,62	6,66	9,61	8,16	8,48
	E	6,66	6,30	6,58	9,68	8,36	8,48
1,52	4M	3,48	3,76	3,23	9,25	4,02	3,33
	4E	3,69	3,93	3,18	8,91	4,36	3,82
2,14	5M	3,64	3,88	2,92	8,96	4,21	3,74
	5E	3,77	3,72	3,18	8,45	3,92	3,51
1,62	8M	3,45	3,64	3,18	8,91	3,98	3,19
	8E	3,46	3,76	3,11	8,53	3,97	3,29

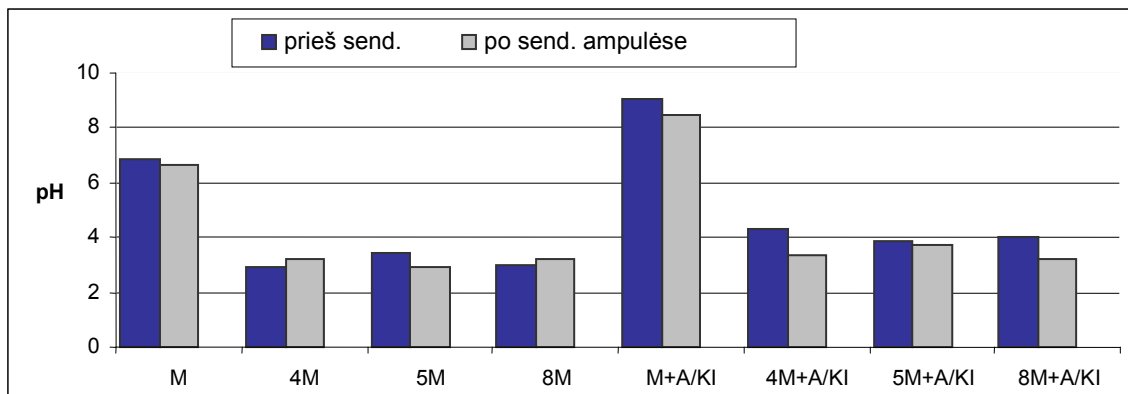


**68 pav.** Gryno medvilnės popieriaus (M) ir eukalipto celiuliozės popieriaus (E), to paties popieriaus įmirkyto stabilizavimo tirpalu (M+APTES/KI; E+APTES/KI), įmirkyto 4-tu, 5-tu ir 8-tu rašalu (4M, 5M, 8M, 4E, 5E, 8E) bei įmirkyto rašalu ir stabilizavimo tirpalu (kM+ki/APTES, kE+KI/APTES; k- atitinkamo rašalo numeris) pH verčių palyginimas prieš ir po terminio sendinimo dviem skirtingais būdais

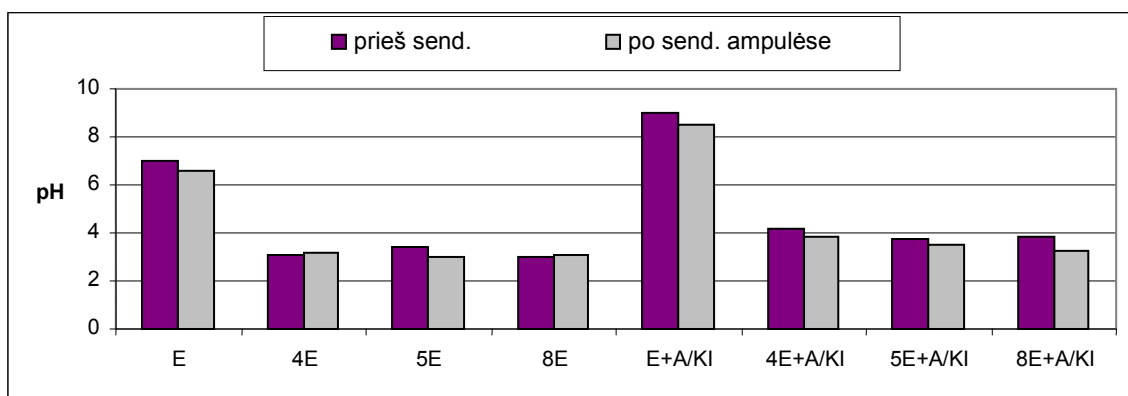
Bandinių, įmirkytų APTES/KI, pH vertės po terminio sendinimo sumažėjo, bet išliko didesnės už termiškai sendintų nešarmintų pavyzdžių pH vertes. Rašalu ir APTES/KI tirpalu įmirkytų bandinių pH vertės po sendinimo atviruose induose yra didesnės už taip pat sendintų nešarmintų bandinių pH vertes: 4M – 0,26; 4E – 0,43; 5M – 0,33; 5E – 0,2; 8M – 0,34; 8E – 0,21. Ampulėse sendintų visų šarmintų popieriaus su rašalu bandinių pH vertės yra didesnės negu taip pat sendintų nešarmintų bandinių (pH verčių skirtumai: 4M – 0,10; 4E – 0,64; 5M – 0,82; 5E – 0,33; 8M – 0,01; 8E – 0,18). Kadangi APTES/KI tirpalu apdorotuose bandiniuose esantis KI celiuliozės irimo procesuose pasižymi peroksidų skaidytojo savybėmis, galima daryti prielaidą, kad dėl antioksidanto poveikio lėtėjant oksidaciniams procesams, popierių sudarančioje celiuliozėje susidaro mažiau oksiduotų funkcinių grupių ar rūgštinių irimo produktų. Be to, senėjimo metu susidarančius rūgštinius junginius gali neutralizuoti šarminė medžiaga APTES.

Palyginus skirtingais būdais – atviruose induose ir užlydytose ampulėse – sendinto nešarminto rašalu įmirkyto popieriaus rūgštingumą, matyti, kad ampulėse sendinto popieriaus rūgštingumas yra didesnis. Skirtingai sendintų bandinių pH verčių skirtumas kinta nuo 0,46 (8M) iki 0,96 (5M). Tikėtina, kad bandinių pH vertės taip pakito dėl įvykusios didesnės destrukcijos, nes sendinant ampulėse, lakūs rašalo ir popieriaus irimo produktai bei pluošte buvusi drėgmė negali pasišalinti, todėl irimas gali vykti intensyviau.

Rašalu įmirkyto ir skirtingai apdoroto sendinto medvilnės bei eukalipto celiuliozės popieriaus pH verčių tyrimas parodė, kad popieriaus irimo intensyvumas gali priklausyti ne tik nuo bandinių sudėties, bet ir nuo sendinimo sąlygų. Palyginus APTES/KI tirpalu apdoroto bei neapdoroto medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriaus su rašalu rūgštingumą prieš ir po dirbtinio sendinimo (69, 70 pav.), matyti, kad visų bandinių pH vertės po sendinimo sumažėjo, tačiau visų APTES/KI tirpalu apdorotų bandinių pH vertės yra didesnės už šia stabilizavimo sistema neapdorotų bandinių pH vertes.

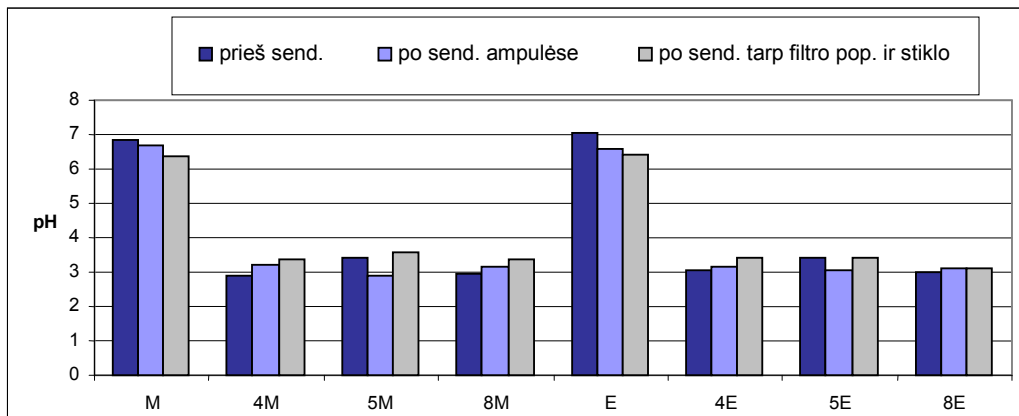


**69 pav.** Rašalo ir APTES/KI įtaka medvilnės popieriaus pH verčių kitimui dirbtinai sendinant užlydytose ampulėse (M – medvilnės popierius; 4, 5, 8 – rašalo numeriai; A/KI – žymėjimas, rodantis, kad bandinys apdorotas APTES/KI tirpalu)



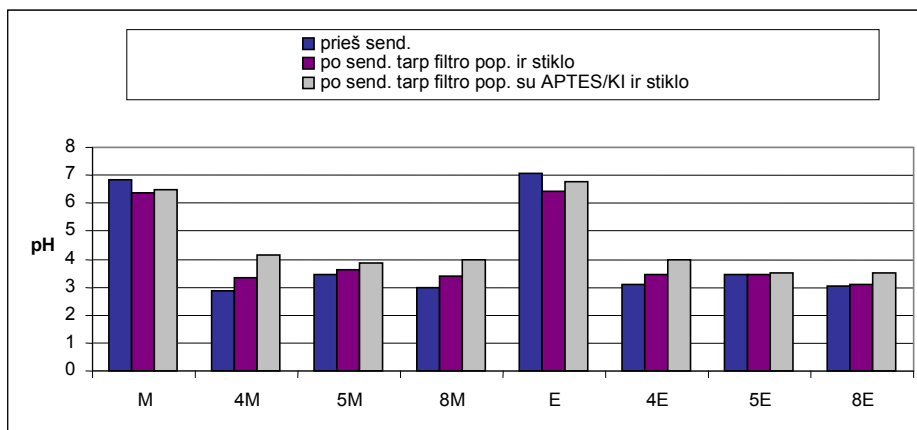
**70 pav.** Rašalo ir APTES/KI įtaka eukalipto celiuliozės popieriaus pH verčių kitimui dirbtinai sendinant užlydytose ampulėse (E – eukalipto celiuliozės popierius; 4, 5, 8 – rašalo numeriai; A/KI – žymėjimas, rodantis, kad bandinys apdorotas APTES/KI tirpalu)

Popieriaus irimo procesus veikia jį supanti aplinka. Palyginus rašalu įmirkyto medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriaus pH vertes prieš ir po sendinimo dviem skirtingais būdais (71 pav.), matyti, kad po sendinimo tarp filtravimo popieriaus ir stiklo plokštelių pH vertės išliko didesnės už ampulėse sendintų bandinių pH vertes. Gryno popieriaus (tiek medvilnės, tiek eukalipto) rezultatai priešingi: labiau sumažėjo tarp stiklo plokštelių sendintų bandinių pH vertės.



**71 pav.** Trijų rūšių rašalu įmirkyto medvilnės (4M, 5M, 8M) ir eukalipto celiuliozės (4E, 5E, 8E) popieriaus pH verčių priklausomybė nuo rašalo sudėties ir sendinimo būdo (M, E – grynas medvilnės ir eukalipto celiuliozės popierius)

Lyginant tarp gryno ir tarp APTES/KI įmirkyto filtravimo popieriaus sendintų bandinių pH vertes (72 pav.), matyti, kad visų bandinių, sendintų tarp stabilizavimo tirpalu įmirkyto filtravimo popieriaus, pH vertės yra didesnės negu sendintų tarp gryno filtravimo popieriaus. Tokie rezultatai leidžia manyti, kad stabilizavimo sistema APTES/KI gali būti tinkama pasyviai konservavimui, kai bibliotekų ar archyvų dokumentai patys nėra apdorojami, tačiau ilgam jų saugojimui yra sukuriama senėjimą stabdanti aplinka.



**72 pav.** Rašalu įgirdyto medvilnės (M) ir eukalipto celiuliozės (E) popieriaus pH verčių priklausomybė nuo rašalo sudėties ir sendinimo aplinkos (M, E – grynas medvilnės ir eukalipto celiuliozės popierius)

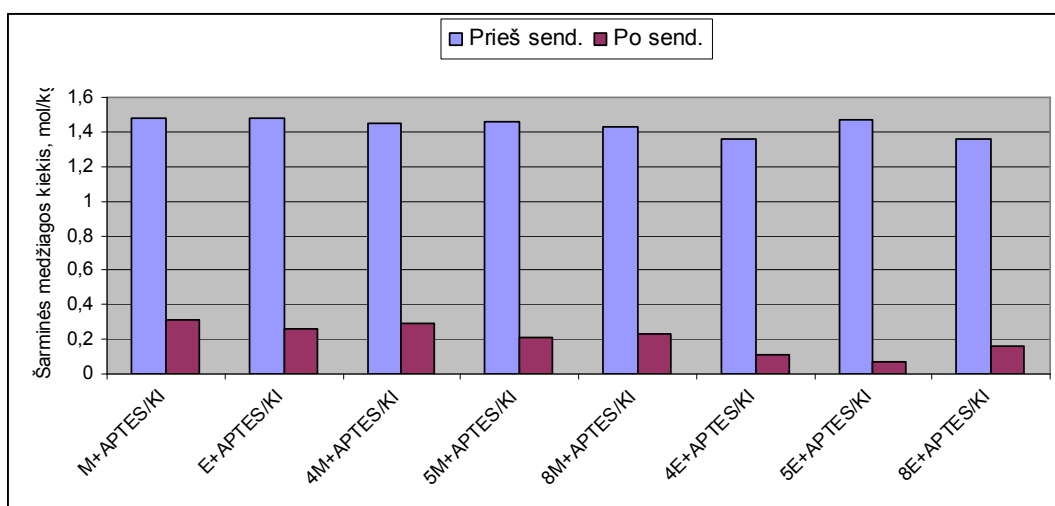
Norint įvertinti į šarminą popierių įterptos šarminės medžiagos kiekį ir šarminimo efektyvumą, buvo nustatyta APTES/KI tirpalu 2-propanolyje įmirkytų bandinių šarminė atsarga. APTES kiekis bandiniuose buvo nustatomas titravimo būdu pagal standartinę metodiką [156].

Nustatytas nesendintų ir atviruose induose sendintų APTES/KI tirpalu įmirkytų medvilnės ir eukalipto popieriaus bandinių šarminės medžiagos kiekis mol/kg ir šarminė atsarga (š.a.) – sąlyginiais vienetais, atitinkančiais kalcio karbonato kiekį procentais. Gauti duomenys pateikti 6 lentelėje.

**6 lentelė.** KI/APTES įmirkytų medvilnės (M) ir eukalipto celiuliozės popieriaus (E) ir to paties popieriaus su skirtingu rašalu (4M, 4E, 5M, 5E, 8M, 8E) bandinių šarminės medžiagos kiekis mol/kg ir šarminė atsarga, santykiniais vienetais, prieš ir po sendinimo atviruose induose

KI/APTES įmirkyto bandinio žymėjimas	Šarminės medžiagos kiekis			
	Prieš sendinimą		Po sendinimo	
	mol/kg	š.a. (s.v.)	mol/kg	š.a.(s.v.)
M	1,48	7,44	0,31	1,57
E	1,48	7,41	0,26	1,30
4M	1,45	7,25	0,29	1,46
4E	1,36	6,82	0,11	0,55
5M	1,46	7,33	0,21	1,09
5E	1,47	7,38	0,07	0,36
8M	1,43	7,17	0,23	1,19
8E	1,36	6,82	0,16	0,83

Stabilizavimo sistema APTES/KI apdorotame gryname medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriuje ir popieriuje su rašalu nustatyti šarminės medžiagos kiekiai prieš ir po dirbtinio sendinimo palyginti 73 paveiksle.



**73 pav.** APTES/KI įmirkyto medvilnės (M) ir eukalipto celiuliozės (E) popieriaus be rašalo bei su 4, 5 ir 8 rašalu šarminės medžiagos kiekis prieš ir po terminio sendinimo atviruose induose

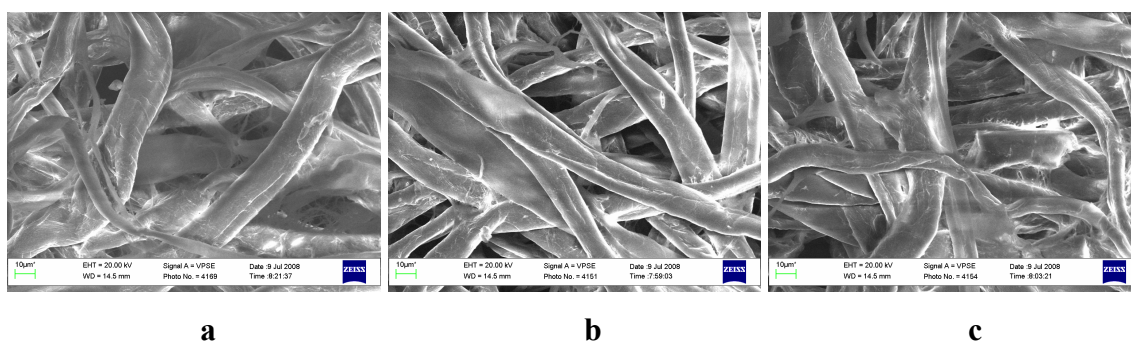
Iš 73 paveiksle ir 6 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad įvestos šarminės medžiagos kiekis visuose mėginiuose viršija 2 %, vadinasi, šarminimo sistema atitinka vieną

iš tradicinėms šarminimo sistemoms keliamų reikalavimų – į popierių įterpiamas pakankamas šarminės medžiagos kiekis. Po dirbtinio sendinimo visų bandinių šarminė atsarga sumažėjo, nes buvo sunaudota susidariusių rūgščių produktų neutralizavimui. Matyti, kad šarminės medžiagos kiekis priklauso nuo popieriaus rūšies: medvilnės popieriuje šarminės medžiagos ( $\text{CaCO}_3$  atitinkantis ekvivalentas) po sendinimo išliko daugiau kaip 1 %, o visuose eukalipto celiuliozės popieriaus bandiniuose – mažiau už 1 %. Vadinasi, medvilnės ir eukalipto celiuliozę sendinant vienodose sąlygose, eukalipto celiuliozėje irimo metu susidaro daugiau rūgštinių junginių, reaguojančių su įterpta šarminė medžiaga. Tokie rezultatai gali patvirtinti prielaidą, kad neperdirbta medvilnės celiuliozė yra stabilesnė už gryninant eukalipto medieną gautą celiuliozę, kuri gamybos metu pakinta dėl cheminio apdorojimo.

Lyginant rašalo sudėties įtaką šarminės medžiagos kiekio sumažėjimui, matyti, kad po sendinimo mažiausiai šarminės medžiagos liko eukalipto celiuliozės popieriuje su 5-tu rašalu. Matyt, 5-to rašalo sudėtyje esantys vario jonai celiuliozės irimą skatina labiau negu su 4-tu ir 8-tu rašalu į popierių įterpti geležies(II) jonai.

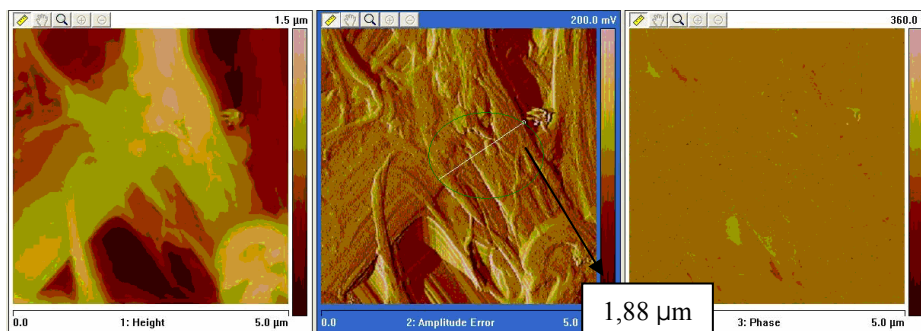
Į APTES/KI tirpalu įmirkytą medvilnės ir eukalipto popierių (be rašalo) įterptos šarminės medžiagos kiekis po sendinimo taip pat sumažėjo, tačiau šarminė atsarga ir po sendinimo liko gerokai didesnė už 1 %.

Šarminto ir nešarminto popieriaus paviršiaus morfologija tirta atominės jėgos (AJM) ir sklaidžiamuoju elektroniniu mikroskopu (SEM). Gauti SEM vaizdai pateikti 74 paveiksle, AJM vaizdai – 75–78 paveiksluose.

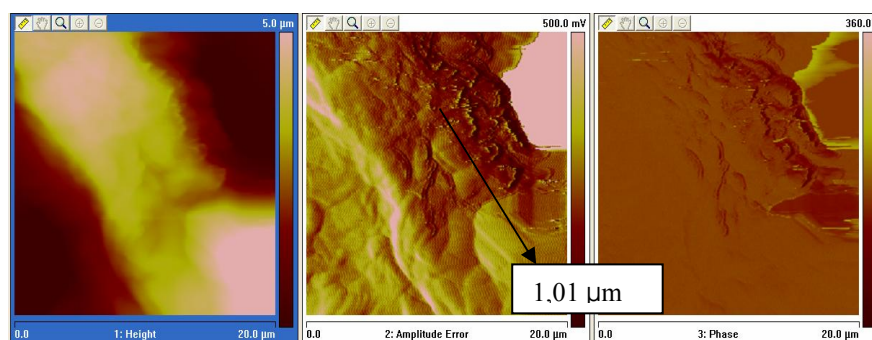


**74 pav.** Medvilnės popieriaus paviršiaus SEM vaizdai (didinimas - 2000 kartų): a) gryno popieriaus; b) įmirkyto APTES; c) įmirkyto APTES ir termiškai pasendinto (30 parų 105°C temperatūroje)

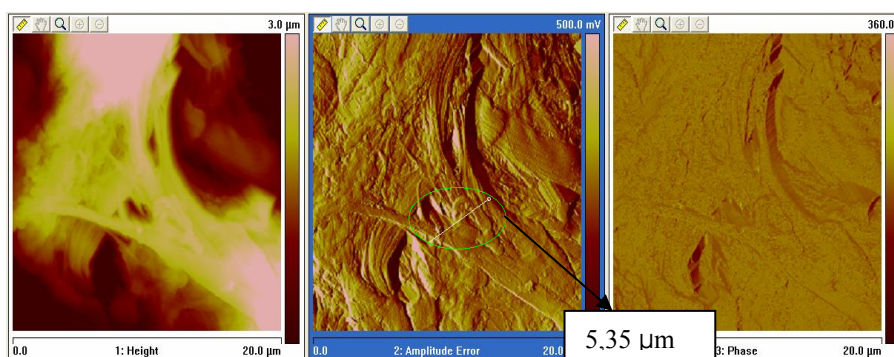




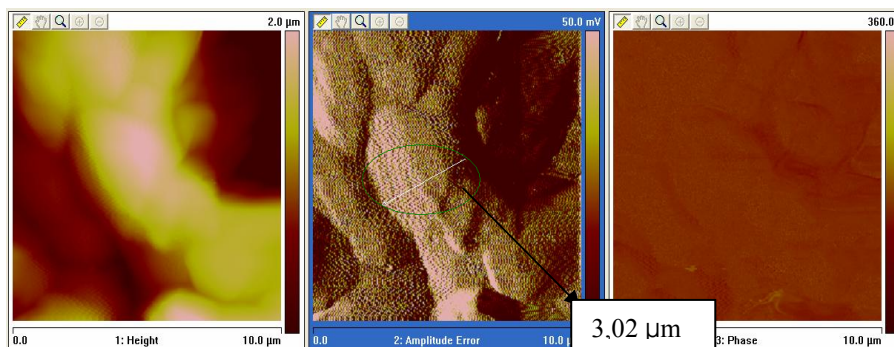
75 pav. Eukalipto popieriaus AJM vaizdas (aukštis, amplitudė ir fazė)



76 pav. APTES šarmino eukalipto popieriaus AJM vaizdas (aukštis, amplitudė ir fazė)



77 pav. Medvilnės popieriaus AJM vaizdas (aukštis, amplitudė ir fazė)

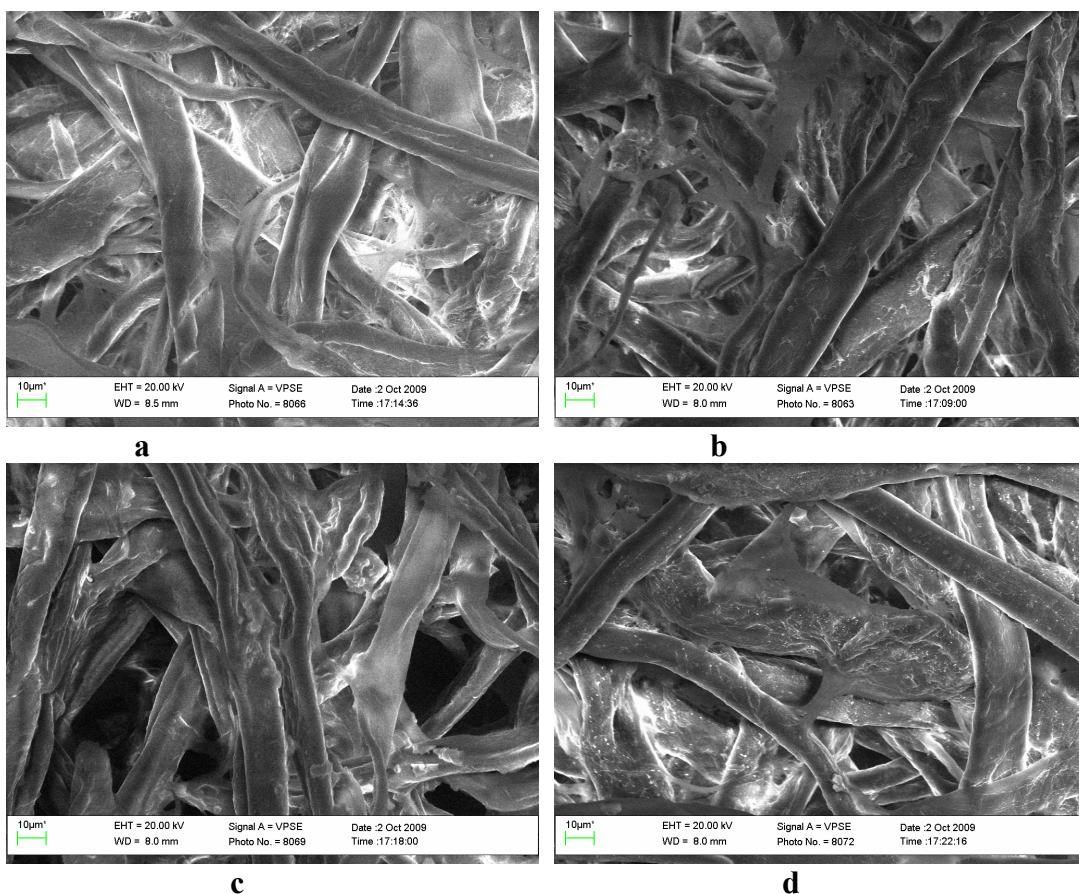


78 pav. APTES šarmino medvilnės popieriaus AJM vaizdas (aukštis, amplitudė ir fazė)  
 Analizuojant AJM ir SEM gautus vaizdus matyti, kad pluoštas po apdorojimo šarminiu

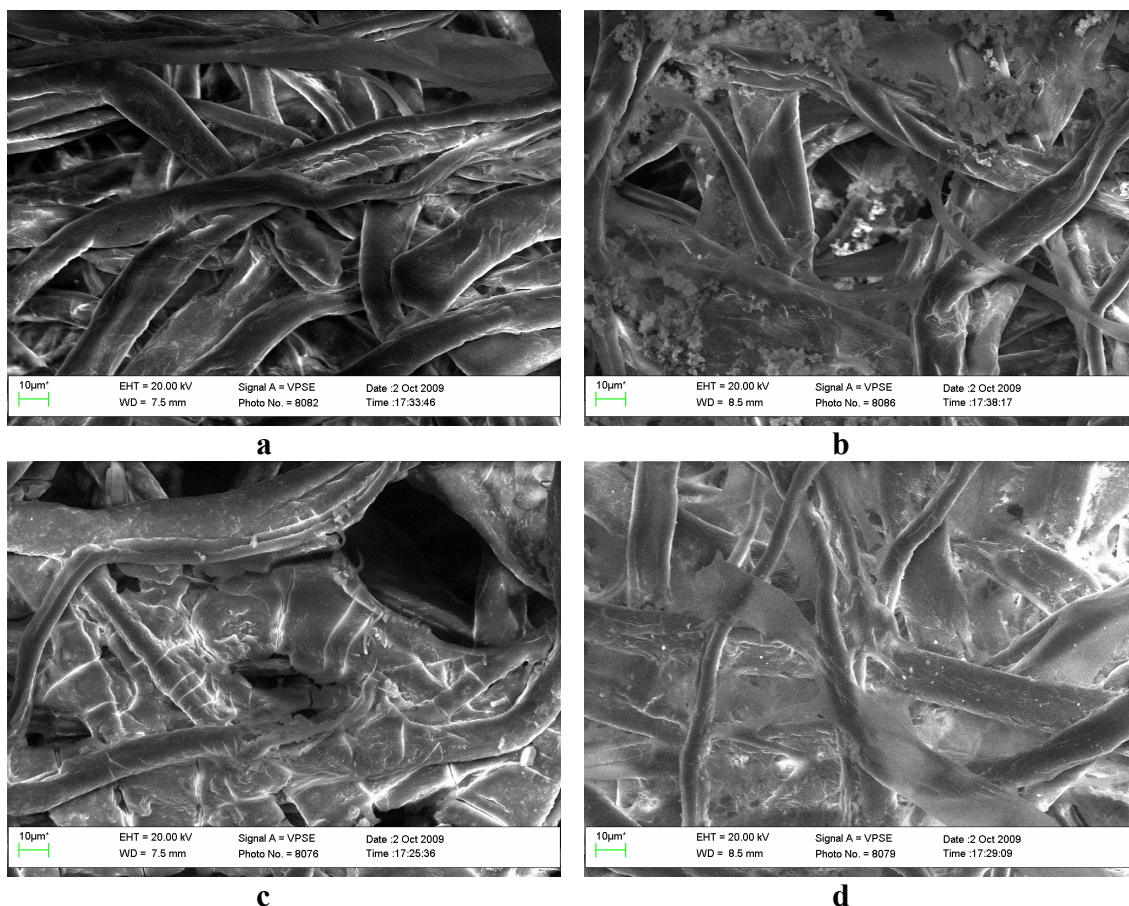
tirpalu liko nepažeistas. Įmirkyto APTES tirpalu 2-propanolyje popieriaus plaušai yra padengti šarmine medžiaga APTES.

SEM nuotraukose taip pat matyti, kad medvilnės pluoštas po apdorojimo šarminiu tirpalu liko nepažeistas ir neišbrinkęs, nors buvo įmirkytas šarminiame APTES tirpale 2-propanolyje. Be to, tarp plaušų matyti atsiradusios papildomos “jungtys” (74 pav., c). Dėl sendinimo metu vykusios APTES hidrolizės ir autokondensacijos reakcijų bei dėl galimos reakcijos tarp APTES ir celiuliozės hidroksigrupių po sendinimo popierių sudarantys plaušai sujungiami dar tvirčiau.

Nesendinto ir termiškai sendinto (90 parų 105 °C temperatūroje) medvilnės popieriaus su rašalu bei sendinto ir nesendinto stabilizavimo sistema APTES/KI apdoroto popieriaus su rašalu SEM vaizdai pateikti 79 – 80 paveiksluose.



**79 pav.** Medvilnės popieriaus su 5-tu rašalu SEM vaizdai (didinimas 2000 X):  
a) nesendinto; b) sendinto; c) įmirkyto APTES/KI; d) įmirkyto APTES/KI ir sendinto.



**80 pav.** Medvilnės popieriaus su 8-tu rašalu SEM vaizdai (didinimas 2000 X):  
a) nesendinto; b) sendinto; c) įmirkyto APTES/KI; c) įmirkyto APTES/KI ir sendinto.

SEM nuotraukose matyti, kad popieriuje su rašalu medvilnės plaušai yra labiau pažeisti negu rašalu neįmirkyto medvilnės popieriaus plaušai (74 pav.). Taip pat matyti, kad APTES apdengia ir sujungia atskirus plaušus.

Atliktos SEM/EDS analizės metu nustatyta sendinto ir nesendinto medvilnės popieriaus su skirtingu rašalu elementinė sudėtis. Kai kurių popieriui ir stabilizavimo sistemai APTES/KI būdingų elementų kiekiai pateikti 7 lentelėje.

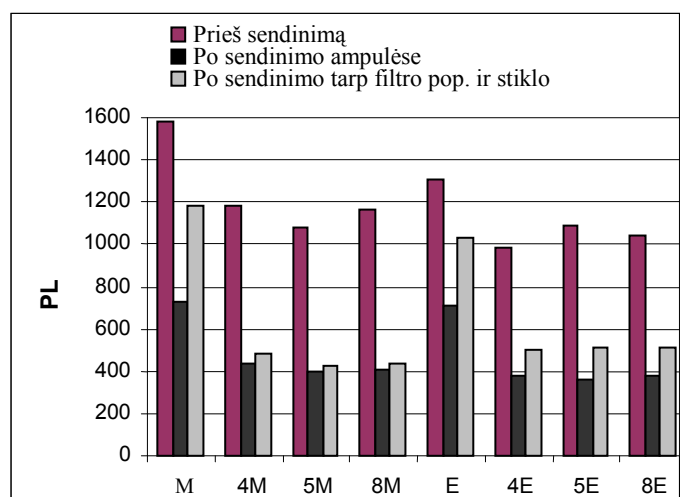
**7 lentelė.** SEM/EDS analizės duomenys – stabilizavimo sistema APTES/KI apdoroto medvilnės popieriaus su 8-tu ir 5-tu rašalu bandiniuose nustatytų kai kurių elementų kiekiai

Bandiniai		Elementų simboliai ir jų kiekis bandinyje, svorio %					
		C	O	Si	Fe	Cu	I
8M +APTES/KI	nesendintas	40,68	41,34	2,90	6,18	0,00	2,00
	sendintas	43,93	46,07	1,86	2,81	0,00	2,69
5M +APTES/KI	nesendintas	46,21	42,09	2,94	0,72	1,57	3,70
	sendintas	46,03	42,89	1,85	0,38	2,28	3,40

Iš 7 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad medvilnės pluoštas įmirko APTES ir KI tirpalais: bandiniuose yra 1,85–2,94 % silicio, 2,0–3,7 % jodo (nustatyta skirtinguose bandinio taškuose). Fe ir Cu į popierių įterpti su skirtingos sudėties rašalu. APTES pasiskirstymas visame bandinių plote nebuvo tirtas.

### 3.3.1.2. Celiuliozės polimerizacijos laipsnio kitimo tyrimas

Išvadas, padarytas analizuojant rūgštingumo pokyčius, patvirtina ir sendinant įvykę tiriamojo popieriaus celiuliozės polimerizacijos laipsnio (PL) pokyčiai. Gauti rezultatai pateikti 81–83 paveiksluose.



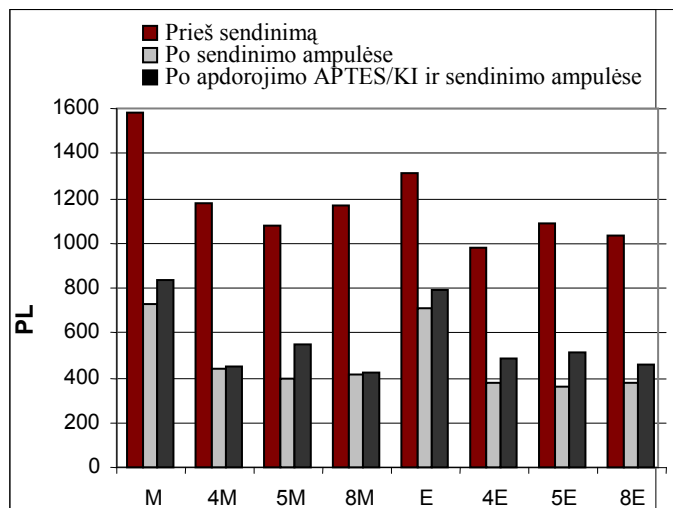
**81 pav.** Gryno ir rašalu įgirdyto medvilnės popieriaus (M) bei eukalipto popieriaus (E) celiuliozės polimerizacijos laipsnis prieš ir po sendinimo dviem skirtingais būdais

81 paveiksle matyti, kad tiek gryno, tiek ir rašalu įmirkyto medvilnės bei eukalipto celiuliozės popieriaus PL vertės po sendinimo tarp stiklo išlieka didesnės už ampulėse sendintų bandinių PL vertes.

Iš bandinių pH ir popierių sudarančios celiuliozės PL verčių kitimo dirbtinai sendinant skirtingais būdais tyrimo rezultatų matyti, kad užlydytose ampulėse celiuliozės irimas vyksta ne tik sparčiau, bet galima daryti prielaidą, kad skiriasi irimo mechanizmas, nes po sendinimo ampulėse gryno popieriaus PL smarkiai sumažėjo, o rūgštingumas – ne. Tai galėtų reikšti, kad skirtingai sendinant susidaro skirtingi irimo produktai.

Siekiant nustatyti stabilizuojantį sistemos APTES/KI poveikį, ampulėse buvo sendinti rašalu įmirkyti ir stabilizavimo tirpalu apdoroti bandiniai. Po sendinimo nustatytas celiuliozės

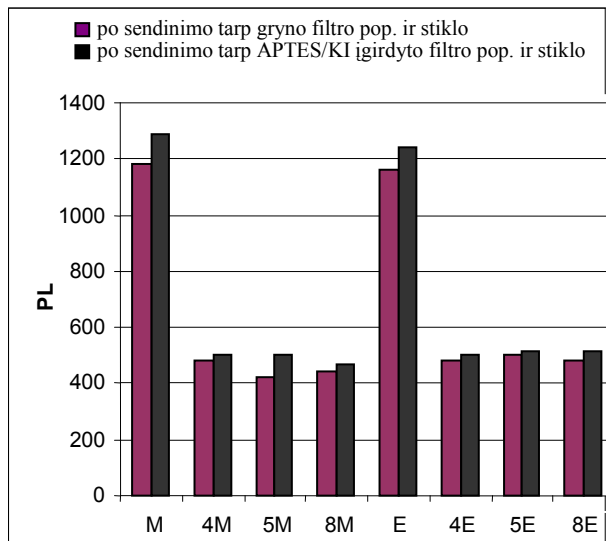
polimerizacijos laipsnis (PL), o gauti duomenys palyginti su tokiu pat būdu sendintų, bet APTES/KI tirpalu neapdorotų bandinių celiuliozės PL vertėmis (82 pav.).



**82 pav.** Stabilizavimo sistemos APTES/KI įtaka gryno medvilnės bei eukalipto popieriaus ir rašalu įmirkyto popieriaus celiuliozės polimerizacijos laipsnio kitimui termiškai sendinant užlydytose ampulėse

Iš 82 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad visų bandinių celiuliozės polimerizacijos laipsnis dėl sendinimo sumažėjo, tačiau visų APTES/KI tirpalu įmirkytų bandinių PL yra didesnis už šia stabilizavimo sistema neapdorotų bandinių PL vertes. Be to, matyti, kad sistema APTES/KI labiausiai stabdė vario (II) jonų turinčiu 5-tu rašalu įmirkyto popieriaus irimą.

Pasyvaus konservavimo efektyvumui įvertinti nustatytas gryno medvilnės bei eukalipto popieriaus ir rašalu įmirkyto popieriaus celiuliozės PL po sendinimo tarp gryno filtravimo popieriaus ir stiklo plokštelių bei po sendinimo tarp APTES/KI tirpalu įmirkyto filtravimo popieriaus ir stiklo plokštelių. Duomenys pateikti 83 paveiksle.



**83 pav.** Gryno ir rašalu įmirkyto medvilnės bei eukalipto popieriaus celiuliozės polimerizacijos laipsnio verčių palyginimas po sendinimo neutralioje ir šarminėje aplinkoje

83 paveiksle matyti, kad visų tarp APTES/KI stabilizavimo tirpalu įmirkyto filtravimo popieriaus sendintų bandinių celiuliozės polimerizacijos laipsnis po sendinimo išliko didesnis negu tų, kurie buvo sendinti tarp gryno filtravimo popieriaus. Vadinasi, bandinio aplinkoje buvę junginiai – antioksidantas KI bei šarminė medžiaga 3-aminopropiltrioksasilanas – stabdė sendinimo metu vykstančią tiek gryno popieriaus, tiek ir popieriaus su rašalu destrukciją. Tai rodo, kad sistema APTES/KI gali būti efektyvi celiuliozės pluošto irimui stabdyti, taikant pasyvaus konservavimo metodą.

### 3.3.1.3. šarminimo APTES/KI sistema efektyvumo tyrimas IR spektrinės analizės metodu

Norint įvertinti APTES/KI stabilizavimo sistemos poveikį popierių sudarančios celiuliozės funkcinų grupių kitimui, buvo užrašyti šia sistema apdorotų ir neapdorotų popieriaus bandinių IR spektrai. Palygintas oksiduotai celiuliozei būdingas funkcinės grupės atitinkančių spektro smailių intensyvumas. Rezultatai pateikti 8 lentelėje.

**8 lentelė.** APTES/KI tirpalu įmirkyto ir neįmirkyto gryno medvilnės (M) ir eukalipto celiuliozės popieriaus (E) be rašalo ir su 4, 5, 8 rašalu IR spektrų absorbcijos smailių, atitinkančių oksiduotai celiuliozei būdingas funkcines grupes, santykinis intensyvumas

Bandinio pavadinimas	Bandinių IR spektrų būdingų smailių santykinis intensyvumas ties atitinkamais bangos skaičiais					
	1749 cm <sup>-1</sup>	1733 cm <sup>-1</sup>	1716 cm <sup>-1</sup>	1684 cm <sup>-1</sup>	1662 cm <sup>-1</sup>	1616 cm <sup>-1</sup>
4M	0,39	0,49	0,58	0,52	0,53	0,59
4M+KI/APTES	0,31	0,42	0,5	0,53	0,5	0,55
5M	0,4	0,54	0,6	0,49	0,41	0,57
5M+KI/APTES	0,29	0,39	0,47	0,43	0,42	0,52
8M	0,32	0,41	0,48	0,5	0,48	0,51
8M+KI/APTES	0,19	0,28	0,36	0,5	0,45	0,49
4E	0,44	0,55	0,61	0,65	0,59	0,6
4E+KI/APTES	0,33	0,42	0,53	0,61	0,54	0,6
5E	0,61	0,69	0,87	0,74	0,66	0,83
5E+KI/APTES	0,52	0,72	0,91	0,79	0,6	0,79
8E	0,32	0,41	0,44	0,52	0,47	0,48
8E+KI/APTES	0,31	0,4	0,51	0,59	0,48	0,51

Iš pateiktų duomenų matyti, kad APTES/KI sistema neutralizuoja celiuliozės rūgštines funkcines grupes ir redukuoja oksiduotas grupes. Stabilizavimo sistemos įtaką celiuliozės funkcinė grupių pokyčiams APTES/KI tirpalu įmirkytus ir neįmirkytus bandinius termiškai sendinant atvirose induose iliustruoja 9 lentelėje pateikti duomenys.

**9 lentelė.** APTES/KI tirpalu įmirkyto ir neįmirkyto termiškai sendinto medvilnės (M) ir eukalipto popieriaus (E) be rašalo ir su 4, 5, 8 rašalu IR spektrų absorbcijos smailių, atitinkančių oksiduotai celiuliozei būdingas funkcines grupes, santykinis intensyvumas

Bandinio pavadinimas	Bandinių IR spektrų būdingų smailių santykinis intensyvumas ties atitinkamais bangos skaičiais					
	1749 cm <sup>-1</sup>	1733 cm <sup>-1</sup>	1716 cm <sup>-1</sup>	1684 cm <sup>-1</sup>	1662 cm <sup>-1</sup>	1616 cm <sup>-1</sup>
M	0,39	0,43	0,51	0,57	0,6	0,6
M+KI/APTES	0,12	0,14	0,33	0,09	0,38	0,29
4M	0,34	0,42	0,55	0,7	0,74	0,68
4M+KI/APTES	0,5	0,21	0,38	0,43	0,48	0,45
5M	0,62	0,69	0,77	0,79	0,81	0,83
5M+KI/APTES	0,29	0,36	0,53	0,49	0,52	0,51
8M	0,54	0,6	0,67	0,83	0,88	0,86
8M+KI/APTES	0,15	0,21	0,35	0,45	0,49	0,43
E	0,52	0,55	0,62	0,67	0,73	0,72
E+KI/APTES	0,21	0,25	0,46	0,41	0,51	0,48
4E	0,49	0,61	0,71	0,85	0,77	0,74
4E+KI/APTES	0,44	0,55	0,65	0,8	0,71	0,71
5E	0,52	0,65	0,72	0,77	0,67	0,71
5E+KI/APTES	0,45	0,58	0,67	0,7	0,67	0,73
8E	0,4	0,47	0,53	0,66	0,66	0,65
8E+KI/APTES	0,27	0,34	0,43	0,57	0,54	0,52

Lyginant atviruose induose sendintų bandinių celiuliozės funkcines grupes atitinkančių IR spektro smailių santykinį intensyvumą, matyti, kad sistema APTES/KI stabdo popieriaus senėjimą, nes beveik visas destrukcijos metu atsirandančias funkcines grupes atitinkančių IR spektro absorbcijos smailių intensyvumas yra mažesnis tų bandinių, kurie buvo apdoroti šarminimo sistema.

Stabilizavimo sistemos įtaka buvo įvertinta ir palyginus agresyvesnėse sąlygose – užlydytose ampulėse – sendintų APTES/KI apdorotų ir neapdorotų bandinių IR spektrų duomenis, kurie pateikti 10 lentelėje.

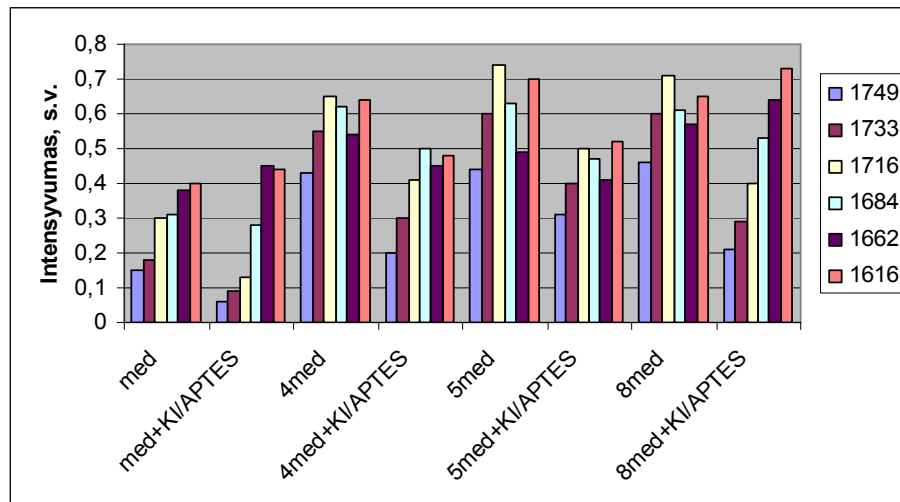
**10 lentelė.** Užlydytose ampulėse sendinto APTES/KI stabilizavimo sistema įmirkyto ir neįmirkyto gryno popieriaus ir popieriaus su 4, 5, 8 rašalu IR spektrų absorbcijos smailių, atitinkančių oksiduotai celiuliozei būdingas funkcines grupes, santykinis intensyvumas

Bandinio pavadinimas	Bandinių IR spektrų būdingų smailių santykinis intensyvumas ties atitinkamais bangos skaičiais					
	1749 cm <sup>-1</sup>	1733 cm <sup>-1</sup>	1716 cm <sup>-1</sup>	1684 cm <sup>-1</sup>	1662 cm <sup>-1</sup>	1616 cm <sup>-1</sup>
M	0,15	0,18	0,30	0,31	0,38	0,4
M+KI/APTES	0,06	0,09	0,13	0,28	0,45	0,44
4M	0,43	0,55	0,65	0,62	0,54	0,64
4M+KI/APTES	0,2	0,3	0,41	0,50	0,45	0,48
5M	0,44	0,6	0,74	0,63	0,49	0,7
5M+KI/APTES	0,31	0,4	0,5	0,47	0,41	0,52
8M	0,46	0,60	0,71	0,61	0,57	0,65
8M+KI/APTES	0,21	0,29	0,4	0,53	0,64	0,73
E	0,15	0,19	0,32	0,34	0,43	0,47
E+KI/APTES	0,06	0,1	0,15	0,4	0,59	0,6
4E	0,39	0,54	0,68	0,55	0,49	0,53
4E+KI/APTES	0,31	0,37	0,46	0,56	0,55	0,57
5E	0,5	0,66	0,77	0,66	0,6	0,81
5E+KI/APTES	0,38	0,49	0,62	0,55	0,47	0,58
8E	0,48	0,62	0,74	0,7	0,71	0,71
8E+KI/APTES	0,1	0,16	0,23	0,36	0,45	0,53

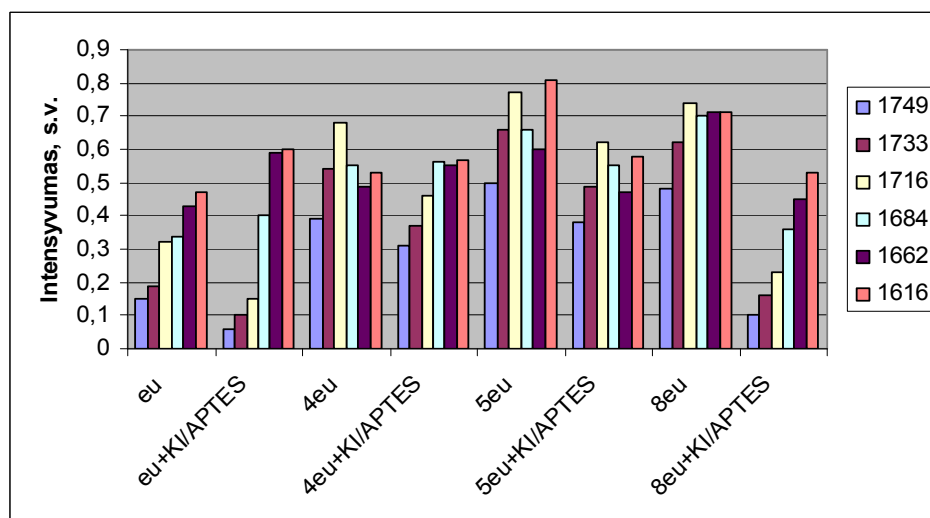
Iš pateiktų duomenų matyti, kad sistema APTES/KI ypač efektyviai stabdo sendinamų popieriaus bandinių irimą, kai iš sendinimo aplinkos nepasišalina irimo produktai.

Sistema APTES/KI apdoroto ir neapdoroto medvilnės ir eukalipto popieriaus bei medvilnės ir eukalipto popieriaus su rašalu IR spektrų būdingų smailių intensyvumas palygintas 84 ir 85 paveiksluose.





**84 pav.** Nesendintų šarminto ir nešarminto medvilnės popieriaus ir medvilnės popieriaus su rašalu IR spektrų būdingų smailių intensyvumo palyginimas (1616–1749 – bangos skaičiai,  $\text{cm}^{-1}$ )



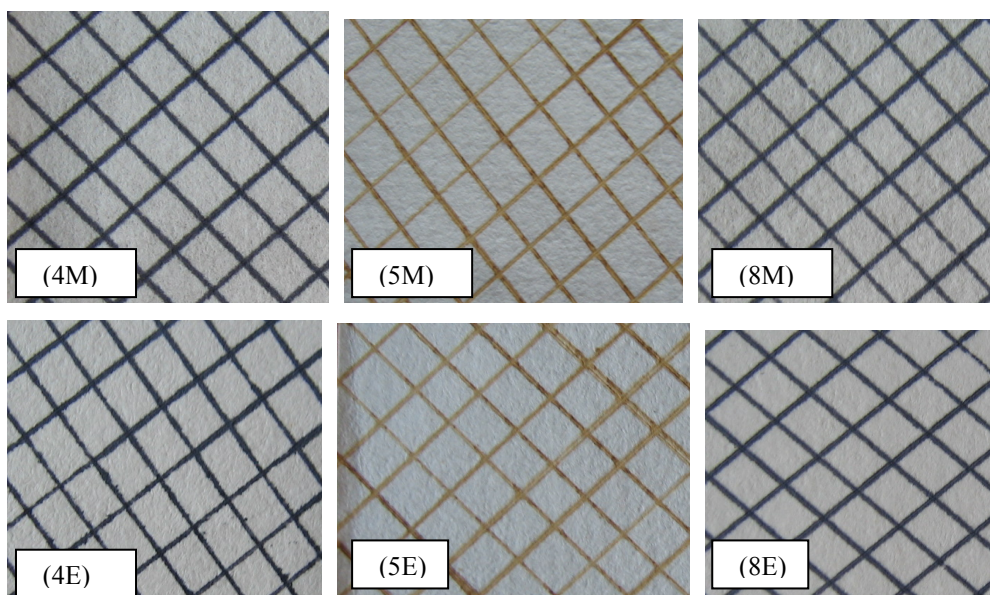
**85 pav.** Nesendintų šarminto ir nešarminto eukalipto popieriaus ir eukalipto popieriaus su rašalu IR spektrų būdingų smailių intensyvumo palyginimas (1616–1749 – bangos skaičiai,  $\text{cm}^{-1}$ )

Visų rūšių rašalu įgirdytų medvilnės popieriaus pavyzdžių sendinimo metu kintančių funkcinių grupių IR spektro smailių intensyvumai yra didesni negu gryno (neįmirkyto) popieriaus. Tai rodo, kad rašalo komponentai skatina celiuliozės irimą. Tačiau 84 paveiksle pateiktame grafike matyti, kad rašalu įmirkytų bandinių apdorojimas stabilizavimo tirpalu stabdo celiuliozės oksidaciją, nes bandinių su APTES/KI visų funkcinių grupių smailių intensyvumai yra mažesni už rašalu įgirdytų, bet stabilizavimo tirpalu neapdorotų bandinių tų pačių funkcinių grupių IR spektro smailių intensyvumus. Išimtis – 8-tu rašalu įgirdyti bandiniai, kur stabilizavimo tirpalu apdoroto popieriaus ketono ir karbonilgrupės atitinkančių smailių intensyvumai yra didesni negu vien rašalu įmirkyto popieriaus. Tačiau ir šiuo atveju

vėlesnėse oksidacijos stadijose atsirandančių funkcinių grupių (ties  $1749\text{cm}^{-1}$ ,  $1733\text{cm}^{-1}$ ,  $1716\text{cm}^{-1}$  ir net ties  $1684\text{cm}^{-1}$ ) smailių intensyvumai dėl įmirkymo stabilizavimo tirpalu yra mažesni negu vien 8-tu rašalu įmirkyto medvilnės popieriaus spektro atitinkamų smailių intensyvumai. APTES/KI tirpalas yra efektyvus ir eukalipto popieriaus su rašalu stabilizavimui. Vėlesnės oksidacijos stadijas charakterizuojančių funkcinių grupių Infrapetro smailių intensyvumai yra mažesni tų rašalu įgirdytų bandinių, kurie buvo apdoroti stabilizavimo tirpalu (85 pav.). Ketvirtu rašalu įmirkytų eukalipto popieriaus bandinių stabilizavimas mažiau efektyvus, tačiau, skirtingai negu medvilnės popieriui, 8-tu rašalu įmirkyto ir stabilizavimo tirpalu apdoroto eukalipto popieriaus visų funkcinių grupių smailių intensyvumai yra žymiai mažesni negu bandinių, kurie prieš sendinant į stabilizavimo tirpalą merkti nebuvo.

### 3.3.2. APTES/KI sistemos įtakos modelinių rankraščių stabilumui tyrimas

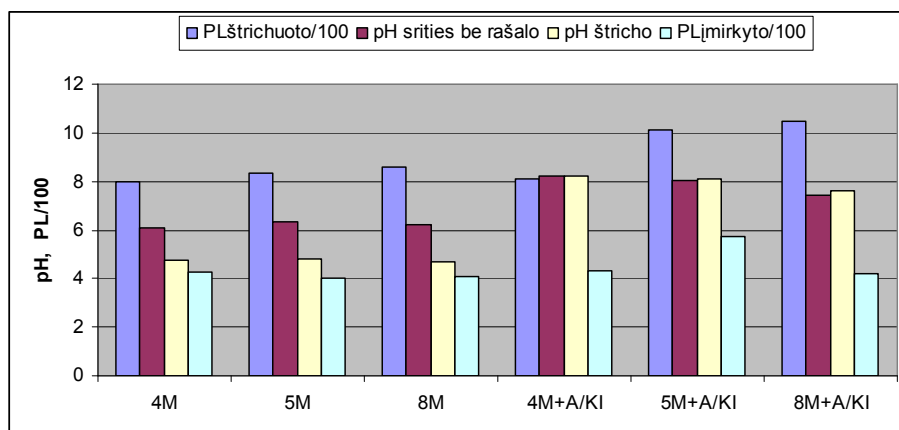
Kai visas popierius įmirkytas rašalu, jo irimas turėtų vykti sparčiau negu autentiškų rankraščių, nes rašalo ėduonies sukeltos reakcijos yra įmanomos kiekviename plauše. Siekiant geriau suprasti, koks galėtų būti rankraščių sudarančio popieriaus irimas (ir kokios stabilizavimo galimybės), kai ne visas popieriaus plotas padengtas rašalu, buvo pagaminti medvilnės pluošto ir eukalipto celiuliozės popieriaus modeliniai rankraščiai (86 pav.).



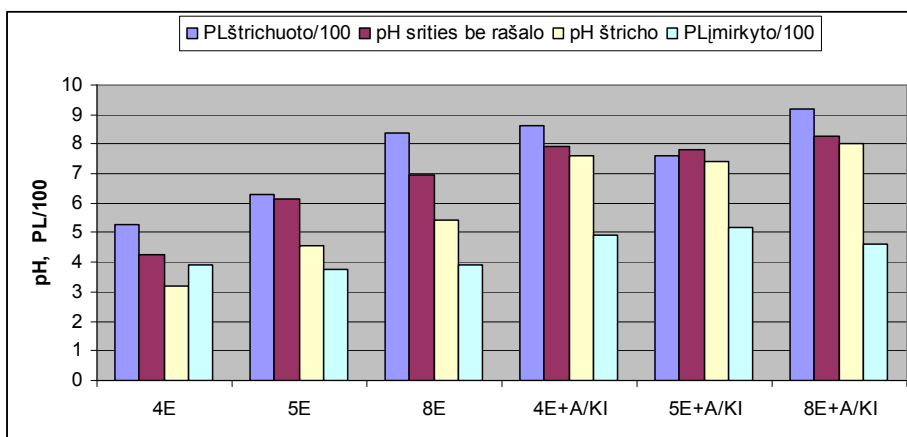
**86 pav.** Modelinių rankraščių fragmentai: medvilnės pluošto popierius, štrichuotas 4-tu (4M), 5-tu (5M), 8-tu (8M) rašalu ir eukalipto celiuliozės popierius, štrichuotas 4-tu (4E), 5-tu (5E) ir 8-tu (8E) rašalu

Štrichuoto popieriaus bandiniai (įmirkyti ir neįmirkyti APTES/KI tirpalu) buvo sendinami taip pat, kaip ir rašale įmirkyto popieriaus bandiniai: užlydytose ampulėse ir tarp filtro popieriaus bei stiklo plokštelių).

Modelinių rankraščių irimas vertintas lyginant celiuliozės polimerizacijos laipsnio ir pH verčių pokyčius, atsiradusius po dirbtinio sendinimo (87, 88 pav.). Modelinių rankraščių pH matuotas paėmus atskirus mėginius iš rašalu nepadengtos srities ir iš rašalo štrichų srities.



**87 pav.** Ampulėse pasendinto rašale įmirkyto ir rašalu štrichuoto medvilnės popieriaus polimerizacijos laipsnio bei pH verčių palyginimas

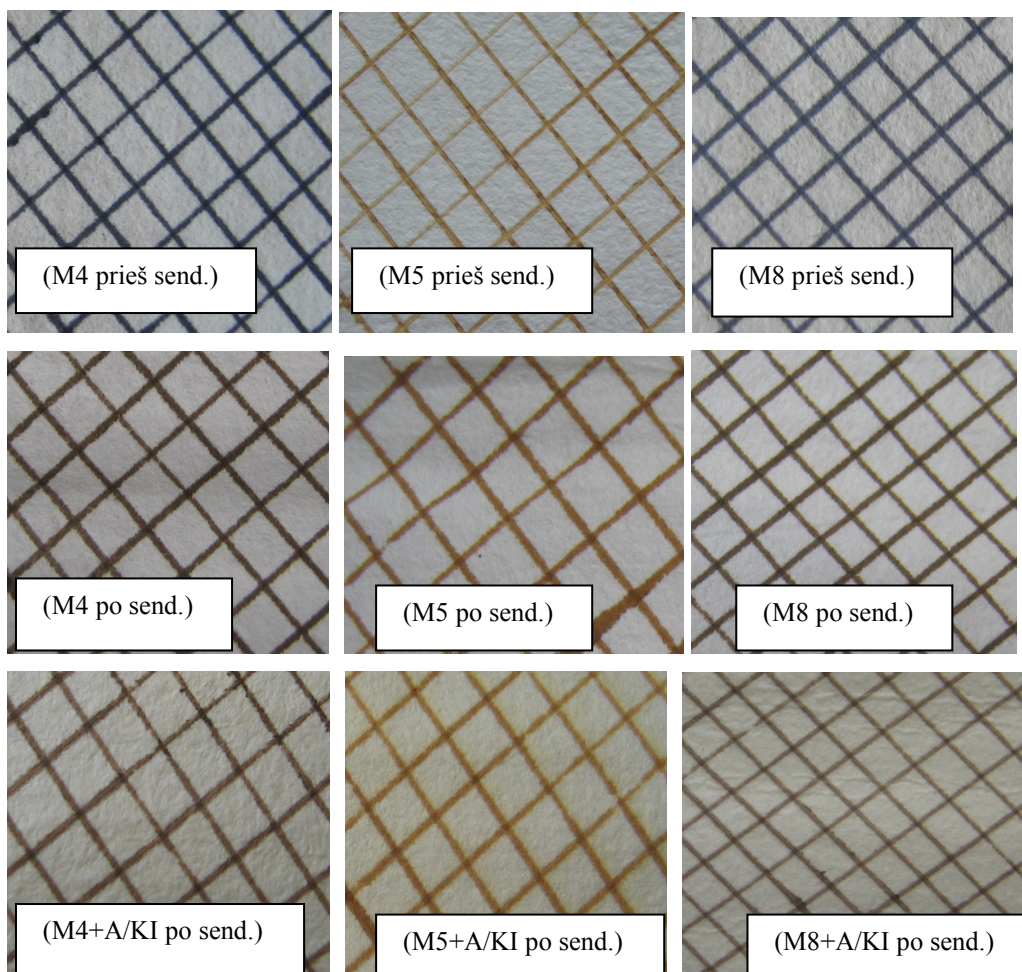


**88 pav.** Ampulėse pasendinto rašale įmirkyto ir rašalu štrichuoto eukalipto celiuliozės popieriaus polimerizacijos laipsnio bei pH verčių palyginimas

87 ir 88 paveiksluose matyti, kad visų rūšių rašale įmirkyto popieriaus celiuliozės polimerizacijos laipsnis po sendinimo yra žymiai mažesnis negu rašalu štrichuoto popieriaus PL. Palyginus APTES/KI įmirkytų ir neįmirkytų modelinių rankraščių pH vertes, matyti, kad bandinių be APTES/KI pH vertės nesiekia 7, o rašalu nepadengtų vietų ir štrichų sričių pH vertės smarkiai skiriasi. Tuo tarpu stabilizavimo sistema apdorotų bandinių rašalu nepadengtų ir štrichuotų sričių pH vertės skiriasi nedaug ir po sendinimo išlieka šarminėje

sirtyje. Visų rūšių rašalu štrichuotų ir APTES/KI įmirkytų bandinių celiuliozės polimerizacijos laipsnis po sendinimo yra didesnis negu analogiško štrichuoto popieriaus be APTES/KI. Tai rodo, kad sendinant APTES/KI tirpalu įmirkytus modelinius rankraščius, lėčiau irsta ne tik rašalu nepadengtos sritys, bet ir popierius štrichų vietose.

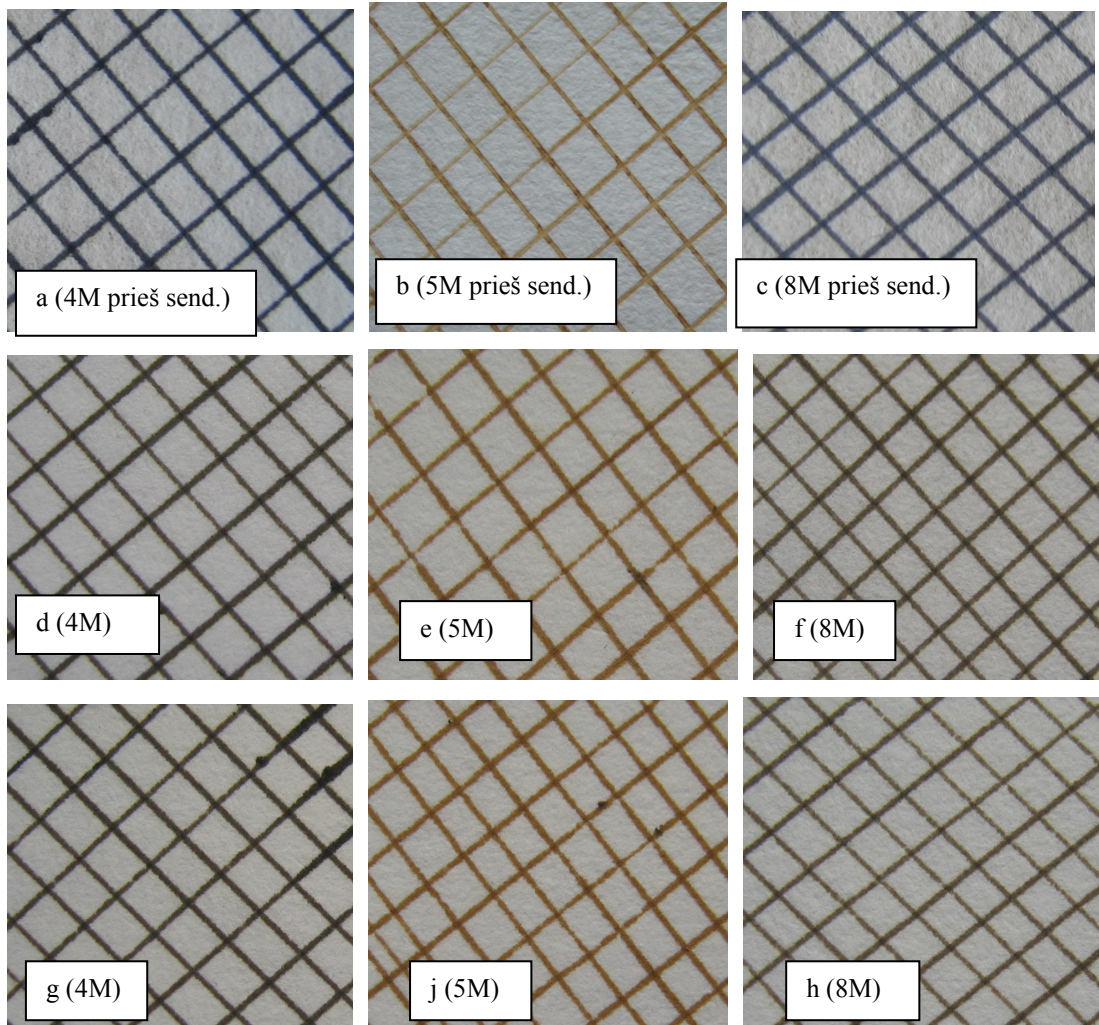
Vizualiai lyginant ampulėse sendintus modelinius rankraščius su skirtingu rašalu, matyti, kad po sendinimo mažiausiai pakito 5-to rašalo spalva. 4-tas ir 8-tas rašalas pašviesėjo, jo spalva tapo labai panaši į autentiškų senų rankraščių rašalo spalvą (89 pav.).



**89 pav.** Modelinių rankraščių fragmentai: medvilnės (M) pluošto popierius, štrichuotas 4-tu 5-tu, 8-tu rašalu prieš ir po sendinimo ampulėse bei sendinti APTES/KI tirpalu įgirdyti modelinių rankraščių fragmentai

89 paveiksle matyti, kad ampulėse sendinant APTES/KI tirpalu įmirkytus modelinius rankraščius, šiek tiek keičiasi ir rašalo, ir popieriaus spalva.

Sendinant modelinius rankraščius tarp gryno ir APTES/KI įmirkyto filtravimo popieriaus bei stiklo plokštelių, tiek rašalas, tiek ir popierius kito mažiau. Po sendinimo beveik nepastebimi 5-to rašalo spalvos pokyčiai. 4-tas ir 8-tas rašalas šiek tiek pakeitė spalvą, bet ji išliko labai intensyvi (90 pav.).



**90 pav.** Modelinių rankraščių fragmentai: medvilnės pluošto popierius, štrichuotas 4-tu, 5-tu, 8-tu rašalu prieš ir po sendinimo tarp filtravimo popieriaus ir stiklo plokštelių: prieš sendinimą (a, b, c); po sendinimo tarp gryno filtravimo popieriaus ir stiklo plokštelių (d, e, f); po sendinimo tarp APTES/KI tirpalu įgirdyto filtravimo popieriaus ir stiklo plokštelių (g, j, h)

Siekiant išsiaiškinti sistemos APTES/KI efektyvumą, kai bandiniai ja nėra tiesiogiai apdorojami, užrašyti bandinių, sendintų imituojant bibliotekų saugojimo sąlygas, IR spektrai. Palyginti oksiduotai celiuliozei būdingas funkcinės grupės atitinkančių spektro smailių intensyvumai. Rezultatai pateikti 11 lentelėje.

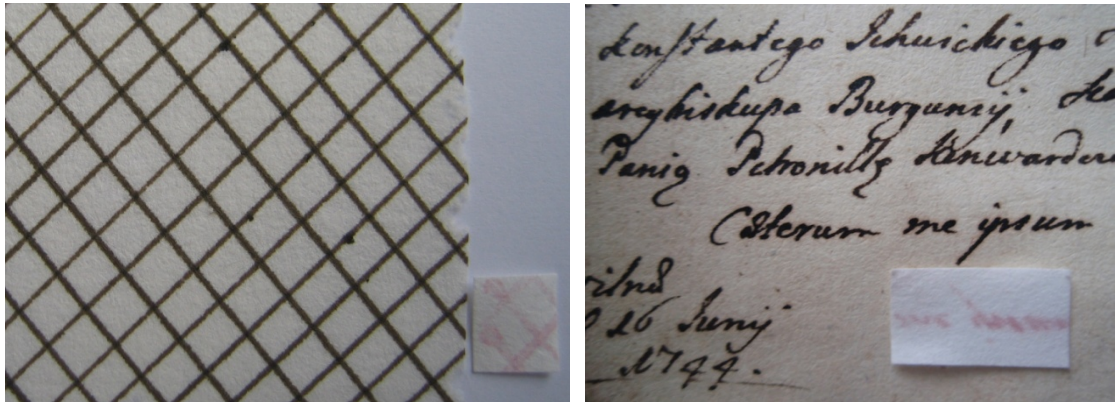
**11 lentelė.** Štrichuotų mėginių, sendintų tarp į stabilizavimo sistemą APTES/KI merkto ir nemerkto filtro popieriaus ir stiklo, IR spektro smailių intensyvumai

Bandinio pavadinimas	Bandinių IR spektrų būdingų smailių santykinis intensyvumas ties atitinkamais bangos skaičiais, cm <sup>-1</sup>					
	1749	1733	1716	1684	1662	1616
M tarp nemerkto	0,06	0,08	0,13	0,25	0,36	0,35
M tarp merkto	0,05	0,07	0,12	0,18	0,27	0,26
4M tarp nemerkto	0,08	0,1	0,15	0,32	0,42	0,36
4M tarp merkto	0,05	0,06	0,10	0,19	0,24	0,17
5M tarp nemerkto	0,19	0,19	0,20	0,24	0,3	0,26
5M tarp merkto	0,05	0,08	0,1	0,15	0,24	0,21
8M tarp nemerkto	0,18	0,21	0,24	0,3	0,33	0,25
8M tarp merkto	0,2	0,2	0,24	0,3	0,29	0,21
E tarp nemerkto	0,2	0,24	0,36	0,38	0,46	0,46
E tarp merkto	0,04	0,06	0,15	0,21	0,3	0,29
4E tarp nemerkto	0,23	0,28	0,31	0,46	0,59	0,59
4E tarp merkt	0,19	0,2	0,23	0,36	0,52	0,52
5E tarp nemerkto	0,16	0,17	0,2	0,29	0,42	0,37
5E tarp merkto	0,02	0,04	0,09	0,18	0,29	0,29
8E tarp nemerkto	0,58	0,6	0,63	0,73	0,77	0,72
8E tarp merkto	0,03	0,05	0,09	0,19	0,3	0,28

Iš gautų rezultatų matyti, kad istema APTES/KI yra efektyvi, naudojant ją popieriaus su rašalu irimo lėtinimui pasyvaus konservavimo būdu.

### **3.4. Sendintų modelinių rankraščių ir istorinio rankraščio konservavimas APTES/KI stabilizavimo sistema**

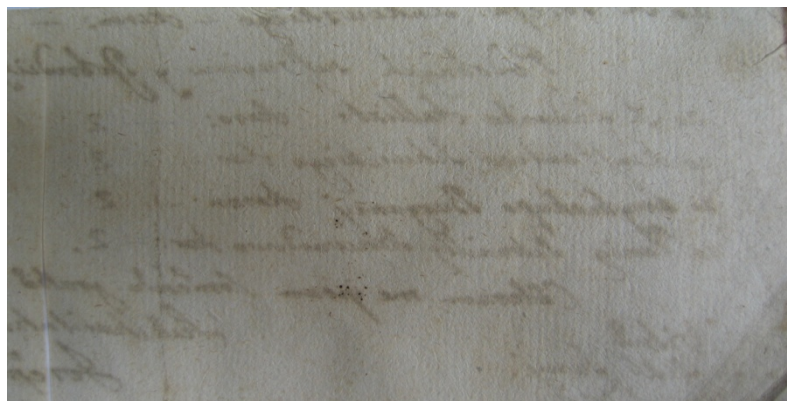
Konservavimui paruošti modeliniai rankraščiai (90 parų 80°C temperatūroje sendintas 4-tu ir 5-tu modeliniu rašalu, kuriame yra geležies ir vario jonų, štrichuotas medvilnės ir eukalipto celiuliozės popierius) bei 1744 m. istorinis rankraštis su rašalu, kuriame taip pat yra tirpių geležies junginių (nustatyta batofenantrolino indikatoriumi (91 pav.)). Rankraščio reverse matyti rašalo ėduonies požymiai (92 pav.).



a

b

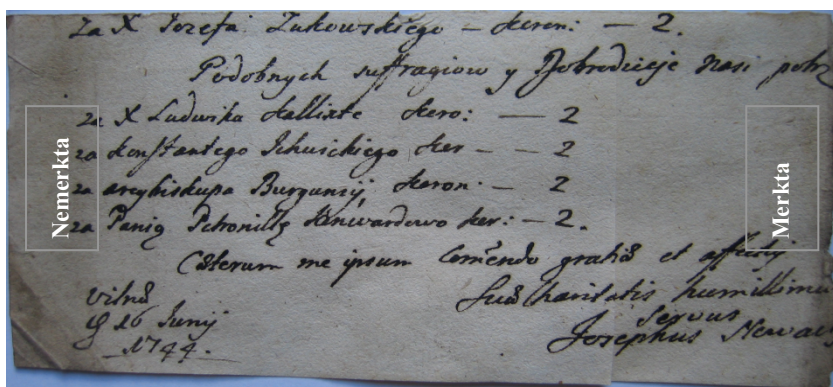
**91 pav.** Konservavimui APTES/KI sistema paruošti rankraščiai su indikatoriniu popierėliu, rodančiu, kad rašalo štrichuose yra nesurištų geležies(II) jonų: a) modelinis rankraštis – sendintas 4-tu rašalu štrichuotas medvilnės popierius; b) istorinis 1744 metų rankraštis



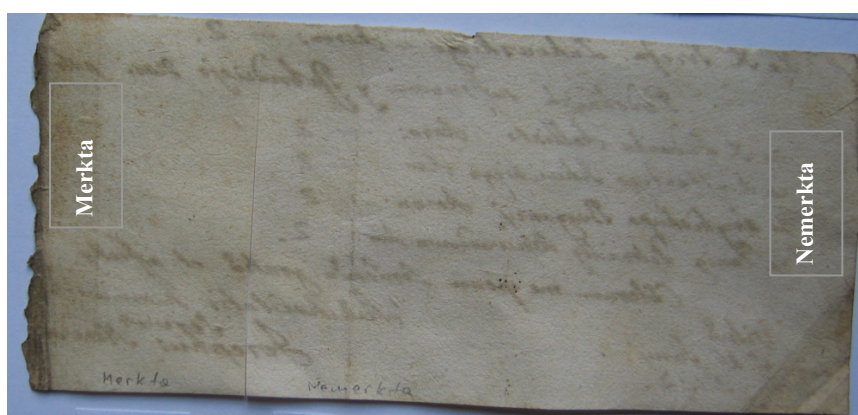
**92 pav.** Istorinio rankraščio [1744 m.] reversas su rašalo ėduonies požymiais

Istorinio rankraščio ir pasendintų modelinių rankraščių fragmentai buvo įkirpti taip, kad vieną jų dalį būtų galima įmerkti į APTES/KI tirpalą, o kita dalis liktų neapdorota. Kiekvieno rankraščio (modelinio ir istorinio) viena dalis įmerkta į APTES/KI tirpalą ir laikyta 5 minutes. Išdžiovinta kambario temperatūroje. Po dešimties dienų palyginta merkotos ir nemerkotos dalies popieriaus bei rašalo spalva.

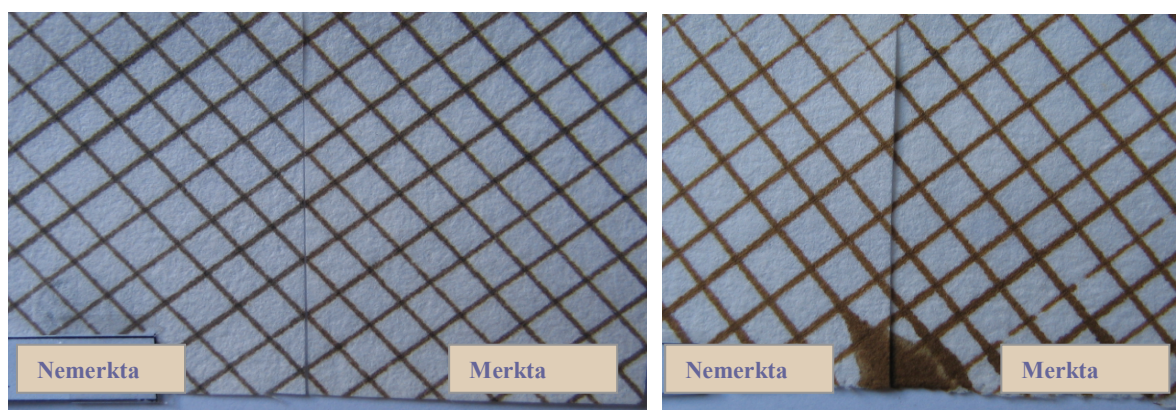
Įvertinus vizualiai, nei popieriaus, nei rašalo spalvos pokyčių ar rašalo komponentų migravimo iš rašalo štrichų nepastebėta (92–94 pav.), nors modeliniai rankraščiai nebuvo įklijinti, o istorinis rankraštis, tikėtina, klijintas želatina (baltymo reakcija su indikatoriumi  $\alpha$ -nitrozo- $\beta$  naftoliu).



93 pav. APTES/KI tirpalu apdorotos ir neapdorotos istorinio rankraščio dalies palyginimas



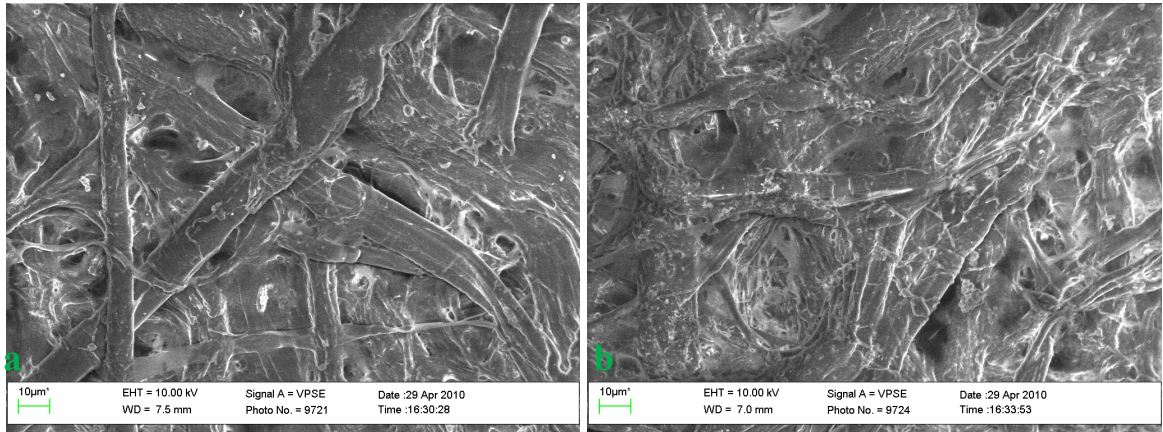
94 pav. APTES/KI tirpalu apdorotos ir neapdorotos istorinio rankraščio reverso dalių palyginimas



95 pav. APTES/KI tirpalu apdorotos (merкта) ir neapdorotos (nemerкта) modeliųjų rankraščių dalies palyginimas

Istorinio rankraščio paviršius tirtas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. SEM nuotraukose matyti, kad rankraštį įmirkius APTES/KI, šarminė medžiaga yra užpildytos tarp plaušų buvusios ertmės (96 pav.).





**96 pav.** Istorinio rankraščio [1744 m. ] SEM nuotraukos (didinimas 2000 X): a) prieš merkiant į APTES/KI; b) praėjus 10 dienų po merkimo į APTES/KI tirpalą

Rankraščio popierius sistema APTES/KI pašarmintas pakankamai. Popieriaus pH prieš merkimą 6,62; po merkimo – 8,73.

Stabilizavimo sistema APTES/KI gali būti toliau tiriama, pritaikant istorinių rankraščių su metalo-galo rūgšties rašalu stabilizavimui.

## IŠVADOS

1. Tirtas visų rūšių modelinis rašalas (1–8) skatina dirbtinio sendinimo metu vykstančią medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriaus destrukciją. Visų rašalu įgirdyto popieriaus pavyzdžių celiuliozės polimerizacijos laipsnis po dirbtinio sendinimo sumažėjo labiau negu tos pačios rūšies popieriaus be rašalo. Be to, sendinant rašalu įgirdytą popierių, jį sudarančios celiuliozės molekulėse atsiranda daugiau oksiduotų funkcinų grupių.
2. Medvilnės ir eukalipto celiuliozės popieriaus irimą labiausiai spartina rašalas, kurio sudėtyje yra pereinamųjų metalų jonų. Iš aštuonių rūšių tirta rašalo didžiausiu destruktyviu poveikiu popieriui pasižymėjo 4-tas ir 8-tas rašalas, kurio sudėtyje yra geležies jonų, bei 5-tas rašalas, turintis vario jonų.
3. Popieriaus irimo intensyvumas priklauso nuo popierių sudarančių plaušų prigimties ir būklės. Tirtiems destrukcijos faktoriams atsparesnis medvilnės popierius, kurį sudaranti celiuliozė yra mažiau pakitusi ruošiant plaušus popieriaus gaminimui.
4. Popieriaus irimo intensyvumas priklauso nuo sendinimo sąlygų ir nuo bandinio aplinkos: popieriaus destrukciją skatina ir ultravioletinių spindulių, ir terminis poveikis. Sendinimui UV spinduliuose jautresnis yra medvilnės pluoštas, o eukalipto celiuliozės destrukcija intensyviau vyko terminio sendinimo metu. Atviruose induose sendintas popierius suiro mažiau negu užlydytose ampulėse sendinto popieriaus pavyzdžiai, kur iš bandinio aplinkos negalėjo pašalinti lakūs irimo produktai. Terminio sendinimo metu veikiant vienodiems sendinimo faktoriams, destrukcija vyksta lėčiau, jei popierius yra šarminėje aplinkoje. Tarp šarminės medžiagos ir antioksidantu įmirkyto filtravimo popieriaus suspausti bandiniai sendinant buvo paveikti mažiau negu sendintieji tarp gryno filtrinio popieriaus.
5. Šarminant popierių  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ir  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nanodalelių dispersijomis, magnio junginiais popierius pašarminamas labiau negu kalcio, tačiau Mg junginių į popierių įterpiama mažiau, todėl sudaroma mažesnė šarminė atsarga. Mg junginių dalelės gaunamos smulkesnės ir tolygiau padengia popieriaus plaušus.
6. Šarminant popierių 3-aminopropiltrioksasilano (APTES) tirpalu 2-propanolyje, šarminimo procedūra atitinka konservavimo praktikoje keliamus reikalavimus: popierius įgirdomas greitai, jį sudaranti celiuliozė neišbrinksta, pašarmino popieriaus pH vertė yra apie 9, popieriuje sudaroma reikiama šarminė atsarga. APTES suklijuoja plaušus, todėl, tikėtina, kad sutvirtina popierių.

7. Šarminės medžiagos su antioksidantu sistema APTES/KI stabilizuoja popierių su rašalu. Šia sistema įmirkytų popieriaus bandinių destrukcija sendinant vyko lėčiau. Sistema APTES/KI yra efektyvi naudojant pasyvią konservavimą.

8. Sistema APTES/KI gali būti toliau tiriama, pritaikant istorinių rankraščių su metalo-galo rūgšties rašalu stabilizavimui: įmirkius sendintus modelinius rankraščius ir istorinio rankraščio fragmentą, popierius nepakeitė spalvos, rašalas neišbluko ir neišplito už rašmenų ribos.

**AUTORĖS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE,  
SĄRAŠAS**

**STRAIPSNIAI LEIDINIUOSE, ĮRAŠYTUOSE Į MOKSLINĖS INFORMACIJOS  
INSTITUTO (ISI) SĄRAŠĄ**

1. Sivakova B., Darčanova O., Beganskienė A., Kareiva A. Investigation of impact of stabilization system APTES/KI on ageing resistance of inked paper. Materials science (Medžiagotyra). 2009, 15 (4), 311-315.
2. Sivakova B., Beganskienė A., Kareiva A. Investigation of damaged paper by ink corrosion. Materials science (Medžiagotyra ). 2008, 14 (1), 51-54.

**KONFERENCIJŲ PRENEŠIMŲ MEDŽIAGA**

1. Sivakova B., Darčanova O., Beganskienė A., Kareiva A. New Antioxidants Systems for Stabilisation of Ink damaged paper. Youth in Conservation of Cultural Heritage –YOCOCU, Palermo (Italy), May 24-26th, 2010, p.15.
2. Rubikytė V., Blažytė J., Sivakova B., Beganskienė A., Kareiva, A. Spectroscopic studies of damaged paper by ink corrosion. 1st Baltchem international student conference on chemistry: conference book of abstracts. Warsaw, 2008.p. 51
3. Darčanova O., Sivakova B., Beganskienė A., Kareiva A. New antioxidants systems for stabilisation of ink damaged paper. Chemija ir cheminė technologija : studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga. Klaipėda, 2009, gegužės 15 d. Klaipėda, 2009. p. 64-69.
4. Sivakova B., Darčanova O., Beganskienė A., Kareiva, A. Stabilizavimo KJ/APTES tirpalo poveikis rašalo pažeistam popieriui. Chemija 2009 : Lietuvos 9-oji chemikų konferencija, skirta akademiko Juozo Matulio 110 metų gimimo sukakčiai, Vilnius, 2009. p. 44.
5. Sivakova B., Darčanova O., Beganskienė A., Kareiva A. Investigation of new antioxidants systems for ink damaged paper. Chemija ir cheminė technologija. 2009 m. balandžio 22 - 23 d. Kaunas : Technologija, 2009. p. 20.
6. Sivakova B., Blažytė J., Rubikytė V., Beganskienė A., Kareiva, A. Non-aqueous deacidification methods for paper conservation. Neorganinių junginių chemija ir technologija Chemistry and technology of inorganic compounds. Kaunas, 2008, p. 17.
7. Sivakova B., Beganskienė, A., Kareiva A. Investigation of damaged paper by ink corrosion. Neorganinių junginių chemija ir technologija, Konferencijos tezės. Kaunas, 2007.p. 14-15.
8. Sivakova B., Beganskienė A., Kareiva, A. Spectroscopic studies of damaged paper by ink corrosion. Chemija 2007, Lietuvos 8-oji chemikų konferencija, Vilnius, 2007, 2007. p. 39.
9. Sivakova B., Smirnova J., Beganskienė A. FTIR investigation of damaged paper by ink. Neorganiniai junginiai: sintezė, savybės ir panaudojimas: Vilniaus universiteto jaunųjų chemikų konferencija, 2006 m. p. 40.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. D. Hunter. Papermaking. The history and technique of an ancient craft. Dover publications, 1978.
2. W. Henry, J.R. Haslach. The Moisture and Rate-Dependent Mechanical properties of paper: A Review. *Mechanics of Time-Dependent Materials* **4** (2000) 169–210.
3. E. Retulainen, K. Niskanen, N. Nilsen, Fiber and bonds. In: K. Niskanen (ed.) *Papermaking Science and Technology*, Fapet Oy, Jyväskylä, (1998) 54-87.
4. [www.mhhe.com/biosci/pae/botany/botany\\_map/images/cd303.gif&imgrefurl=http://www.mhhe.com/biosci/pae/botany/botany\\_map/articles/article\\_30.html](http://www.mhhe.com/biosci/pae/botany/botany_map/images/cd303.gif&imgrefurl=http://www.mhhe.com/biosci/pae/botany/botany_map/articles/article_30.html)
5. [www.msm.cam.ac.uk/.../tlib/wood/printall.php](http://www.msm.cam.ac.uk/.../tlib/wood/printall.php)
6. H. A. Krässig. *Cellulose. Structure, accessibility and reactivity*. Gordon and Breach Science Publishers. 1996.
7. J.F. Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Williams (eds.). *Cellulose Sources and Exploitation, Industrial Utilization, Biotechnology and Physico-Chemical Properties*. Ellis Horwood, 1990
8. T. P. Nevell, S. H. Zeronian, *Cellulose Chemistry and Its Applications*, Ellis Horwood, Chichester, 1985.
9. K.A. Jakes, J.H. Howard. Replacement of Protein and Cellulosic Fibers by Copper Minerals and the Formation of Textile Pseudomorphs. *Advances in Chemistry* **212** (1986) 277–287.
10. J.S. Arney, C.L. Novak. Accelerated aging of paper. The influence of acidity on the relative contribution of oxygen-independent and oxygen-dependent processes. *TAPPI*, **65** (1982) 113–115.
11. J. Malešič, J. Kolar, M. Strlič. Effect of pH and carbonyls on the degradation of alkaline paper: factors affecting ageing of alkaline paper. *Restaurator* **23** (2002) 145–153.
12. M. Strlič and J. Kolar (eds). Ageing and stabilisation of paper. Ljubljana (2005) 114.
13. K. L. Kato, R. E. Cameron. Structural aspects of the thermally accelerated ageing of cellulose: effect of cellulose source and ageing conditions. *Polymer International* **51** (2002) 707–714.
14. P. Calvini, A. Gorassini. On the rate of paper degradation: lessons from the past. *Restaurator* **27** (2006) 276–291.
15. X. Zou, T. Uesaka, N. Gurnagul. Prediction of paper permanence by accelerated aging I. Kinetic analysis of the aging process. *Cellulose* **3** (1996) 243–267.

16. C. Shahani. Accelerated aging of paper: Can it really foretell the permanence of paper. Preservation Research and testing Series 9503, Priega per internetą: <http://lcweb.loc.gov/preserv/rt/age/>
17. J.B.G.A. Havermans, N.J.M.C. Penders. The Role of different accelerated ageing techniques in the evaluation of conservation treatments of objects affected with iron gall ink. In: Iron Gall Ink Meeting, 4-5 September 2000, Postprints Newcastle University of Northumbria 2000.
18. ISO 5630-5:2008. Paper and board -- Accelerated ageing -- Part 5: Exposure to elevated temperature at 100 degrees C.
19. ISO 5630-4:1986. Paper and board -- Accelerated ageing -- Part 4: Dry heat treatment at 120 or 150 degrees C.
20. ISO 5630-3:1996. Paper and board -- Accelerated ageing -- Part 3: Moist heat treatment at 80 degrees C and 65 % relative humidity.
21. ISO/WD 5630-7 Paper and board -- Accelerated ageing -- Part 7: Exposure to light.
22. ISO 5631-1:2009 Paper and board -- Determination of colour by diffuse reflectance -- Part 1: Indoor daylight conditions (C/2 degrees).
23. V. Bukovsky. The influence of light ageing of newsprint paper. *Restaurator* **21** (2000) 55–76.
24. ISO 5630-6:2009 Paper and board -- Accelerated ageing -- Part 6: Exposure to atmospheric pollution (nitrogen dioxide).
25. C.J. Shahani. The evolution of a new accelerated ageing test for paper. In: J. Kolar, M. Strlič, J.B.G.A. Havermans (eds.), *Proceedings of the International Conference on Durability of paper and writing*. Ljubljana, Slovenia, November 16–22, 2004, National and University Library, Ljubljana, 2004: 33–34.
26. S. Zervos, A. Moropoulou. Cotton cellulose ageing in sealed vessels. Kinetic model of autocatalytic depolymerization. *Cellulose* **12** (2005) 485–496.
27. H. Carter, P. Begin, D. Grattan. Migration of volatile compounds through stacked sheets of paper during accelerated ageing. *Restaurator* **21** (2000) 77–84.
28. A.E. Bülow. Migration of volatile compounds from paper stacks during accelerated ageing. *Master in art conservation thesis, Queen's University, Kingston, 1999*.
29. J. Bogaard, P. M. Whitmore. Explorations of the role of relative humidity fluctuations in the deterioration of paper. In: V. Daniels, A. Donnithorne, P. Smith (eds). *Works of Art on Paper, Books, Documents and Photographs*, International Institute of Conservation London (2002) 11–15.

30. [http://www.knaw.nl/ecpa/ink/ink\\_history.html](http://www.knaw.nl/ecpa/ink/ink_history.html)
31. *Tintenfrassschäden und ihre Behandlung*. hrsg. von G. Banik und H. Weber. Stuttgart, Kohlhammer (1999).
32. J. Hanus, A. Maková, M. Čeppan, J. Mináriková, E. Hanusová, B. Havlinová. Survey of historical manuscripts written with iron gall inks in the Slovak Republic. *Restaurator* **30** (2009) 165–180.
33. Iron gall inks: on manufacture, characterisation, degradation and stabilisation. J. Kolar, M. Strlič (eds). Ljubljana: National and University Library, 2006.
34. Trumpas anglų – lietuvių ir lietuvių – anglų kalbų augalų biologijos terminų žodynas. Vilnius, 1998.
35. [http://www.knaw.nl/ecpa/ink/ink\\_manufacture.html](http://www.knaw.nl/ecpa/ink/ink_manufacture.html)
36. P. Arpino, F. Flieder, J.P. Moreau, C. Oruezabal. *Gas Chromatographic Analysis of Tannin Hydrolysates from the Ink of Ancient Manuscripts*. In: *Journal of Chromatography* 134 (1977) 433–439.
37. J. Senvaitienė. *Kultūros objektų charakterizavimas ir cheminių konservavimo procesų įtakos jų degradacijai tyrimas*. Daktaro disertacija. Vilniaus universitetas. 2006.
38. C. Krekel. The chemistry of historical iron gall inks. *International Journal of Forensic Document Examiners*. **5** (1999) 54–58.
39. B. Reißland, J. Hofenk de Graaff. Condition rating for paper objects with iron-gall ink. *Netherlands Institute for Cultural Heritage (ICN)-Information* Number 1, November 2001.
40. <http://www.scribd.com/doc27703598/Condition-rating-for-paper-objects-with-iron-gall-ink-ICN-info-1>
41. Charles C. Pines. The story of Ink. *The American Journal of Police Science* 2 (1931) 290–301.
42. <http://www.stinkyinkshop.co.uk/blog/a-short-history-of-ink/>
43. P.M. Whitmore, J. Bogaard. Determination of the cellulose scission route in the hydrolytic and oxidative degradation of paper. *Restaurator* **15** (1994) 26–45.
44. G. Banik. Discoloration of green copper pigments in manuscripts and works of graphic art. *Restaurator* **10** (1989) 61–73.
45. M. Bicchieri, S. Pepa. The degradation of cellulose with ferric and cupric ions in a low-acid medium. *Restaurator* **17** (1996) 165–183.
46. J. Kolar, A. Štolfa, M. Strlič, M. Pompe, B. Pihlar, J. Simčič, B. Reissland. *Historical iron gall ink containing documents. Properties affecting their condition*. *Anal. Chim. Acta*, **555** (2006) 167–174.

47. L. Csefalvayová, B. Havlínová, M. Čeppan, Z. Jakubíková. The influence of iron gall ink on paper ageing. *Restaurator* **28** (2007) 129–139.
48. M. Strlič, J. Kolar, V.S. Šelih, D. Kočar, B. Pihlar. *A comparative study of several transition metals in Fenton-like reaction systems*. *Acta Chim. Slov.*, **50** (2003) 619–632.
49. P.J.T. Mares, P.R. Dezife, J. B.G.A. Havermans. Pres-study damage assessment of the State Archives. Objects before 1800. Technisch Physische Dienst TNO-TU Delft, TPD-HEC-RTP-94-0002, 1994.
50. B. Reißland. Visible progress of paper degradation caused by iron gall inks. In: J. Brown (ed.), *The iron gall ink meeting, Conservation of fine art*. The university of Northumbria, Newcastle, UK, 2001.
51. M. Strlič, J. Kolar, V.S. Šelih, D. Kočar, B. Pihlar. *A comparative study of several transition metals in Fenton-like reaction systems at circum-neutral pH*. *Acta Chim. Slov.* **50** (2003) 619–632.
52. E. Graf, J.R. Mahoney, R.G. Bryant, J.W. Eaton, Iron catalyzed hydroxyl radical formation. *J. Biol. Chem.* **259** (1984) 3620–3624.
53. J. Kolar. Mechanism of autoxidative degradation of cellulose. *Restaurator* **18** (1997) 163–176.
54. J.A. Simpson, K.H. Cheeseman, S.E. Smith, R.T. Dean. Free radical generation by copper ions and hydrogen peroxide. *Biochem. J.* **254** (1988) 519–523.
55. M. Strlič, V.S. Šelih, J. Kolar. *Model studies of the catalytic role of transition metals*. In: *Iron gall inks: on manufacture, characterisation, degradation and stabilisation* ed. By J. Kolar, M. Strlič. Ljubljana (2006) 173–180.
56. K. Proost, K. Janssens, B. Wagner, E. Bulska, M. Schreiner. *Determination of localized Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ratios in inks of historic documents by mean of  $\mu$ -XANES*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **213** (2004) 723–728.
57. B. Wagner, E. Bulska, T. Meisel, W. Wegscheider. On the use of atomic spectrometry for the investigation of ancient manuscripts. *J. of Anal. At. Spectrom.* **16** (2001) 417–420.
58. B. Kanngieger, O. Hahn, M. Wilke, B. Nekat, W. Malzer, A. Erko. Investigation of oxidation and migration processes of inorganic compounds in ink-corroded manuscripts. *Spectrochimica Acta Part B* **59** (2004) 1511–1516.
59. Han Neevel, Birgit Reissland. *The ink corrosion project at the Netherlands Institute for Cultural Heritage - a review*. Proceedings European Workshop on Iron-gall ink corrosion, Rotterdam, June 16 - 17. Amsterdam, ICN (1997) 37–45.



60. B. Reißland, J. Hofenk de Graaff. *Condition rating for paper objects with iron-gall ink*. Netherlands Institute for Cultural Heritage (ICN)-Information, Number 1. Amsterdam, 2001.
61. J.G. Neevel, K. Mensch, The behaviour of iron ions and sulphuric acid during iron gall ink corrosion. *ICOM Committee for Conservation, 12th Triennial Meeting, Preprints vol. II*, Lyon International Council of Museums (1999) 528–533.
62. K. Ubbink, R. Partridge. Preserving Letterpress Copybooks. *Journal of the Canadian Association for Conservation (J. CAC)* 28 (2003) 38–45.
63. I. Arčon, J. Kolar, A. Kodre, D. Hanžel, M. Strlič. XANES analysis of Fe valence in iron gall inks. *X-Ray Spectrom.* **36** (2007) 199–205.
64. M. Wilke, O. Hahn, A.B. Woodland, K. Rickers. The oxidation state of iron determined by Fe K-edge XANES – application to iron gall ink in historical manuscripts. *J. Anal. At. Spectrom.*, **24** (2009) 1364–1372.
65. V. Daniels. *Aging of Paper and Pigments Containing Iron and Copper: a Review*. In: *The Broad Spectrum: Studies in the Materials, Techniques, and Conservation of Color on Paper*. Ed. Harriet K. Stratis and Britt Salvesen. London: Archtype, 2002. 116–121.
66. C. Krekel. *Chemische Struktur historischer Eisengalltinten*. In: *Tintenfrassschäden und ihre Behandlung*, hrsg. von G. Banik und H. Weber. Stuttgart, Kohlhammer (1999) 25–36.
67. J. Kolar, M. Strlič, M. Budnar, J. Malešič, V. S. Šelih, J. Simčič. *Stabilisation of corrosive iron gall inks*. *Acta Chim. Slov.* **50** (2003) 763–770.
68. M. Strlič, J. Kolar, V. S. Šelih, D. Kočar, B. Pihlar. *A comparative study of several transition metals in Fenton-like reaction systems at circum-neutral pH*. *Acta Chim. Slov.* **50** (2003) 619–632.
69. V. Rouchon-Quillet, C. Remazeilles, J. Bernard, A. Wattiaux, L. Fournes. *The impact of gallic acid on iron gall ink corrosion*. *Appl. Phys. A* **79** (2004) 389–392.
70. M. Strlič, T. Radovič, J. Kolar, B. Pihlar. Anti- and pro-oxidative properties of gallic acid in Fenton-like systems. *J. Agric. Food Chem.* **50** (2002) 6313–6317.
71. M.A.P.C. de Feber, J.B.G.A. Havermans, P. Defize. Iron-gall ink corrosion: a compound-effect study. *Restaurator* **21** (2000) 204–210.
72. C. Remazeilles, V. Rouchon-Quillet, J. Bernard. Influence of gum Arabic on iron gall ink corrosion. Part I: a laboratory samples study. *Restaurator* **25** (2004) 220–232.
73. C. Remazeilles, V. Rouchon-Quillet, J. Bernard, T. Calligaro, J.C. Dran, L. Pichon, J. Salomon, M. Eveno. Influence of gum Arabic on iron gall ink corrosion. Part II: Observation and elemental analysis of originals. *Restaurator* **26** (2005) 118–133.

74. U. Henniges, G. Banik, R. Reibke, A. Potthast. Studies into the early degradation stages of cellulose by different iron gall ink components. *Macromol. Symp.* **262** (2008) 150–161.
75. K. Garlick. A brief review of the history of sizing and resizing practices. *AIC Book and Paper Group Annual* **4** (1986) 94–107.
76. A.-L. Dupont. *Gelatine sizing of paper and its impact on the degradation of cellulose during aging: a study using size-exclusion chromatography*. University of Amsterdam, 2003. Prieiga per internetą: <http://dare.uva.nl/record/129798>
77. M. Missori, C. Mondelli, M. De Spirito, C. Castellano, M. Bicchieri, R. Schweins, G. Arcovito, M. Papi. Modifications of the Mesoscopic Structure of Cellulose in Paper Degradation. *APS Journal Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 238001–238004.
78. G. Kolbe. Gelatine in historical paper production and as inhibiting agent for iron-gall ink corrosion on paper. *Restaurator* **25** (2004) 26–39.
79. A. Potthast, U. Henniges, G. Banik. Iron gall ink-induced corrosion of cellulose: aging. Degradation and stabilization. Part 1: model paper studies. *Cellulose* **15** (2008) 849–859.
80. B. Reißland. *Iron-gall ink corrosion – progress in visible degradation*. In: Contributions to Conservation. Research in Conservation at the Netherlands Institute for Cultural Heritage (ICN), ed. Jaap A Mosk and Norman H Tennent. London 2002.
81. U. Henniges, A. Potthast. Phytate treatment of metallo-gallate inks: Investigation of its effectiveness on model and historic paper samples. *Restaurator* **29** (2008) 219–234.
82. X. Zou, T. Uesaka, N. Gurnagul, Prediction of paper permanence by accelerated aging. I. Kinetic analysis of the aging proces. *Cellulose* **3** (1996) 243–267.
83. S. Buchanan, S. Coleman, *Deterioration Survey of the Stanford University Libraries Green Library Stack Collection*. In: *Preservation Planning Program Resource Notebook*, comp. by Pamela W. Darling. Washington DC: Association of Research Libraries, Office of Management Studies, (1987): 159–230.
84. T. Doering, P. Fischer, U. Binder, J. Liers, G. Banik, *An approach to evaluate the condition of paper by a non-destructive analytical method*. Preprints to the IARIGAI Research Conference, Advance in Paper and Board Performance. Graz, 2000.
85. D. Lichtblau, M. Strlič, T. Trafela, J. Kolar, M. Anders. Determination of mechanical properties of historical paper based on NIR spectroscopy and chemometrics – a new instrument. *Applied Physics A* **92** (2008) 191–195.
86. V. Daniels, R. B. Thompson. *The Russell Effect and its Use in Non-Destructive Testing*.

Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, Vol. 320, No. 1554, Novel Techniques of Non-destructive Examination and Validation **26** (1986) 285–293

87. V. Daniels. Monitoring the autoxidation of paper using photographic materials. H.L. Needles, S.H. Zeronian (eds.) *Historic Textile and Paper Materials, Conservation and Characterization. American Chemical Society Advances in Chemistry Series* **212** (1986) 317–327.

88. A. Lattuati-Derieux, S. Bonnassies-Termes, B. Lavédrine. Identification of volatile organic compounds emitted by a naturally aged book using solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr A* **1026** (2004) 9–18.

89. M. Strlič, I. Kralj Cigić, J. Kolar, G. de Bruin, B. Pihlar. Non-destructive evaluation of historical paper based on pH estimation from VOC emissions. *Sensors* **7** (2007) 3136–3145.

90. O. Ramalho, A-L. Dupont, C. Egasse, A. Lattuati-Derieux. Emission rates of volatile organic compounds from paper. *e-Preserv. Sci.* **6** (2009) 53–59.

91. J.G. Neevel. The development of a new conservation treatment for ink corrosion, based on the natural anti-oxidant phytate. *e-Preserv. Sci.* **4** (2007) 19–24.

92. J.B.G.A. Havermans. M.P.A.C. de Feber, W.J.L. Genuit, G.J. van Velzen. *Emission of volatile organic compounds from paper objects affected with iron-gall ink corrosion*. J. Bridgland (ed.). 12th ICOM-CC Triennial meeting, Lyon, August 29 – September 3, vol. 2. London, James and James (1999) 513–516.

93. S. Hobaica. *VOC Testing for books, papers and cellulose acetate laminated documents*. Prieiga per internetą: <http://www.bl.uk/aboutus/stratpolprog/ccare/events/Hobaica.pdf>

94. M. Strlič, E. Menart, I. Kralj Cigić, J. Kolar, G. de Bruin, M. Cassar. Emission of reactive oxygen species during degradation of iron gall ink. *Polymer degradation and Stability* **95** (2010) 66–71.

95. J. Kolar, M. Strlič. Evaluating the effects of treatments on iron gall ink corroded documents. A new analytical methodology. *Restaurator* **25** (2004) 94–103.

96. J. Kolar, A. Štolfa, M. Strlič, M. Pompe, B. Pihlar, M. Bundar, J. Simčič, B. Reissland. Historical iron gall ink containing documents – properties affecting their condition. *Analytica Chimica Acta* **555** (2006) 167–174.

97. W. Faubel, S. Staub, R. Simon, S. Heissler, A. Pataki, G. Banik. Non-destructive analysis for the investigation of decomposition phenomena of historical manuscripts and prints. *Spectrochimica Acta Part B* **62** (2007) 669–976.

98. M. Strlič, L. Cséfalvayová, J. Kolar, E. Menart, J. Kosek, C. Barry, C. Higgitt, M. Cassar. Non-destructive characterisation of iron gall ink drawings: not such a galling problem. *Talanta* **81** (2010) 412–417.
99. U. Hähner. Condition Report of the Ink Corrosion Damage in the Handwritten Estate of the Jurist Friedrich Carl von Savigny. *Restaurator* **27** (2006) 131–142.
100. J. Lehtaru. *Condition survey and conservation of iron gall ink documents in the Estonian Historical Archives*. Prieiga per internetą: <http://www.arkisto.fi/fi/news/179/61/Conservation-in-Archives--konferenssin-puheenvuorot-verkossa/>
101. J. Hanus, A. Maková, M. Čeppan, J. Mináriková, E. Hanusová, B. Havlínová. Survey of historical manuscripts written with iron gall inks in the Slovak Republic. *Restaurator* **30** (2009) 165–180.
102. Neevel J.G., Mensch CTJ (1999b) The behaviour of iron and sulphuric acid during iron gall ink corrosion. In: ICOMCC Lyon 12th Triennial Meeting, Lyon, August 29–September 3, vol 2. James and James, London, 528–533
103. Banik G (1997) Decay caused by iron-gall inks. In: van der Windt E (ed) Iron-gall ink corrosion. Proceedings of European workshop on iron-gall ink corrosion, Amsterdam. pp 21–26.
104. U. Henniges, G. Banik, R. Reibke, A. Potthast. Studies into the early degradation stages of cellulose by different iron gall ink components. *Macromol. Symp.* **262** (2008) 150–161.
105. J. Kolar, A. Štolfa, M. Strlič, M. Pompe, B. Pihlar, M. Bundar, J. Simčič, B. Reissland. Historical iron gall ink containing documents. Properties affecting their condition. *Anal. Chim. Acta* **555** (2006) 167–174.
106. A. Baranski, J.M. Lagan, T. Lojewski. *Acid-catalysed degradation*. In: M. Strlič, J. Kolar (eds.) Ageing and stabilisation of paper. National and university library, Ljubljana, Slovenia, 2005, 93–109.
107. D. Erhardt, C. S. Tumosa. Chemical degradation of cellulose in paper over 500 years. *Restaurator* **26** (2005) 151 – 158.
108. J.C. Williams, C.S. Fowler, M.S. Lyon, T.L. Merrill. Metal catalysts in the oxydative degradation of paper. In: J.C. Williams (ed.), Preservation of paper and Textiles of historic and artistic value. *Advances in Chemistry Series* **164** (1977) 37–61.
109. M. Strlič, J. Kolar, D. Kočar, J. Rychlý. *Thermo-oxidative degradation*. In: M. Strlič, J. Kolar (eds.) Ageing and stabilisation of paper. National and university library, Ljubljana, Slovenia, 2005, 111–132.

110. J. Senvaitienė. *Kultūros objektų charakterizavimas ir cheminių konservavimo procesų įtakos jų degradacijai tyrimas*. Daktaro disertacija. Vilniaus universitetas. 2006.
111. M. Hey. The washing and aqueous deacidification of paper. *The Paper Conservator* **4** (1979) 66-79.
112. A. Lienardy, Ph. van Damme. Paper Washing. *The Paper Conservator* **14** (1990) 23–30.
113. V.Daniels, J.Kosek. Studies on the Washing of Paper: part 1: the influence of wetting on the washing rate of paper. *Restaurator* **25** (2004) 81–93.
114. V.Daniels, J. Kosek. Studies on the Washing of Paper: part 2: A Comparison of Different Washing Techniques used on an Artificially Discoloured, Sized Paper. *Restaurator* **25** (2004) 260–266.
115. Y. Uchida, M. Inaba, T. Kijima. Evaluation of Aqueous Washing Methods of Paper by the Measurement of Organic Acid Extraction. *Restaurator* **28** (2007) 169–184.
116. F. Heller, F. Mairinger, M. Schreiner, O.Wächter. Tintenfrass im Papier; Die Migration der Eisenionen bei Konservatorischen Nassverfahren. *Restaurator* **99** (1993) 115–121.
117. <http://www.knaw.nl/ecpa/ink/html/cons.html>
118. W. Sobucki, Konserwacja wzorów atramentowych. *Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki* **5** (1994) 16 – 19. (W.Sobucki. Conservation of inked pieces. *Bulletin for Conservators of Works of Art* **5** (1994) 16–19).
119. J.L. Biggs. *A Controversial Treatment of a Sketchbook of Iron Gall Ink Studies by George Romney*. in: *IPC Conference Papers London 1997*, Proceedings of the Fourth International Conference of the Institute of Paper Conservation, 6-9 April 1997, edited by Jane Eagan. Leigh, Worcester, UK: Institute of Paper Conservation (1998) 175–181.
120. M. Trojan-Bedynski, F. Kalbfleisch, S. Tse, P. J. Sirois. The Use of Simmering Water in the Treatment of a Nineteenth Century Sketchbook of Iron Gall Ink Drawings by James G. Mackay. *Journal of the Canadian Association for Conservation* **28** (2003) 3–15.
121. E. Eusman. *Aqueous Treatment Effects on Iron Gall Ink: the Significance of Iron Migration*. in: *The Broad Spectrum: Studies in the Materials, Techniques and Conservation of Color on Paper*, edited by Harriet K. Stratis and Britt Salvesen. London, Archetype Publications. (2002) 122–127.
122. S. Tse, H. Hendry, P. Bégin, P. J. Sirois, M. Trojan-Bedynski. The Effect of Simmering on the Chemical and Mechanical Properties of Paper. *Restaurator* **26** (2005) 14–35.
123. M. Hey. The deacidification and stabilisation of Iron-gall inks. *Restaurator* **1-2** (1981): 24–44.

124. H. Bansa. Aqueous deacidification – with Calcium or with Magnesium? *Restaurator* **19** (1998) 1–40.
125. B. Reißland, S. de Groot. *Ink corrosion: comparison of currently used aqueous treatments for paper objects*. Preprint from the International Congress of IADA, Copenhagen, August 15–21, 1999.
126. J. Kolar, M. Šála, M. Strlič, V.S. Šelih. Stabilisation of Paper Containing Iron-Gall Ink with Current Aqueous Processes. *Restaurator* **26** (2005) 181–189.
127. J.C. Arney, A.J. Jacobs, R. Newman. The Influence of Deacidification on the Deterioration of Paper. Preprints, Seventh Annu. Meet. Am. Inst. Conserv. 1979.
128. J.S. Chandru, F.H. Hengemihle. The influence of copper and iron on the permanence of paper. In: *Historic textile and paper materials. Conservation and characterization*. H.L. Needles and S.H. Zeronian (eds). American Chemical Society, Washington, DC, 1986.
129. J. G. Neevel. (Im)possibilities of the phytate treatment of ink corrosion. In: *Contributions to Conservation. Research in Conservation at the Netherlands Institute for Cultural Heritage*, ed. Jaap A Mosk and Norman H Tennent. 2002.
130. L. Botti, O. Montovani, D. Ruggiero. Calcium phytate in the treatment of corrosion caused by iron gall inks: Effects on paper. *Restaurator* **26** (2005) 44–62.
131. V. Orlandini. Effects of aqueous treatments on 19-th Century iron gall ink documents: Part 1: The efficacy of various washing treatments. In: *2nd Iron Gall Ink meeting. Conference Proceedings. TNO*, (2006) 38–39.
132. J. Kolar, M. Šála, M. Strlič, V.S. Šelih. Stabilisation of paper containing iron-gall ink with current aqueous processes. *Restaurator* **26** (2005) 181–189.
133. O. Hahn, M. Wilke, T. Wolff. Influence of aqueous calcium phytate/calcium hydrogen carbonate treatment on the chemical composition of iron gall inks. *Restaurator* **29** (2008) 235–250.
134. B. Wagner, E. Bulska. Towards a new conservation method for ancient manuscripts by inactivation of iron via complexation and extraction. *J. Bioanal. Chem.* **375** (2003) 1148–1153.
135. 14. M. Strlič, J. Kolar (eds.). *Ageing and stabilisation of paper*. Ljubljana (2005) p.126.
136. W.C Bray, R.S Livingston. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide in a bromine-bromide solution and a study of the steady state. *Journal of the American Chemical Society* **45** (1993) 125–1271.
137. J. Kolar. Mechanism of Autoxidative Degradation of Cellulose. *Restaurator* **18** (1997)163–176.

138. J. Kolar, M. Strlič, G. Novak, B. Pihlar. Aging and stabilisation of alkaline paper. *J. Pulp Pap. Sci.* **24** (1998) 89–94.
139. H. Burges. The use of chelating agents in conservation treatments. *The Paper Conservator* **15** (1991) 36–44.
140. J.G. Neevel. *The Development of a New Conservation Treatment for Ink Corrosion, Based on the Natural Anti-oxidant Phytate*. Preprints of IADA meeting in Tübingen, September 1995: pp.93–100.
141. M. Šala, J. Kolar, M. Strlič, M. Kočevár. Synthesis of myo-inositol 1,2,3-tris- and 1,2,3,5-tetrakis (dihydrogen phosphate) as a tool for the stabilisation of iron-gall-ink corrosion. *Carbohydr. Res.*, **341** (2006) 897–902.
142. F. Meyer, A. Neumann. Recombinant proteins: a new material for the chemical stabilisation of copper pigment corrosion on paper? *Restaurator* **30** (2009) 96–130.
143. E. Eusman, K. Mensch. Washing and humidifying iron gall ink on paper: effect on iron migration. *AIC Journal* **19** (2000).
144. E. Eusman, K. Mensch. *Ink on the Run – Measuring Migration of Iron in Iron Gall Ink*. In: *The Iron Gall Ink Meeting Postprints 4th and 5th September 2000*, The University of Northumbria, Newcastle-upon-Tyne, UK, (2001) 115–123.
145. E. Eusman. *Effects of Aqueous Treatment on Iron-Gall Ink – Monitoring Iron Migration with the Iron(II) Indicator Test*. In: *The Broad Spectrum – Studies in the Materials, Techniques, and Conservation of Color on Paper*, Archetype, London, (2002) pp 122-127.
146. B. Durocher, V. Rouchon. *Aqueous treatments on iron gall ink manuscripts : evaluation of side effects* ([http://www.crcc.cnrs.fr/IMG/pdf/texte\\_1.pdf](http://www.crcc.cnrs.fr/IMG/pdf/texte_1.pdf))
147. B. Reissland. Ink corrosion: side-effect by aqueous treatments for paper objects. *Proceedings of conference 4 – 5 September 2000*, Newcastle upon Tyne, The university of Northumbria, (2001) 109–114.
148. J.L. Pedersoli Júnior, B. Reißland. Risk assessment. A tool to compare alternative courses of action for the conservation of iron-gall ink containing objects. *Restaurator* **24** (2003) 205–226.
149. B. Salvadori, L. Dei. Synthesis of Ca(OH)<sub>2</sub> Nanoparticles from Diols. *Langmuir* **17** (2001) 2371–2374.
150. M. Ambrosi, L. Dei, R. Giorgi, C. Neto, P. Baglioni. Colloidal Particles of Ca(OH)<sub>2</sub>: Properties and Applications to Restoration of Frescoes. *Langmuir* **17** (2001) 4251–4255.

151. R. Giorgi, Cl. Bozzi, L. Dei, Ch. Gabbiani, B. W. Ninham, P. Baglioni. Nanoparticles of Mg(OH)<sub>2</sub>: Synthesis and Application to Paper Conservation. *Langmuir* **21** (2005) 8495–8501.
152. J. Senvaitienė. Kultūros objektų charakterizavimas ir cheminių konservavimo procesų įtakos jų degradacijai tyrimas. Daktaro disertacija. Vilniaus universitetas. 2006.
153. R. Giorgi, L. Dei, M. Ceccato, C. Schettino, P. Baglioni. Nanotechnologies for Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification. *Langmuir* **18** (2002) 8198–8203.
154. ISO 6588-1:2005(E); Paper, board and pulps – Determination of pH of aqueous extracts - Part 1: Cold extraction.
155. ISO 5351:2004(E); Pulps – Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylendiamine (CED) solution.
156. ISO 10716:1994(E); Paper and board – Determination of alkali reserve.
157. M. R. Derrick, D. Stulik, J. M. Landry. Infrared spectroscopy in conservation science. USA, J. Paul Getty Trust, 1999.
158. M.C. Sistach, N. Ferrer, M.T. Romero. Fourier transform infrared spectroscopy applied to the analysis of ancient manuscripts. *Restaurator* **19** (1998) 173–186.
159. M.A. Moharram, T.Z. Abou El Nasr, N. Abdel Hakeem. X-ray diffraction and infrared studies on the effect of thermal treatments on cotton cellulose. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters* **19** (1981) 183–187.
160. P. Calvini, A. Gorassini. FTIR-deconvolution spectra of paper documents. *Restaurator* **22** (2002) 48–66.
161. N. Ferrer, M.C. Sistach. Characterisation by FTIR spectroscopy of ink components in ancient manuscripts. *Restaurator* **26** (2005) 105–117.
162. J. Łojewska, A. Lubańska, P. Miśkowiec, T. Łojewski, L.M. Proniewicz. FTIR in situ transmission studies on the kinetics of paper degradation via hydrolytic and oxidative reaction paths. *Appl. Phys. A* **83** (2006) 597–603.
163. J. Łojewska, M. Missori, A. Lubańska, P. Grimaldi, K. Zięba, L.M. Proniewicz, A. Congiu Castellano. Carbonyl groups development on degraded cellulose. Correlation between spectroscopic and chemical results. *Appl. Phys. A* **89** (2007) 883–887.
164. J. Łojewska, P. Miśkowiec, T. Łojewski, L.M. Proniewicz. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. *Polymer Degradation and Stability* **88** (2005) 512 – 520.



165. P. Calvini, A. Gorassini. The degrading action of iron and copper on paper. A FTIR – deconvolution analysis. *Restaurator* **23** (2002) 205–221.
166. P. Calvini, A. Gorassini, R. Chiggiato. Fourier transform infrared analysis of some Japanese papers. *Restaurator* **27** (2006) 81–89.
167. J. Łojewska, P. Miśkowiec, T. Łojewski, L. M. Proniewicz. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. *Polymer Degradation and Stability* **88** (2005) 512–520.
168. M. Strlič, I. Kralj Cigić, J. Kolar, G. de Bruin, B. Pihlar. Non-Destructive Evaluation of Historical Paper Based on pH Estimation from VOC Emissions. *Sensors* **7** (2007) 3136–3145).
169. H. Bansa. Aqueous deacidification- with calcium or with magnesium? *Restaurator* **19** (1998) 1–40.
170. A. Lienardy, P. van Damme. Practical Deacidification, *Restaurator* **11** (1990) 75–83.
171. M. Cedzová, I. Gálová, S. Katuščák. Patents for Paper Deacidification. *Restaurator* **27** (2006) 35–45;
172. Ren-Bin Lin, Shin-Min Shih, Chiung-Fang Liu. Characteristics and reactivities of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /silica fume sorbents for low-temperature flue gas desulfurization. *Chemical Engineering Science* **58** (2003) 3659–3668.
173. W. Kim, F. Saito. Sonochemical synthesis of hydroxyapatite from  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solution with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . *Ultrasonics Sonochemistry* **8** (2001) 85–88.
174. Q. Zhang, M. Tian, Y. Wu, G. Lin, L. Zhang. Effect of particle size on the properties of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -filled rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science* **94** (2004) 2341–2346.
175. R. Giorgi, Cl. Bozzi, L. Dei, Ch. Gabbiani, B. W. Ninham, P. Baglioni. Nanoparticles of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ : synthesis and application to paper conservation. *Langmuir* **21** (2005) 8495–8501.
176. R. Giorgi, L. Dei, M. Ceccato, C. Schettino, P. Baglioni. Nanotechnologies for cultural heritage: paper and canvas deacidification. *Langmuir* **18** (2002) 8198–8203.
177. B. Salvadori, L. Dei. Synthesis of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nanoparticles from Diols. *Langmuir* **17** (2001) 2371–2374.
178. M. Ambrosi, L. Dei, R. Giorgi, C. Neto, P. Baglioni. Colloidal particles of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  : Properties and applications to restoration of frescoes. *Langmuir* **17** (2001) 4251 – 4255.
179. E. Stefanis, C. Panayiotou. Protection of lignocellulosic and cellulosic paper by deacidification with dispersions of micro- and nano-particles of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in alcohols. *Restaurator* **28** (2007) 185–200.

180. S. Sequeira, C. Casanova, E. J. Cabrita. Deacidification of paper using dispersions of Ca(OH)<sub>2</sub> nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency. *Journal of cultural Heritage* **7** (2006) 264–272.
181. H. Cheradame, E. Rousset, S. Ipert. Mass deacidification of paper and books I - Study in the limitations of the gas phase processes. *Restaurator* **24** (2003) 227–239.
182. E. Rousset, S. Ipert, H. Cheradame. Mass deacidification of paper and books II: Deacidification in the liquid phase using aminosilanes. *Restaurator* **25** (2004) 104–118.
183. S. Ipert, E. Rousset, H. Cheradame. Mass deacidification of papers and books III: Study of a paper strengthening and deacidification process with amino alkyl alkoxy silanes. *Restaurator* **26** (2005) 250–264.
184. S. Ipert, A.-L. Dupont, B. Lavedrine, P. Begin, E. Rousset, H. Cheradame. Mass deacidification of papers and books. IV - A study of papers treated with aminoalkylalkoxysilanes and their resistance to ageing. *Polymer Degradation and Stability* **91** (2006) 3448–3455.
185. E. McCrady. The ANSI/NISO Z39.48 Standard and Other Standards. Abbey Publications (1998). Prieiga per internetą: <http://cool.conservation-us.org/byorg/abbey/napp/std.html>
186. J. Hanus. Some Properties of Permanent Paper Made in Slovakia. Alkaline paper advocate 9, Number 1 (1996). Prieiga per internetą: <http://cool.conservation-us.org/byorg/abbey/ap/ap09/ap09-1/ap09-108.html>
187. H. A. Carter. The Chemistry of Paper Preservation. Part 5. Permanent Paper. *J. Chem. Educ.* **84** (2007) 1937–1939.
188. J. Łojewska, P. Miśkowiec, T. Łojewski, L. M. Proniewicz. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. *Polymer Degradation and Stability* **88** (2005) 512–520.
189. N.Uri. Inorganic Free Radicals in Solution. *Chem. Rev.* 50 (3) (1952) 375–454.
190. J. L. Minor, N. Sanyer. Carbohydrate stabilization with iodide in oxygen bleaching of kraft pulps. *TAPPI* 57 (1974) 109–112.
191. J. Kolar, M. Strlič. *Stabilization of alkaline cellulose with halides and pseudo-halides*. Proceedings of Intern. conf. of chemical technology of wood, pulp and paper. Bratislava, (2003) 422–423.
192. H.Carter, P.Begin, D. Grattan. Migration of volatile compounds through stacked sheets of paper during accelerated ageing. *Restaurator* **21** (2000) 77–84.

193. Lietuvos standartas LST ISO 5127 *Informacija ir dokumentavimas. Aiškinamasis žodynas* (tapatus ISO 5127:2001) 2008.
194. J.C. Williams. Chemistry of the Deacidification of Paper. *Bulletin of the American Group. International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, Vol. 12, No. 1 (1971) 16–32.
195. B. Vinther Hansen. Improving ageing properties of paper with iron-gall ink by interleaving with papers impregnated with alkaline buffer and antioxidant. *Restaurator* **26** (2005) 190–202.
196. J. Kolar, M. Šala, M. Strlič, V. S. Šelich. Stabilisation of Paper Containing Iron-Gall Ink with Current Aqueous Processes. *Restaurator* **26** (2005) 181–189.
197. J. G. Neevel, C. T. J. Mensch. The Behaviour of Iron and Sulphuric Acid During Iron-gall Ink Corrosion. *ICOM Committee for Conservation*, 1999.
198. M. A. P. C de Feber, J. B. Havermans, P Defize. Iron-Gall Ink Corrosion: a Compound-Effect Study. *Restaurator* **21** (2000) 204–212.
199. S. Ipert, E. Rousset, H. Cheradame. Mass Deacidification of Paper and Books III: Study of a Paper Strengthening and Deacidification Process with Amino Alkyl Alkoxy Silanes. *Restaurator* **26** (2005) 250–264.
200. S. Ipert, A.-L. Dupont, B. Lavédrine, P. Bégin, E. Rousset, H. Cheradame. Mass Deacidification of Paper and Books. IV – A Study of Papers Treated with Aminoalkylalkoxysilanes and Their Resistance to Ageing. *Polymer Degradation and Stability* **91** (2006) 3448–3455.