

SUROWCE STOSOWANE DO PRODUKCJI PAPIERU I ICH ODPORNOŚĆ NA STARZENIE

1. Wprowadzenie

Pracownicy bibliotek, archiwów oraz konserwatorzy papieru i osoby wykonujące zabiegi konserwatorskie i wszelkiego rodzaju zabiegi profilaktyczne powinni umieć umiejscowić dany obiekt w czasie oraz znać odporność na starzenie papieru, z którego wykonany jest obiekt. Znajomość tych dwóch cech konserwowanego obiektu pozwala na zastosowanie do jego konserwacji konkretnych zabiegów oraz może mówić o konieczności poddania obiektu zabiegom lub też o zrezygnowaniu z nich. Jak powszechnie wiadomo, ojczyzną papieru są Chiny. Pod pojęciem papieru, a w szerszym zakresie wytworu papierniczego (papier i tektura) należy rozumieć **tworzywa włókniste otrzymywane w postaci arkuszy lub wstęgi z odpowiednio przygotowanych, uformowanych, odwodnionych i wysuszonych włókien roślinnych (rzadziej z udziałem włókien zwierzęcych, syntetycznych, mineralnych) z ewentualnym dodatkiem wypełniaczy, środków zaklejających, barwników oraz innych chemicznych środków pomocniczych**. Historia wynalezienia tego wytworu sięga lat 200 p.n.e. Posługiwano się wtedy wieloma prymitywnymi metodami w celu wytworzenia materiału przydatnego do pisania. Jako surowce stosowano wtedy ścinki tkaniny jedwabnej, watę jedwabną, resztki kokonów oraz inne odpady jedwabne. Prototyp dzisiejszego papieru bazował na włóknie zwierzęcym, drogim i możliwym tylko do uzyskania w bardzo ograniczonych ilościach. Nieznani są autorzy tych prymitywnych metod. W 105 r. n.e. chiński minister Tsai-Lun zebrał, opracował i uogólnił dotychczasowe anonimowe metody produkcji papieru. W oparciu o nie Tsai-Lun opracował metodę wytwarzania papieru z dostępnych wówczas w Chinach surowców pochodzenia roślinnego, takich jak: łyko z drewna morwowego, młode pędy bambusowe, słoma ryżowa i zbożowa, trawa, wodorosty, wyczerki (odpady włókiennicze) lniane, konopne i bawełniane, stare sieci rybackie itp. Tsai-Lunowi przypisuje się powszechnie wynalazek papieru, choć nie jest to ściśle zgodne z prawdą. Proces wytwarzania papieru w czasach Tsai-Luna przedstawiono poniżej.

Surowce roślinne przemywano w miękkiej wodzie, następnie gotowano w roztworze potażu (tj. popiołu drzewnego) lub w mleku wapiennym. Po przepłukaniu wodą miażdżono włóknistą masę tłukiem aż do rozdzielania na drobne włókna, które zmieszane z wodą tworzyły rzadką zawiesinę włóknistą. Zawiesinę tę wlewano do kadzi, skąd czerpano ją czworokątną drewnianą ramką, obitą gęstym sitem z pasemek bambusowych przeplatanych jedwabnymi nićmi. Ramka ta zwana sitową była przykrywana większą ramką zwaną formatową, która ograniczała format i grubość czerpanego arkusza. Ramki złożone razem zanurzano w zawieszynie włóknistej. Po wyjęciu ramek z kadzi woda spływała, a włókienka z zawiesziny tworzyły na sicie zwartą warstwę. Po odciknięciu wody zdejmowano ramkę formatową, a sformowaną w arkusz warstwę

włókien przekładano na arkusz filcu. Warstwę tę suszono na słońcu i o-trzymany papier gładzono między płytkami kamiennymi.

Opisana metoda pozwalała na szybki rozwój produkcji papieru w Chinach. Była ona, dzięki obowiązującym wówczas przepisom przestrze-gania tajemnicy zawodowej, przez wiele wieków znana tylko w Chinach. Dopiero w VI wieku umiejętność wytwarzania papieru przedostaje się za pośrednictwem kapłanów buddyjskich do Korei i Japonii, a między VI—VIII wiekiem również do Indii. W VII wieku umiejętność wytwarza-nia papieru znana jest Arabom. Stworzyli oni wówczas w Samarkandzie duży ośrodek produkcji papieru. Wraz z podbojami arabskimi północ-nych terenów Afryki i Półwyspu Iberyjskiego tajemnica produkcji pa-pieru przedostaje się do Kairu (900 r.), do Fezu (1100 r.) i do Hiszpa-nii (1144 r.).

Papiernie w tym czasie nazywano młynami papierniczymi, gdyż — podobnie jak znane wówczas młyny zbożowe — były budowane nad rze-kami i strumieniami. Do napędu urządzeń papierniczych wykorzysty-wano koła wodne. Pierwszy młyn papierniczy w Europie powstał w 1144 roku w mieście Xativa (obecnie San Filipe) koło Walencji. W owym czasie Hiszpania znajdowała się pod panowaniem Maurów (Arabów). Pierwsze polskie papiernie powstały w Gdańsku w 1473 roku i w latach 1491—1493 w Prądniku Duchnickim koło Krakowa.

Wynalezienie w połowie XV wieku przez Johanna Gutenberga for-my umożliwiającej odlewanie pojedynczych czcionek oraz wynalezienie prasy drukarskiej spowodowało dynamiczny rozwój drukarstwa, a co za tym idzie — gwałtowne zapotrzebowanie na papier. Powstawały więc nowe młyny papiernicze.

Metody produkcji w europejskich młynach papierniczych w okresie od XIII do XIX wieku polegały na następujących czynnościach.

Dostarczane przez handlarzy-zbieraczy szmaty sortowano, prano i krojono, a następnie w celu spowodowania procesu butwienia pozostawia-no w dołach z wodą. Butwienie miało na celu zniszczenie struktury splotów włókien oraz ułatwienie ich rozbicia na miazgę. Zbutwiałe szma-ty rozbijano na masę w drewnianych stępach przy ciągłym dopływie wody. Począwszy od końca XVII wieku stępy były stopniowo wymienia-ne na bardziej wydajne urządzenia mielące, jak np. holender wynale-ziony w 1682 roku w Holandii. Masę ręcznie formowano w arkusze przy pomocy sit jedwabnych, suszono i powlekano klejami zwierzęcymi. Tak przygotowany papier gładzono przy użyciu specjalnych młotów.

Papiery otrzymywane ręcznie nazywane są czerpanymi od czynności czerpania masy papierniczej. Papiery te wytwarzane są i współcześnie. Zaliczane są one do najszlachetniejszych wytworów papierniczych. Sto-sowane są do drukowania dyplomów, biletów wizytowych i innych dru-ków okolicznościowych.

W 1785 roku zastosowano gazowy chlor do bielenia szmat. Istotnego przełomu w metodach produkcji papieru dokonał Francuz Louis Nico-las Robert budując w 1799 roku maszynę do ciągłego wyrobu wstęgi pa-pieru. Maszyna ta, zwana papiernicą, umożliwiała znaczne zwiększenie produkcji papieru. Była ona już w połowie XIX wieku bardzo złożonym i zautomatyzowanym agregatem, na którego sito wlewało się wodną za-wiesinę włókien roślinnych, a z ostatniego walca schodziła wstęga papie-ru. Stopniowo wprowadzano do produkcji papieru nowe surowce i nowe technologie. W rezultacie otrzymano wytwór o znanym nam współcześ-nie wyglądzie. Technologia produkcji papieru rozwija się również i obec-

nie poprzez stosowanie nowych chemicznych środków syntetycznych, takich jak: włókna z tworzyw sztucznych, kleje syntetyczne itp.

Niezależnie od Chińczyków papier wynaleźli także, w VII wieku, Indianie. Europa o tym fakcie dowiedziała się dopiero w XVI wieku po podboju Ameryki Środkowej przez Hiszpanów.

Papiery powlekane, do których zastosowano po raz pierwszy w charakterze pigmentu białego kredę (stąd nazwa kredowane), wyprodukowano w Wielkiej Brytanii w pierwszym dziesięcioleciu XIX wieku. W pierwszej połowie tegoż wieku rozpoczęto produkcję tektur i tektur powlekanych.

Tekturę sklejaną służącą do produkcji okładek książek zaczęto produkować w Europie w XVIII wieku, zaś tekturę litą służącą również do tego celu — w XIX wieku.

2. Starzenie papieru i jego objawy

Z upływem czasu każdy papier wytworzony z włókien roślinnych starzeje się. Jest to proces nieodwracalny. Objawia się on zmianą składu chemicznego papieru i zmniejszeniem jego parametrów mechanicznych. Przy długim procesie naturalnego starzenia włókna papieru stają się kruche i łamliwe. Stary papier, jeżeli nie był poddawany odpowiednim zabiegom konserwatorskim, może się dosłownie „rozsypanąć w rękach”. Niektóre rodzaje papieru, szczególnie zawierające ścier drzewny, zmieniają w sposób zasadniczy również swoją barwę — żółkną. Mogą one także szybko zmieniać swą barwę pod działaniem światła, szczególnie gdy są one barwione.

Starzenie papieru to proces bardzo złożony, którego mechanizm nie jest do końca wyjaśniony z tego względu, że na jego przebieg wpływa wiele czynników. Czynnikiem tymi są: rodzaj i skład materiałów włóknistych użytych do wytworzenia papieru, rodzaj i skład środków zaklejających, wypełniających i barwiących, pH papieru (wyciągu wodnego), warunki przechowywania papieru (wilgotność względna i temperatura powietrza, charakter ich zmian, oddziaływanie światła na papier), czynniki sprzyjające mikrobiologicznemu rozkładowi papieru. W związku z powyższym należy zwracać uwagę na warunki zewnętrzne i wewnętrzne panujące w samym papierze przy jego długim przechowywaniu.

Przyjęto, że zmiany, które zachodzą w papierze objawiające się jego starzeniem, są rezultatem łącznego oddziaływania przedstawionych powyżej czynników i zachodzących w nim reakcji utlenienia tlenem z otaczającego go powietrza, a także hydrolizy spowodowanej wilgocią, która jest w nim zaabsorbowana. Szybkość destrukcji papieru spowodowana jego hydrolizą jest na ogół wyższa niż destrukcji spowodowanej utlenieniem. Jak wykazały przeprowadzone badania, wspólne działanie tlenu i wody wywołuje potężowy efekt destrukcyjny, wyższy niż należałoby tego oczekiwać z sumarycznego oddziaływania tych dwóch czynników. W procesie starzenia papieru następuje zmniejszenie stopnia polimeryzacji celulozy i zwiększenie udziału niskocząsteczkowych związków z karboksylowymi i karbonylowymi grupami funkcyjnymi. Papier starzeje się i ulega dość szybkiemu zniszczeniu, szczególnie papier współczesny.

Oporność papieru na starzenie, zwana również jego trwałością, jest niezmiernie ważną właściwością wszystkich wytworów papierniczych przeznaczonych do użytkowania w niekorzystnych warunkach (np. w podwyższonej temperaturze i na świetle słonecznym) lub do długiego

przechowywania. Właściwość ta objawia się przez obniżenie odporności mechanicznej wytworu papierniczego bądź przez jego żółknięcie, bądź też przez zmianę pewnych właściwości chemicznych (wzrost liczby miedziowej, obniżenie lepkości, obniżenie zawartości α -celulozy). Szybkiemu starzeniu sprzyja niska zawartość α -celulozy⁺, wysoka zawartość β -celulozy⁺⁺, niska lepkość, wysoka liczba miedziowa⁺⁺⁺, duża zawartość ligniny i żywicy, niskie pH, wysoka wilgotność i temperatura powietrza, obecność SO₂ w atmosferze, a także naświetlanie promieniami nadfioletowymi.

Najbardziej czułymi wskaźnikami służącymi do określania odporności papieru na starzenie są: spadek w czasie: liczby podwójnych zgięć, rozciągliwości, obciążenia zrywającego, oporu przedarcia i przepuklenia oraz wzrost zażółcenia (lub spadek białości). Ze względu na łatwość pomiaru i bardzo dużą czułość metodami najczęściej stosowanymi są spadek liczby podwójnych zgięć i wzrost zażółcenia papieru. Najbardziej trwałymi są papiery szmaciane (tj. z celulozy długowłóknistej), a najmniej trwałymi wytwory zawierające ścier drzewny.

Przedstawione powyżej rozważania dotyczą tzw. naturalnego starzenia papieru, tj. w normalnych warunkach przechowywania bez wpływu czynników potęgujących to zjawisko, takich jak wysoka temperatura, naświetlanie promieniowaniem nadfioletowym i krótkotrwale ekstremalne oddziaływanie zmiennych temperatur i wilgotności. Oddziaływanie powyższych czynników powodujące szybsze starzenie papieru nosi nazwę sztucznego starzenia. Ich efektem jest szybsza destrukcja papieru, dlatego też należy przy przechowywaniu papieru archiwalnego unikać tych czynników. Nie przedstawiono w tym rozdziale destrukcyjnego działania na papier czynników biologicznych, gdyż zagadnienia związane z destrukcyjnym oddziaływaniem mikroorganizmów nie są tematem niniejszego referatu. Podobnie jak w przypadku starzenia naturalnego, tak i przy sztucznym starzeniu papieru najbardziej trwałe są papiery szmaciane, a najmniej papiery z udziałem ścieru drzewnego.

3. Papier z włókien szmacianych (len, bawełna, konopie) pochodzenia roślinnego bądź pochodzących z surowców wtórnych

Papier z mas długowłóknistych, zwany popularnie szmacianym, produkowany był w zasadzie już od czasów Tsai-Luna. W Europie jego produkcja od XIII do początków XIX wieku była praktycznie taka sama. Została ona przedstawiona w części wprowadzającej referatu. Jako surowiec stosowano szmaty bawełniane, a od XIII wieku również lniane i konopne. Z czasem zaczęto używać nie tylko szmat, ale również samych włókien otrzymanych bezpośrednio z łodyg lnu i konopi oraz z włosków nasiennych bawełnicy. Z surowców tych otrzymano masy długowłókniste, z których po odpowiednim procesie technologicznym otrzymywano papier. Papier ten był do początku XIX wieku otrzymywany ręcznie, jest to tzw. papier czerpany. Był on zaklejany powierzchniowo klejami zwierzęcymi lub też klej ten dodawany był do masy papierniczej. Klej otrzymywano z gotowania odpadków zwierzęcych, takich jak

+ α -celuloza to celuloza o stopniu polimeryzacji $SP > 200$, jest ona nierozpuszczalna na gorąco w 17,5% NaOH.

++ β -celuloza to celuloza o stopniu polimeryzacji $30 < SP < 200$, wytrąca się po zakwaszeniu z 17,5% NaOH.

+++ Liczba miedziowa — ilość tlenu miedziowego stracona przez 100 g masy celulozowej.

skóra, nogi baranie czy cielece. Do kleju dodawano alunu, czasem także wiotriolu. W niektórych papierniach produkowano klej z odpadków rybich. Papier otrzymywany z mas długowłóknistych metodą ręcznego czerpania i zaklejany klejami zwierzęcymi tak powierzchniowo, jak i w masie, jest najbardziej odpornym papierem na starzenie. W 1799 roku Louis Robert konstruuje maszynę z płaskim sitem służącą do produkcji papieru. Dalsze udoskonalenia maszyny wprowadził Anglik Bryan Donkin, który w 1804 roku podjął się produkcji maszyn papierniczych na dużą skalę. W początkach lat trzydziestych XIX wieku pracowało już wiele takich maszyn. W 1805 roku również Anglik Joseph Branah wynalazł maszynę do produkcji papieru z sitem cylindrycznym. Dalsze wynalazki i patenty z lat 1829/1839 Johna Dickinsona (również Brytyjczyka) doprowadziły do rozwoju produkcji papieru na maszynach z sitem cylindrycznym, szczególnie w wprasowanych w papier barwnymi nitkami jedwabnymi. Tego rodzaju papier stosowano do produkcji papierów wartościowych. Tak więc obok papierów czerpanych ręcznie występowały już papiery maszynowe wykonane z mas długowłóknistych. W 1807 roku Niemiec Moritz Friedrich Illig zastosował do zaklejania papieru w masie zmydloną kalafonię. Klej ten znalazł bardzo szybko zastosowanie do papieru produkowanego maszynowo. Do jego użycia niezbędny był koagulant, którym był i jest siarczan glinu. Siarczan glinu i klej kalafoniowy przyspieszają starzenie papieru. W związku z tym papier wykonany z masy długowłóknistej w sposób maszynowy będzie bardziej podatny na starzenie od papieru czerpanego. Do 1750 roku produkowano wyłącznie papier czerpany ręcznie żeberkowany. Miał on ożebrowanie pochodzące od splotu sita. Od 1750 roku zaczęto produkować papier czerpany do pisania imitujący skórę cielecą, zwany papierem welinowym. Papier ten nie miał żeberkowania. Ze względu na fakt, że papiery czerpane ręcznie były (i są) drogie, z chwilą uruchomienia maszynowego sposobu produkcji papieru, zaczęto produkcję imitacji papieru czerpanego, powstały więc imitacje papieru welinowego noszące nazwę welinowego, tzw. papiery chińskie, japońskie, francuskie, holenderskie itp. Maszynowe imitacje papieru czerpanego mają większą skłonność do starzenia się niż autentyczne papiery czerpane zaklejane powierzchniowo klejem zwierzęcym.

4. Ścier drzewny biały * i papier z jego udziałem

Do chwili wynalezienia przez niemieckiego tkacza Friedricha Gottloba Kellera maszyny do ścierania drewna na miazgę w 1843 roku, jedyłą masą włóknistą służącą do produkcji papieru była masa długowłóknista zwana również szmacianą. Przemysłowa produkcja ścieru drzewnego białego na dużą skalę rozpoczęła się około 1850 roku. Ścier w kompozycji z masami celulozowymi, pochodzącymi z chemicznego przerobu drewna, służył i służy dzisiaj do produkcji tanich papierów, głównie drukowych, przeznaczonych do drukowania gazet, tanich książek, tanich druków ulotnych itp. Wydajność ścieru z drewna wynosi 94—97%. Do produkcji ścieru białego używane jest głównie drewno świerkowe i jodłowe. Ścier ma skład chemiczny prawie identyczny z surowcem wyjściowym. Przedstawia on niejednorodną mieszaninę pojedynczych włókien, ich fragmentów, niewielkich skupisk włókien oraz drzazg powstających podczas ścierania. Oczywiście ścier zawiera ligninę, która znajduje się

* Ścier drzewny zwany białym, w odróżnieniu od ścieru brązowego, w którym stosuje się do ścierania drewno parowane, otrzymuje się z drewna okorowanego.

w drewnie będącym surowcem do jego produkcji. Ścier będąc masą niejednorodną chemicznie i zawierającą celulozę, ligninę, żywice i inne substancje występujące w drewnie jest bardzo podatny na starzenie. To samo dotyczy papierów z jego udziałem. Papiery z udziałem ścieru stosowane były do celów innych niż druki masowe krótkotrwałego użytkowania (tj. gazety, tanie książki, opakowania itp.) rzadko, i to tylko w czasie wojen i kryzysów gospodarczych. Pierwszą oznaką starzenia się papieru z udziałem ścieru drzewnego jest jego żółknięcie. Dalsza destrukcja powoduje, że staje się on kruchy i łamliwy. Oczywiście szybkość starzenia zależy od udziału ścieru jako surowca włóknistego w papierze. Przy dużej obecności ścieru pierwsze objawy mogą nastąpić już w czasie krótszym niż rok. Jest to głównie żółknięcie, które potęgowane jest przez światło słoneczne i wahania temperatury (nawet naturalne wahania klimatyczne przyspieszają proces starzenia). Najbardziej podatnym papierem z udziałem ścieru na starzenie jest papier gazetowy, w którym naturalne starzenie wywołuje znaczne zmiany już po roku przechowywania. Już w 1935 roku na Międzynarodowym Kongresie Bibliotek Publicznych odnotowano bardzo złą jakość współczesnego papieru (w tym również papieru z zawartością ścieru drzewnego). Postawiono nawet tezę, że należy ten papier jak najszybciej konserwować, gdyż w przeciwnym razie produkty z niego wykonane będą rzadsze niż stare inkunabuły. Badania przeprowadzone w USA wykazały, że 90% stosowanego obecnie do drukowania książek papieru ma czas umożliwiający ich użytkowanie przy prawidłowym przechowywaniu mniejszy niż 50 lat. Oczywiście proces starzenia ścieru drzewnego przyspieszany jest przez klej kalafoniowy i jego koagulant. Wynika stąd, że wartościowe obiekty wykonane na papierze z udziałem ścieru drzewnego muszą być konserwowane w pierwszej kolejności.

5. Papier z mas celulozowych wyodrębnionych drogą chemiczną z drewna lub roślin jednorocznych

Masy celulozowe otrzymywane są w procesie chemicznego roztwarzania drewna iglastego lub liściastego i roślin jednorocznych — słomy i trzciny. Wymienione surowce były i są przerabiane najczęściej w Europie. W wyniku roztwarzania następuje zmiana nie tylko postaci fizycznej wyjściowego surowca, ale również zmiana jego składu chemicznego. Istota procesu chemicznego roztwarzania polega na rozpuszczeniu i usunięciu przeważającej części ligniny zawartej w surowcu wyjściowym, w wyniku czego otrzymuje się produkt o nowej strukturze i nowym składzie chemicznym, złożony z pojedynczych włókien, który nazywa się masą celulozową. Nazwa ta pochodzi stąd, że celuloza stanowi ilościowo największy składnik masy. Roztwarzanie surowców roślinnych można przeprowadzać za pomocą środków chemicznych zarówno w środowisku alkalicznym, jak i kwaśnym.

Z metod alkalicznych najbardziej rozpowszechniona jest metoda siarczanowa, zaś z metod kwaśnych metoda siarczynowa.

Produkcję mas celulozowych zainicjowały odkrycia Anglików Charlesa Watta i Hugh'a Burgessa oraz Francuza Mellier'a, którzy uzyskali w latach 1853—54 patenty na sposób wytwarzania materiału do wyrobu papieru przez gotowanie surowców roślinnych w alkaliach pod ciśnieniem. Stosowanie do źródła alkaliów, którym była soda kaustyczna (NaOH), proces nazwany został metodą sodową. W 1879 r. Gdańszczanin Dahl zaproponował zastąpienie w procesie regeneracji chemikaliów, o-

partym na zagęszczaniu i spalaniu ługu powarzelnego, węglanu sodowego — tańszym od niego i korzystniejszym dla efektów procesu — siarczanem sodowym. Dało to początek metodzie siarczanowej, która od pół wieku stanowi najbardziej rozpowszechniony sposób wytwarzania mas celulozowych. Stało się tak, ponieważ stosowana w tym procesie mieszanina wodorotlenku i siarczku sodu pozwala roztwarzać niemal wszystkie surowce roślinne na masy celulozowe charakteryzujące się wysoką wytrzymałością mechaniczną, a więc szczególnie przydatne do wyrobu papierów opakowaniowych i technicznych.

W 1857 roku Amerykanin Benjamin Chew Tilghman odkrył metodę roztwarzania wodorosiarczynów zawierających nadmiar wolnego dwutlenku siarki, tj. metodą siarczynową. Stanowiła ona do lat czterdziestych bieżącego stulecia dominujący sposób wytwarzania mas celulozowych. Później miał miejsce postępujący regres w stosowaniu kwaśnych procesów roztwarzania na rzecz metod alkalicznych. Wyrazem tego był spadek udziału mas siarczynowych w globalnej produkcji mas celulozowych — z 65⁰/₀ w 1937 r. do 42⁰/₀ w 1960 r. i 16⁰/₀ w 1975 r. — do 12⁰/₀ w 1983 r. i poniżej 10⁰/₀ w 1989 r. W konkurencji z metodą siarczanową udało się utrzymać, i to głównie dzięki cennej produkcji ubocznej, tylko niewielką liczbę starych celulozowni siarczynowych stosujących klasyczny dla tej metody wodorosiarczan wapnia.

Tak jak z produkcją masy celulozowej siarczynowej, która jest zanikająca, zanika i maleje udział papierów wykonanych z niej lub z jej udziałem.

Oprócz metody siarczanowej i siarczynowej stosowane były i są inne metody alkaliczne i kwaśne, jednak ich udział jest niewielki, a właściwości papieru wytworzonego z nich lub z ich udziałem będą zbliżone do papierów wytworzonych z masy siarczanowej lub siarczynowej. Powyższe stwierdzenie odnosi się również do odporności na starzenie.

Szerokie zastosowanie do produkcji papieru w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku masy siarczynowej (a później i innych mas otrzymywanych metodami kwaśnymi) spowodował znaczny spadek odporności papieru na starzenie. W tym wypadku odczyn wyciągu wodnego papieru jest kwaśny. Następuje bardzo szybko utlenienie i hydroliza kwasowa celulozy i papier staje się słaby i kruchy. Papier wykonany z masy celulozowej siarczynowej lub z jej udziałem należy zabezpieczać przez konserwację — pożądane są tutaj metody odkwaszające papier. Rozważania powyższe dotyczą papierów wykonanych z mas celulozowych tak niebielonych, jak i bielonych.

Papier wykonany z masy celulozowej siarczanowej lub z jej udziałem jest znacznie mniej podatny na starzenie. Badania prowadzone nad sztucznym starzeniem dowodzą, że nie ustępuje on w zasadzie papierom wykonanym z masy szmacianej.

6. Papier wykonany z nowoczesnych produktów papierniczych oraz z makułatury

W latach pięćdziesiątych obecnego wieku nastąpił w Europie gwałtowny rozwój metod wytwarzania mas celulozowych pośrednich w swoim składzie chemicznym pomiędzy masami celulozowymi a ścierem. Co prawda w USA rozpoczęto produkcję tych mas już w latach trzydziestych naszego wieku. Są to masy: wysokowydajne, półchemiczne, chemomechaniczne i chemotermomechaniczne. Zawierają one w swoim składzie oprócz celulozy ligninę i inne związki chemiczne. Były i są one sto-

sowane do tańszych wytworów papierniczych. W tym samym czasie rozpoczęto również produkcję nowych rodzajów ścierów, takich jak: termomechaniczny, ciśnieniowy i termiczny. Wszystkie wymienione produkty mają bardzo małą odporność na starzenie. Najszybciej starzeją się te otrzymywane metodami kwaśnymi. Stwierdzenie powyższe dotyczy również papierów wykonanych z tych produktów lub z ich odmian. Są one bardzo podatne na starzenie, tym bardziej że przeznaczone są do produkcji tanich wytworów, takich jak: gazety, opakowania i tanie książki. To samo dotyczy papierów wykonanych z mas makulaturowych lub z ich udziałem. Papiery wykonane z makulatury mają zawsze gorsze właściwości od papierów wziętych do przerobu na masę makulaturową. O starzeniu się papierów będzie decydował składnik, który jest najbardziej podatny na starzenie. Jest to ogólna zasada, że o właściwościach całego kompozytu (papieru) decyduje najslabsze ogniwo.

7. Dodatki do masy papierniczej i składniki mieszanek powlekających

Proces zaklejania papieru klejem kalafoniowym z koagulantem, którym jest najczęściej siarczan glinu, zaczęto stosować już w 1807 roku, wypełnianie papieru pigmentami białymi od 1830 roku, zaś barwienie papieru barwnikami anilinowymi od 1890 roku. Papiery powlekane rozpoczęto produkować w pierwszym dziesięcioleciu ubiegłego wieku.

Wpływ substancji zaklejających, wypełniających, barwiących i wchodzących w skład mieszanek powlekających na proces starzenia jest różny. Zależy on od charakteru chemicznego dodatków masowych i charakteru masy celulozowej służącej do produkcji papieru. Niemniej można sformułować pewne prawidłowości w przyspieszaniu starzenia papieru.

Sprawa pierwsza to wpływ środków zaklejających. Wiadomo, że zastosowanie klejów żywicznych i koagulanta, którym jest najczęściej siarczan glinu, powoduje, że wyciąg wodny papieru ma odczyn kwaśny. Ten kwaśny odczyn przyspiesza proces starzenia wszystkich papierów, najbardziej jednak papierów z celulozy siarczynowej lub z jej udziałem (i z innych metod kwaśnych) i z udziałem ścieru drzewnego. Następuje wtedy kwasowa hydroliza celulozy. W związku z tym do papierów przeznaczonych do długiego przechowywania lub papierów przeznaczonych do produkcji dokumentów powinno się stosować środki zaklejające o odczynie zasadowym. Ze względu jednak na cenę i stosowaną technologię papiery masowe i średniej klasy są zaklejane w środowisku kwaśnym, a w związku z tym papiery te narażone są na dość szybkie starzenie.

Wpływ wypełniaczy zależy od ich charakteru chemicznego. Kreda spowalnia starzenie nawet papieru wykonanego z masy siarczynowej, neutralizując kwaśny charakter papieru. W przypadku innych mas celulozowych neutralizuje powstające kwaśne produkty utleniania celulozy. Kaolin i dwutlenek tytanu nie przyspieszają starzenia papierów, do których zostały zastosowane.

Sprawa papierów powlekanych i ich odporności na starzenie ma dwa aspekty — po pierwsze starzenie się papieru podłożowego, a po drugie — samej powłoki. W pierwszym przypadku papier podłożowy ulega starzeniu takiemu jak opisane powyżej papiery z tą różnicą, że ze względu na brak dostępu powietrza procesy te są wolniejsze. Mogą one spowodować jednak destrukcję podłoża (kruchosć, łamanie się itp.) lub brak związania powłoki z podłożem. Sprawa samych składników mie-

szanki powlekającej jest złożona i zależy od składu pigmentów i środków wiążących. W przypadku kwaśnego lub zasadowego charakteru powłoki, powłoka może się starzeć, co się objawia przez jej ścieranie się, co jest najczęściej spowodowane destrukcją środka wiążącego. Może być również i taka sytuacja, że powłoka będzie niekorzystnie oddziaływać na podłoże powodując jego starzenie. Stosowane do mieszanek powlekających pigmenty mogą z czasem żółknąć lub szarzeć. Te ostatnie efekty zależne są głównie od czystości pigmentów wchodzących w skład mieszanki powlekającej, środków dyspergujących, stabilizujących i konserwujących.

Środki bielące służące do bielenia mas celulozowych po ich wykonaniu mogą przyspieszać starzenie papieru ze względu na ich utleniający charakter, szczególnie gdy pozostają w masie celulozowej nawet w ilościach śladowych.

8. Podsumowanie

Przedstawiono okresy produkcji papieru z najczęściej stosowanych w tym celu surowców włóknistych i dodatków masowych. Podano odporność na naturalne starzenie papierów wykonanych z poszczególnych surowców. Dane te pozwolą na wyciąganie wniosków dotyczących tego, co należy konserwować w pierwszej kolejności, o ile dane wytwory papierowe chcemy zachować „dla potomnych”. Przedstawione rozważania dotyczą tzw. naturalnego starzenia papieru, czyli papieru przechowywanego w optymalnych warunkach. Proces starzenia może być przyspieszany przez różne czynniki zewnętrzne, takie jak podwyższona temperatura, zmienna wilgotność, naświetlanie promieniowaniem zawierającym nadfiolet, gazy szkodliwe, np. SO₂ itp. Podatność papieru na starzenie wspomaganą powyższymi czynnikami będzie taka sama, różnica będzie polegała tylko na jej szybkości. Starzenie bywa przyspieszane również przez oddziaływanie mikroorganizmów. Kończąc należy podkreślić fakt, że postęp w dziedzinie produkcji papieru objawiający się nowymi technologiami, obniżający jego koszt i zwiększający jego ilość, z punktu widzenia konserwatora daje materiał gorszy — bardziej podatny na starzenie niż papier produkowany ręcznie z mas szmacianych i zaklejanych powierzchniowo klejem zwierzęcym.

9. Bibliografia

1. Flate D. M.: Swoistwa bumagi, Moskwa, Lesnaja promyslennoŝt, 1986.
2. Jakucewicz S.: Konserwacja i przechowywanie zbiorów filatelistycznych, Warszawa, MAW, 1988.
3. Jakucewicz S.: Konserwacja i przechowywanie banknotów, Biuletyn Numizmatyczny, nr 4—6: 1989 s. 3, nr 7—12: 1989 s. 3.
4. Surewicz W.: Podstawy technologii mas włóknistych, Warszawa, WNT, 1971.
5. Surewicz W.: Zarys rozwoju wytwórstwa włóknistych mas papierniczych z drewna, Przegląd Papierniczy, nr 4: 1990 s. 136.
6. Szwarcsztajn E.: Technologia papieru. Cz. I, Warszawa, WPLiS, 1968.
7. Praca zbiorowa: Zellstoff und Papier, Leipzig, Fachbuchverlag 1979.

Dr inż. Stefan Jakucewicz, Politechnika Warszawska