

С.В.Успенская, И.В.Захарова

НЕВОДНЫЕ МЕТОДЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛОТНОСТИ ДОКУМЕНТОВ НА БУМАЖНОЙ ОСНОВЕ

Многочисленными исследованиями как отечественных, так и зарубежных авторов доказано отрицательное влияние повышенной кислотности бумаги на ее сохранность. С увеличением кислотности автокатализируются протекающие в целлюлозе гидролитические процессы, и старение бумаги резко ускоряется.

В современных видах бумаги ее кислотность вызвана наличием кислых продуктов, оставшихся после варки и отбеливания целлюлозы, кислотными свойствами самой целлюлозы. При канифольном способе проклейки основным источником кислотности является сернокислый алюминий (глинозем).

Большое влияние на кислотность документов оказывают условия хранения и, особенно, состав воздуха книгохранилищ.

Как известно, в атмосфере промышленных городов содержится значительное количество газообразных примесей кислотного характера, сернистый и углекислый газы, окислы азота и др. Адсорбция этих веществ бумагой приводит к росту ее кислотности. Особенно активно процесс протекает по краям листа и со стороны корешка книги. Сернистый газ, поглощенный бумагой, окисляется кислородом воздуха до серного ангидрида и в присутствии атмосферной влаги переходит в серную кислоту. Примеси тяжелых металлов, содержащихся в воздухе, выполняют в данном процессе роль катализаторов.

Кислотность бумаги документа зависит и от состава применяемых красок, чернил. Некоторые виды типографских красок, и, особенно, железогалловые чернила, изготовленные с избытком железного купороса, значительно снижают рН бумаги. Реставраторам хорошо известны случаи повреждения пергаментных и бумажных рукописей чернилами, вплоть до выпадения отдельных букв и строк и полного разрушения материала в текстовой части.

На кислотность старинной тряпичной бумаги

ощутимо влияет способ подготовки сырья и условий проклейки. До XVIII в. сырье для изготовления бумаги длительное время выдерживали в гашеной извести, таким образом нейтрализовалась кислотность и накапливалась щелочь. Бумага ручной вычерпки XVIII в. имеет низкие значения рН (это достигнуто за счет введения квасцов при поверхностной проклейке). Повышение содержания кислоты в бумаге ускоряет процесс гидролитического расщепления молекул целлюлозы, что приводит к уменьшению степени полимеризации, увеличению содержания карбонильных групп, и, в результате, к ухудшению прочностных показателей и белизны.

Следовательно, необходимо осуществлять нейтрализацию бумаги, то есть устранять кислотность, которая снижает долговечность документа.

Начиная с 30-х годов XX в., после работ Барроу, нейтрализация кислотности прочно вошла в арсенал методов, применяемых для стабилизации рукописей и книг. Было предложено много реактивов и методов, но только некоторые из них выдержали проверку временем и получили признание реставраторов.

Ныне существуют водные и неводные методы нейтрализации (или забуферивания). Наиболее распространены первые, что объясняется их простотой, доступностью, дешевизной. В реставрационных центрах, как правило, применяются такие составы: буфер Барроу, водная меловая суспензия, боратный буфер.

Уменьшение кислотности бумаги дает простая промывка водой. Однако существующие водные методы нейтрализации кислотности не в состоянии полностью удовлетворить требования реставрации.

Неводные методы нейтрализации применяются значительно реже. Причиной этого являются более высокие требования к оборудованию рабочего места и квалификации исполнителя, отсутствие необходимых реактивов, а также огнеопасность и токсичность компонентов используемого для обработки состава.

© Успенська Світлана Василівна, Київ, 1994

© Захарова Ірина Віталіївна, Київ, 1994

Применение неводных методов нейтрализации кислотности необходимо и оправдано: при обработке документов с текучими текстами и книг без расшивки блока, когда важно сохранить ее эстетический вид и не нарушать ее историчности; при массовой обработке книг и документов.

Наиболее разработан, в отношении аппаратуры и препаратов, метод Смита. Он основан на использовании растворов метоксида магния в смеси метанола и фторированного углерода (фреона). Способы применения этого состава разнообразны: разбрызгивание из аэрозольного баллончика, полистная обработка в ванне и камерная система для обработки книг. Недостаток метода — осаждение продуктов разложения метоксида на поверхность листа из-за его неустойчивости к воздействию влаги.

Большое количество соединений было предложено для обработки книг из газовой фазы, что упрощает задачу массовой нейтрализации. Лангвелл, скажем, использовал для этих целей вначале аммиак (но без особого успеха), а затем органические амины. Метод не получил распространения из-за пожелтения обработанных бумаг, неприятного запаха и их возможного канцерогенного действия.

В США для массовой нейтрализации кислотности бумаги книг предложен метод, основанный на применении диэтилцинка. Но он связан с высокой взрыво- и пожароопасностью. Поскольку все методы массовой стабилизации имеют недостатки, работы над их устранением продолжаются.

При оценке эффективности и применимости методов неводной нейтрализации мы руководствовались такими критериями:

1) метод должен обеспечивать не только полную нейтрализацию и связывание кислых продуктов, но и создавать щелочной резерв до 3% в расчете на CaCO_3 ;

2) рН бумаги после обработки не должен превышать 8 - 8,5. При более высоких значениях возникает опасность щелочного гидролиза целлюлозы, что приведет к ухудшению прочностных свойств бумаги;

3) обработка не должна снижать долговечность материальной основы документа;

4) применяемые реактивы не должны влиять на средства письма — чернила и краски;

5) компоненты раствора не должны быть токсичными и взрывоопасными;

6) экономическая целесообразность обработки.

В БАН в качестве композиции для неводной

нейтрализации кислотности используется углекислый трет-бутилат кальция в растворе гексана, синтез которого проводится на кафедре органической химии СПбГУ. Состав был разработан группой сотрудников ЛКРД АН и СПбГУ и защищен авторским свидетельством. По сравнению с методом Смита (основан на применении растворов метоксида магния в метаноле), он менее токсичен, что немаловажно.

Предложенная нами композиция обеспечивает эффективную нейтрализацию кислотности ($6 < \text{pH} < 8,5$), создает потенциальный запас щелочности, повышает долговечность бумаги, не оказывая вредного влияния на тексты рукописных и печатных документов.

В нашей библиотеке этот метод неводной нейтрализации документов особое значение приобрел после пожара 1988 г. Большой массив поврежденных изданий и длительность реставрационных процессов обусловил внедрение программы фазовой консервации как практический способ сохранения библиотечных фондов и повышения их долговечности. Одно из направлений программы — выявление документов с повышенной активной кислотностью и ее устранение методом неводной нейтрализации, то есть путем обработки бумаги неводными нейтрализующими растворами.

Обработка книг гексановым раствором трет-бутилата кальция может производиться распылением и окунанием в помещениях, оборудованных приточно-вытяжной вентиляцией.

Мы используем метод окунания как наиболее экономичный. Кислотность бумаги (до и после обработки) контролируется неразрушающим капельным методом. Для корректного определения рН водной вытяжки бумаги книг, подвергшихся термодеструкции, делаются пробы в нескольких участках, различающихся степенью карбонизации. Среднее значение рН водной вытяжки отобранных книг до нейтрализации 4,95, после — 6,90 (щелочной резерв 1 - 2% в перерасчете на CaCO_3). К настоящему времени обработана 31 книга (9341 лист) из фонда Бэра.

К сожалению, еще рано говорить о массовости неводной нейтрализации, даже относительно книг из фонда Бэра. В нейтрализации нуждаются и книги из других библиотек. Так, при исследовании библиотеки Петра I фонда редкой и рукописной книги (240 ед.хр.) было выявлено 50 ед.хр. с повышенной кислотностью. Для решения проблемы массовой обработки необходим поиск новых композиций для нейтрализации с применением камерной технологии.