

С. А. Добрусина

СТАБИЛИЗАЦИЯ БУМАГИ ДОКУМЕНТОВ

Учебное пособие

С. А. Добрусина

Стабилизация бумаги документов

Учебное пособие

Москва
2014

УДК 0.7/9
ББК 78.36
Д55

Издание подготовлено и издано при финансовой поддержке
Министерства культуры Российской Федерации

Автор — С. А. Добрусина, директор Федерального центра консервации библиотечных фондов Российской национальной библиотеки, д-р техн. наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации

Редактор — Э. Г. Вершинина, ведущий библиотекарь Федерального центра консервации библиотечных фондов Российской национальной библиотеки

Д55 Добрусина С. А. Стабилизация бумаги документов: учеб. пособие. — М. : Межрегиональный центр библиотечного сотрудничества, 2014. — 176 с.

Стабилизация — одна из составляющих консервации документов, которая в последнее десятилетие стала чрезвычайно актуальной. Понятие стабилизация документа в основном связано с обработкой, замедляющей старение и предотвращающей повреждение документа.

В данной работе сделана попытка показать в целом, что представляет собой стабилизация документов на бумаге. С одной стороны стабилизация рассматривается как процесс, охватывающий существующие на современном уровне развития консервации направления, способы, методы и приемы обработки оригинальных документов, хранящихся в библиотеках, архивах, музеях, с другой — как комплекс мероприятий, направленных на повышение стабильности материалов документа и долговечности самого документа в хранилищах библиотек.

Отдельные главы посвящены долговечной бумаге, являющейся важнейшим фактором стабильности документов, а также материалам, используемым в библиотеке для отделки хранилищ, при организации экспозиций и в консервации. Показано, как материалы, окружающие библиотечные фонды в хранилище, могут влиять на их стабильность и сохранность, какие материалы необходимо применять в процессах хранения, консервации и экспонирования документов на бумаге.

Учебное пособие предназначено для студентов университетов культуры и специализированных художественных реставрационных училищ, специалистов, чья деятельность связана с проблемами консервации документных фондов библиотек, музеев и архивов, а также для специалистов, занимающихся вопросами обеспечения сохранности библиотечных фондов.

УДК 0.7/9
ББК 78.36

ISBN 978-5-91515-058-1

© С. А. Добрусина

© Межрегиональный центр библиотечного сотрудничества, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Необходимость стабилизации документов.....	6
1.1. Документы на бумаге. Общие сведения	6
1.2. Изменения в композиции бумаги.....	10
1.3. Деструкция бумаги в процессе естественного старения	16
1.3.1.Изменение свойств бумаги в процессе старения.....	21
1.3.2. Влияние материалов записи информации на стабильность бумаги документов	25
1.3.3. Влияние ионов металлов с переменной валентностью на стабильность бумаги	41
2. Способы стабилизации бумаги.....	52
2.1. Нейтрализация кислотности и создание щелочного резерва	54
2.1.1. Методы обработки в водных и неводных растворах	55
2.1.2. Технологии массовой нейтрализации кислотности бумаги.....	65
2.1.3. Нейтрализация с одновременным упрочнением.....	94
2.2. Фазовое хранение. Инкапсулирование. Монтирование..	102
3. Как уменьшить необходимость стабилизации документов	112
3.1. Материалы в хранилище	113
3.2. Материалы в экспозиции.....	130
3.3. Материалы в консервации документов.....	134
3.3.1. Материалы для хранения документов	135
3.3.2. Материалы в реставрации документов.....	137
3.4. Долговечная бумага	154
Литература.....	161

ВВЕДЕНИЕ

История развития человечества — хроника событий, открытия и изобретения, опыт, накопленный людьми в течение столетий — все отражено в рукописях, печатных изданиях, архивных документах. Прогресс науки и культуры непосредственно зависит от сохранности этих материалов.

Бумага, как любой материал органического происхождения, со временем подвергается повреждению, утрачивает свои первоначальные свойства, т. е. стареет. Естественное старение в сочетании с негативным действием различных факторов внешней среды могут привести к полному разрушению бумаги.

Среди многочисленных факторов внешней среды особенно выделяют температуру и относительную влажность воздуха, световое излучение, микроорганизмы. При нарушении условий хранения химические и биохимические процессы значительно опережают процесс естественного старения бумаги, нанося ей существенные, часто непоправимые повреждения.

Стабилизация бумаги — обработка, замедляющая старение и предотвращающая повреждение материалов документа, является составной частью комплекса мероприятий по обеспечению сохранности библиотечных фондов путем консервации документа, но может быть одной из операций реставрационного процесса или выполняться самостоятельно.

Стабилизацию выполняют по отношению к физико-химическим, биологическим и механическим повреждающим факторам, осуществляют индивидуальными или массовыми методами.

До начала XX в. проблема стабилизации документов не стояла так остро. В хранилищах библиотек, архивов и музеев находятся уникальные рукописи на пергамене и бумаге, инкунабулы, первопечатные книги, более поздние издания, выходящие уже достаточно большими тиражами, вполне в удовлетворительном состоянии. Среди наблюдаемых повреждений преобладают механические, вызванные частым использованием, неправильным размещением книг; физико-химические, связанные с нарушением условий хранения, возникновением аварийных ситуаций. Ряд повреждений обусловлен отрицательным воздействием чернил и

красок на бумагу или пергамен. Вместе с тем на сохранность документов влияло и естественное старение материала основы и материалов записи информации, часто выражающееся в пожелтении, выцветании, угасании чернил.

Исследователи и хранители фондов отмечают ухудшение состояния документов на бумаге, в основном печатных, датированных второй половиной XIX в. и веком следующим, когда резко возрос спрос на печатную продукцию, что привело к изменению и удешевлению сырьевой базы.

В значительной степени это массовые издания, дешевые благодаря новому сырью — древесине, используемой взамен сырья хлопкового или льняного, применению производительных печатных машин, снижению требований к оформлению. Речь идет в первую очередь о газетах, листовках и другой печатной продукции, выход которой актуален для определенного и достаточно короткого временного периода. Но древесное сырье стали применять для производства бумаги и других изданий.

Очень скоро возникает проблема их сохранения. Бумага быстро желтеет и утрачивает прочность. Резко снижается её значение рН. Наряду с документами рассматриваемого периода из-за «соседства» с документами, выполненными на недолговечной бумаге, страдают и более ранние документы. Наблюдениями и исследованиями установлен факт ухудшения свойств долговечной бумаги при контакте с недолговечной.

Снижению качества бумаги в процессе совершенствования технологии ее производства способствует и развитие других отраслей промышленности: автомобилестроения, самолетостроения, энергетики, химического производства искусственных и синтетических материалов и т. д. Выброс промышленных и бытовых отходов приводит к загрязнению воздуха и воды, что отрицательно сказывается на состоянии бумаги и документов на бумаге в целом.

В 60-х гг. прошлого столетия и в нашей стране, и за рубежом начинается усиленное изучение процессов, происходящих при старении бумаги, выявление факторов риска и поиск способов, замедляющих их воздействие. Разработаны методики стабилизации, применяемые в реставрационных подразделениях библиотек, музеев и архивов, композиция долговечной бумаги.

С целью стабилизации нейтрализуют кислотность бумаги, выполняют дезинфекционную и дезинсекционную обработки, мониторинг документа, фазовую консервацию, инкапсулирование. Самостоятельно разрабатывается направление стабилизации документов на бумаге, коже и пергамене путем связывания катализаторов окислительной деструкции этих материалов.

Наиболее активно разрабатываемая в мировом масштабе проблема — нейтрализация кислотности бумаги. Кислотность, являющаяся одной из главных причин разрушения бумаги, как показали исследования, возрастает в процессе старения бумаги, повреждения ее плесневыми грибами, воздействия загрязненного воздуха, содержащего «кислые» газообразные примеси, а также зависит от волокнистой композиции бумаги, наполняющих и проклеивающих веществ, вида и долговечности печатной краски, чернил, красителей и т. п.

В Российской национальной библиотеке исследования в области стабилизации ведутся на протяжении многих лет. Разработаны, проверены и внедрены в практику различные методы.

В работе наиболее подробно рассматриваются причины и виды повреждения документов, вызвавшего к жизни появление и развитие различных методов стабилизации — нейтрализации кислотности, инактивации ионов металлов-катализаторов окислительной деструкции бумаги, фазовой консервации, применения долговечных материалов в консервации и хранении.

1. НЕОБХОДИМОСТЬ СТАБИЛИЗАЦИИ ДОКУМЕНТОВ

1.1. Документы на бумаге. Общие сведения

Бумага впервые появилась в Китае во II в. н. э. На протяжении первого тысячелетия она получила распространение на Востоке, в начале второго — пришла в Европу и далее распространилась по всему миру. Документы, изготовленные до XV в., представляют собой рукописи за исключением очень редких, выполненных методом ксилографии и, совсем в небольшом количестве, набран-

ных подвижными шрифтами. Родина и ксилографии, и первых шрифтов, и бумаги — Восток. Рукописные тексты, как правило, написаны тушью или железо-галловыми чернилами. Последние в значительной степени склонны к угасанию, при котором повреждается не только текст, но и основа, на которую они нанесены.

В середине II тысячелетия в Германии изобретено книгопечатание. Таким образом, во второй половине II тысячелетия уже существуют документы рукописные и печатные. Многие из них представляют собой высокохудожественные произведения искусства. Вместе с тем бумагоделательное производство и техника книгопечатания вплоть до XIX в. развивались достаточно медленными темпами.

Сырьем для изготовления бумаги на Востоке служили волокна конопли, бамбука, шелковичного дерева. В конце I тысячелетия в арабских странах начали изготавливать бумагу из льняного тряпья, которое стало основным сырьем и в европейских странах. В меньшей степени использовали тряпье хлопчатобумажное. Основные изменения в виде используемого сырья относятся к XIX в.

В производстве бумаги можно применять только те волокна, которые способны набухать в воде, расщепляться по длине (фибриллироваться), а затем в процессе обезвоживания связываться механически за счет сил Ван дер Вальса и образования химических связей.

Этапы производства бумаги, изменяясь и совершенствуясь на протяжении всего времени с начала изобретения бумаги, остались в целом одни и те же. Это подготовка волокнистого сырья — его очистка, вымачивание или варка, размол; отлив бумажного полотна из разбавленной волокнистой суспензии, прессование, сушка. В разное время на разных стадиях вводили отбеливание, наполнение, проклейку, окрашивание.

Одной из основных операций в производстве бумаги является размол, в процессе которого волокна расчесываются, расщепляются вдоль на тонкие волоконца-фибриллы, а также рубятся поперек. Именно процесс размола определяет развитие связей в бумаге, оказывает огромное влияние на ее прочность. Результат размола определяют с помощью специальных аппаратов и вы-

ражают степенью помола в градусах Шоппер-Риглера, °ШР (ISO 5267-1:1999). Процесс размола существовал практически с самого начала изготовления бумаги. Сначала волокно толкли в каменной ступе, позднее в толчее, затем — долгое время — в роллах и далее до настоящего времени в специальных мельницах, на современном размалывающем оборудовании. Но в научно-исследовательских лабораториях, в производстве бумаги на специализированном оборудовании (например, при изготовлении бумаги на реставрационно-отливных установках в реставрационных мастерских) до настоящего времени используют небольшие роллы.

С целью удешевления производства и придания бумаге специальных свойств, например, белизны, непрозрачности, гладкости, мягкости и т. п. в бумажную массу вводят наполняющие вещества (наполнители). Применение наполнителей известно с древнейших времен, когда в странах Востока вводили в бумагу мел или сухой крахмал. Широкое распространение этот технологический прием получил в XIX—XX вв. и не утратил своей актуальности в настоящее время. Для этой цели используют каолин, мел, тальк, гипс, бланфикс, диоксид титана.

В основном для придания бумаге гидрофобности используют проклеивающие и связующие вещества, которые наносят на поверхность листа или добавляют в бумажную массу. На Востоке в качестве проклеивающих веществ применяли камеди, позднее — крахмал. В Европе на протяжении веков с этой же целью использовали главным образом желатиновую проклейку, с XIX в. — канифольную.

До начала XIX в. существовало только ручное изготовление бумаги, выполняемое черпанием бумажной массы из волокнистой суспензии с помощью рамки с сетчатым дном, прессованием полученного листа между досками или в прессе, сушкой на нагретой поверхности или на воздухе. Особенности изготовления, характерные для разных стран, городов и даже отдельных мастерских, усовершенствование процесса на протяжении веков в целом лишь незначительно способствовали повышению количества выпускаемой бумаги. Резко увеличить производительность удалось только с изобретением бумагоделательных машин.

Первую машину изобрел в 1799 г. во Франции Луи Роббер. Но промышленную установку создали англичане Генри Фудринье и заводчик Бриан Донкин, купивший совместно с французом Дидо патент у Луи Роббера. Начиная с 1804—1805 гг., число бумагоделательных машин быстро возрастает: они появляются во Франции, Германии, России. Конструкция усложняется — добавляются обогреваемые открытые сушильные цилиндры, совершенствуется система удаления воды в сеточной части машины. В 1830-е гг. появляется устройство для получения водяного знака, изобретен способ придания бумаге промышленного производства вида бумаги ручного отлива — верже. Затем конструируются каландры для отделки поверхности бумаги и, таким образом, складывается основная конструкция бумагоделательной машины. Дальнейшие существенные изменения происходят уже во второй половине XX в.

В бумагоделательной машине подготовленная бумажная масса поступает на постоянно движущуюся сетку сеточного стола, где происходит начальное обезвоживание массы и формирование мокрого листа. Затем на других частях машины продолжается дальнейшее обезвоживание — прессование и сушка, на заключительном этапе — отделка поверхности бумаги. В процессе производства бумаги волокна имеют тенденцию располагаться в направлении движения сетки, т. е. в машинном — продольном направлении. Следовательно, бумага промышленного производства обладает анизотропностью — различными физическими и механическими свойствами в разных направлениях. Например, она прочнее в продольном направлении, чем в поперечном. При ручном изготовлении волокна располагаются хаотично, поэтому бумага ручного отлива обладает изотропностью, т. е. равномерностью свойств во всех направлениях. Бумага машинного изготовления, как правило, равномернее по толщине и имеет, соответственно, более равномерный просвет, который характеризует степень однородности ее структуры.

Таким образом, большинство документов на бумажной основе, выполненных до XIX в., написаны и напечатаны на бумаге ручного отлива, в композиции которой льняные, хлопковые, пеньковые волокна.

Уже в XVII—XVIII вв. развитие искусства и науки способствует возрастанию потребности населения большинства стран в книге и бумаге для письма, для создания произведений графики. Благодаря книгопечатанию увеличиваются тиражи изданий. Соответственно, возникает необходимость в расширении сырьевой базы и улучшении качества обработки сырья. Одновременно появляется спрос на массовую печатную продукцию. Все это явилось предпосылкой для серьезных технических и технологических реформ в области бумажного производства и полиграфии, которые были реализованы в XIX в.

1.2. Изменения в композиции бумаги

Два усовершенствования в технологии производства бумаги оказали существенное влияние на долговечность документов.

В 1774 г. получен хлор, и постепенно известная естественная *луговая* отбелка тканей и бумаги на солнечном свете уступает место химическому отбеливанию газообразным хлором и его производными. Это позволило, с одной стороны, расширить сырьевую базу, поскольку наряду с белым тряпьем стало возможным использовать цветное, с другой — явилось причиной снижения прочности волокон. Кроме того, образование кислых продуктов реакции в результате химического отбеливания привело к ухудшению качества бумаги.

В начале XIX в. широкое распространение получает канифольная проклейка бумаги с использованием алюмокалиевых квасцов. Наличие квасцов в бумаге инициирует образование в процессе ее старения серной кислоты — сильной минеральной кислоты. Такого рода «кислая» проклейка резко снижает стабильность бумаги.

Сырье для получения бумаги в XIX—XX вв.

В производстве бумаги хлопчатобумажное, льняное, пеньковое тряпье используют преимущественно до середины XIX в., а с конца XIX в. и в XX в. — с постепенным ограничением. Повсеместно ведутся поиски нового сырья. В качестве одного из заменителей активно использовали солому, обрабатывая ее в основном, как тряпье, варкой в щелочном растворе и отбеливанием гипохлоритом.

том кальция (хлорной известью). Но настоящую революцию в бумагоделательное производство приносит изобретенное во второй половине XIX в. изготовление бумаги из древесины.

Основным сырьем становится древесина хвойных и лиственных пород деревьев. В очень небольшом количестве используют также стебли и лубяные волокна однолетних растений, отходы хлопкового производства.

Целлюлозные цепи образуют жесткие кристаллитные пучки, которые, в свою очередь, собираются в более крупные микрофибриллы и затем в макрофибриллы, находящиеся в клеточной стенке растительных волокон. Таким образом, клеточная стенка растительного целлюлозного волокна имеет фибриллярную структуру, что определяет его бумагообразующие свойства, возможность образования межволоконных и внутриволоконных связей.

Целлюлозные волокна кроме кристаллитных областей (области упорядоченной структуры) имеют аморфные области (неупорядоченные). Последние гораздо более доступны для химических реагентов и реакционноспособны, чем кристаллитные. При этом доля аморфных областей в древесной целлюлозе выше, чем в хлопковой [1, с.19].

Природный полимер целлюлоза состоит из цепных молекул различной длины: α -целлюлоза — так условно называют высокомолекулярную часть технической целлюлозы, не растворяющуюся в 17,5 %-ном растворе гидроксида натрия (NaOH) и имеющую степень полимеризации более 200; β -целлюлоза, включающая в себя наиболее длинные гемицеллюлозные цепи и продукты деструкции высокомолекулярной части целлюлозы и имеющая степень полимеризации 50—200; γ -целлюлоза — самая низкомолекулярная фракция со степенью полимеризации менее 50 [2, с. 28].

Наряду с целлюлозой в растительном волокне содержатся в количестве, зависящем от природы волокна, так называемые основные спутники целлюлозы: гемицеллюлозы и лигнин.

Гемицеллюлозы, группа полисахаридов, содержащиеся наряду с целлюлозой и лигнином в клеточной стенке растений. Гемицеллюлозы, имеющие относительно невысокую степень полимеризации (50—200) и менее упорядоченную по сравнению с целлю-

лозой надмолекулярную структуру, располагаются в основном в аморфных областях целлюлозных волокон, хорошо набухают в воде, улучшая бумагообразующие свойства целлюлозного волокна. Гемицеллюлозы пластифицируют волокна, облегчают их фибриллирование, способствуют образованию дополнительных связей между волокнами в бумаге.

В отличие от целлюлозы гемицеллюлозы растворяются в щелочных растворах. В производствах, основанных на химической переработке целлюлозы, гемицеллюлозой обычно называют часть технической целлюлозы, растворяющейся в 17,5 %-ном растворе гидроксида натрия. Содержание гемицеллюлозы в древесине и других растительных материалах (соломе, шелухе семян, отрубях, кукурузных початках и т.п.) зависит от вида растения, может быть различным для разных его частей и составлять 13–43 %. В древесине хвойных пород преобладают гемицеллюлозы, состоящие из гексоз (гексозаны, чаще глюко- и галактоглюкоманнаны), в лиственных — из пентоз (пентозаны, преимущественно ксилан) [3].

Лигнин — сложный природный полимер, высокомолекулярное соединение ароматической природы, состоящее из фенилпропановых структурных единиц и содержащееся в клетках почти всех наземных растений. Отложение лигнина в клеточных оболочках вызывает одревеснение клеток и увеличивает их прочность. Древесина лиственных пород содержит 20–30 % лигнина, хвойных — до 50 %; у низших растений (водоросли, грибы) и мхов лигнин не обнаружен [4]. Термин *лигнин* происходит от латинского *lignum* — дерево и обозначает не единственное конкретное вещество, а группу веществ, обладающих общностью состава, строения и химических свойств.

В отличие от целлюлозы макромолекула лигнина образована не однородными структурными элементами, а различными производными фенилпропана, в структуре которого имеются метоксильные ($-\text{OCH}_3$), гидроксильные ($-\text{OH}$) и карбонильные ($>\text{CO}$) группы. Лигнин является конечным продуктом метаболизма растений и относится к инкрустирующим веществам оболочки растительной клетки, так называемой неклетчатке [5, с. 349]. По сравнению с клетчаткой лигнин значительно богаче углеродом и беднее — кис-

лородом, менее стабилен химически, вследствие чего легче разрушается под действием различных химических реагентов, особенно окислителей. В целлюлозных волокнах древесины лигнин связан с гемицеллюлозами, отрицательно влияет на бумагообразующие свойства, снижает прочность, белизну и долговечность бумаги.

Растительные ткани также содержат минеральные вещества, определяющие зольность бумаги, в небольших количествах смолы и жиры.

В составе хлопковых, льняных, пеньковых волокон содержится почти чистая целлюлоза, в то время как спутники составляют значительную часть волокон древесных. Из древесины изготавливают полуфабрикаты, основными среди которых вплоть до настоящего времени являются древесная масса и техническая целлюлоза. В процессе получения полуфабриката свойства растительных волокон и их состав в значительной степени изменяются.

Древесную массу и первое оборудование для ее получения изобрел в 1844 г. саксонский ткач Готтлиб Келлер. Позднее конструкция оборудования изменена, и началось повсеместное широкое промышленное применение этого полуфабриката. Изготовление древесной массы осуществляется механическим измельчением бревен в потоке воды с использованием дефибрера или измельчением щепы между двумя дисками рафинера. Промышленный выход очень высок, что определяет низкую стоимость древесной массы, которую, начиная с конца XIX в., используют в производстве массовых видов бумаги, не предназначенных для длительного хранения. Технология производства сохраняет в древесной массе все нецеллюлозные составляющие, включая лигнин, поэтому волокна сравнительно гидрофобные и жесткие с низкой способностью к образованию межволоконных связей в бумажном листе.

Бумага, содержащая лигнин, очень быстро желтеет и утрачивает прочность в процессе хранения. Поэтому газетная бумага, состоящая в значительной степени из древесной массы (75 % древесной массы и 25 % сульфитной целлюлозы), является самой недолговечной [6].

Техническую целлюлозу получают путем варки древесной щепы при различных режимах: варьируют значения температуры

и давления, химические реагенты. Цель этого процесса — более полное выделение целлюлозного волокна из древесины в неповрежденном виде, основанное на том, что лигнин, в связи с наличием в его структуре реакционно-активных функциональных групп, легче, чем целлюлоза и гемицеллюлозы, поддается действию химических реагентов.

Однако распределение лигнина в древесной ткани способствует защите целлюлозы от действия химических реагентов до момента удаления его основной массы. После этого целлюлоза становится более доступной действию реагентов. По мере уменьшения содержания лигнина в древесине в процессе варки скорость его удаления замедляется, а скорость разрушения целлюлозы увеличивается и может достичь скорости удаления лигнина. Момент равенства наступает при достижении содержания лигнина 1–2 % по отношению к начальному содержанию в древесине. Дальнейшее продолжение варочного процесса будет способствовать лишь разрушению целлюлозы и ухудшению ее свойств [7].

Известны два основных вида технической целлюлозы — сульфитная и сульфатная, названные по способу получения. В сульфитном процессе активным веществом является диоксид серы (SO_2), с помощью которого в процессе варки лигнин переводится в растворимые лигносульфоновые кислоты, удаляемые затем вместе с частью гемицеллюлоз. Из сульфитной целлюлозы получают бумагу более прочную и долговечную, чем из древесной массы, но значительно уступающую по этим показателям бумаге из сульфатной целлюлозы. Сульфатная варка, заключающаяся в обработке древесной щепы водным раствором, содержащим гидроксид и сульфид натрия. Получаемая целлюлоза прочна, долговечна, но имеет бурый цвет, поэтому небеленая сульфатная целлюлоза применяется для изготовления прочной бумаги технических видов. Изменения в технологии производства сульфатной целлюлозы позволили оптимизировать процесс ее отбеливания и получать из этого полуфабриката бумагу для письма и печати.

Использование различных технологических режимов производства полуфабрикатов обеспечивает их определенные свойства, влияющие на дальнейший процесс изготовления бумаги и, соответственно, на ее свойства. Имеют значение вид используе-

мой древесины, в том числе порода дерева — лиственная, хвойная древесина, отмечают древесину мягких и твердых пород и т. п., а также особенности обработки сырья, например, при получении древесной массы, — она может быть белой, бурой, химической, термомеханической.

Полуфабрикаты можно получить в твердом сформированном виде, если в дальнейшем предполагается их хранение или транспортировка (в частности с завода, где полуфабрикаты производятся, на бумажную фабрику), а также в виде суспензии, если изготовление бумаги происходит непосредственно на этом же предприятии (целлюлозно-бумажные комбинаты).

О некоторых особенностях производства бумаги в XX в.

В XX в. в очень небольшом объеме еще сохраняется производство бумаги из хлопковой или льняной полумассы, т. е. полуфабрикатов, полученных из тряпья. Кроме того, для ограниченного ассортимента бумаги используют отходы от переработки хлопка, льна и пеньки в виде линта, хлопкового пуха, льняного и пенькового очеса.

Хлопок, лен, пенька входят в состав бумаги, обладающей повышенной прочностью и долговечностью. Волокна хлопка используют также в производстве впитывающей и химически чистой бумаги — фильтровальной, для хроматографического анализа и др.

Появление тканей из синтетических волокон становится серьезным препятствием для переработки тряпья, поскольку сама природа этих волокон не позволяет получить бумагу по стандартной технологии. Тряпье практически полностью заменяется древесными полуфабрикатами.

В XX в. для отбеливания бумажной массы используют соединения хлора и пероксида водорода. На способность к отбеливанию оказывает влияние состав и предварительная обработка волокнистой массы. Тряпичная масса отбеливается легче, чем из древесной целлюлозы. Сульфитная целлюлоза отбеливается легче сульфатной. В то время как целлюлоза отбеливается в основном соединениями хлора, для древесной массы рекомендуется использование пероксидов, так как входящий в ее состав лигнин может образо-

вать с хлорсодержащими реагентами окрашенные продукты реакции. Большинство отбеливающих реагентов, повышая белизну бумаги, в той или иной мере разрушают целлюлозу, что отражается на прочности и долговечности получаемой бумаги.

В XIX в. начали проклеивать бумагу с использованием канифольной смолы, что значительно повышает гидрофобность и уменьшает влагоемкость бумаги. Однако алюмокалиевые квасцы, с помощью которых канифольный клей осаждается на волокнах целлюлозы, в значительной степени способствуют снижению долговечности бумаги. Исследования в этой области дали развитие щелочному способу проклеивания бумаги с использованием алюмината натрия.

1.3. Деструкция бумаги в процессе естественного старения

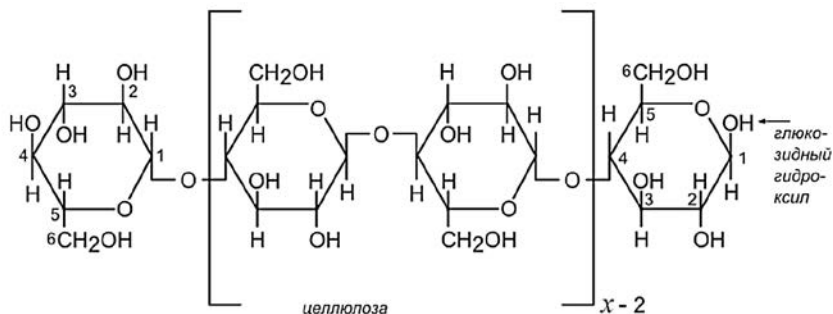
Природная целлюлоза в силу своего строения способна к реакциям окисления и гидролиза, результатом которых является ее деполимеризация, т. е. деструкция. Состав растительных волокон, процессы и результаты переработки сырья, условия окружающей среды определяют начало и скорость реакций.

Старение бумаги, сопровождающееся снижением механической прочности и белизны, вызвано глубокими химическими изменениями в макромолекуле целлюлозы — разрывом полимерной цепи, возникновением новых функциональных групп, инициирующих дальнейшие деструктивные процессы и способных к образованию дополнительных внутри- и межмолекулярных связей в результате химического взаимодействия. Типы химических реакций, протекающих при старении бумаги, ограничены, но вызывающие их факторы достаточно многообразны. Основными процессами, протекающими при старении бумаги, являются следующие: катализируемая кислотами гидролитическая деструкция целлюлозы; катализируемая ионами переходных металлов окислительная деструкция целлюлозы; образование поперечных сшивок; окислительная деструкция целлюлозы под действием светового излучения высокой энергии; механохимическая деструкция, обусловленная механическими нагрузками в процессе хранения и использования документов; изменение в порядке кристалличности, вызванное колебаниями содержания влаги.

В присутствии влаги, адсорбированной бумагой из воздуха, кислота инициирует гидролитическую деструкцию целлюлозы. Во время старения окислительные процессы, в свою очередь, увеличивают кислотность бумаги. Таким образом, старение бумаги может ускоряться.

Химические реакции, в конечном итоге определяющие скорость деструкции целлюлозы, идут достаточно медленно при малом содержании низкомолекулярных фракций (гемицеллюлозы) и лигнина, при низкой температуре и нормированной влажности, отсутствии света и кислых примесей в окружающей среде. Соответственно, наличие низкомолекулярных фракций, повышение температуры и влажности, воздействие света (особенно ультрафиолетовой составляющей), загрязненный воздух эти реакции ускоряют. Так, взаимодействие целлюлозы с молекулярным кислородом проявляется только при повышенной температуре или световом облучении. Воздействие оксидов азота и углерода в сочетании с энергией солнечного излучения в диапазоне длин волн 300–400 нм (в северных городах это возможно в июне, в южных — в июле, августе) может явиться причиной фотохимической деструкции целлюлозы.

Два типа связей, существующие в макромолекуле целлюлозы, — углерод-углеродные и глюкозидные, отличаются по устойчивости к различным воздействиям. Основу макромолекулы целлюлозы составляет повторяющаяся группа — два β -D-глюкозных остатка в пиранозной форме, соединенные кислородным мостиком (1,4- β -D-глюкозидной связью) между первым и четвертым атомами углерода:



При действии химических реагентов в большинстве случаев менее устойчива глюкозидная связь между элементарными звеньями макромолекулы целлюлозы. Более стабильная в нейтральной и щелочной средах, она не устойчива в кислой среде. Присутствующая в бумаге адсорбированная влага делает возможным течение гидролитических реакций, скорость которых зависит от активности иона водорода, поэтому сильные минеральные кислоты в большей степени повышают ее.

Химическая структура целлюлозной цепи, степень ее деструкции, содержание окисленных групп оказывают значительное влияние на скорость и характер гидролиза. Например, альдегиды и кетоны при втором и третьем атомах углерода в ангидропиранозном звене способствуют значительному увеличению скорости гидролиза.

Диффузия гидролизующего агента и сам гидролиз быстрее происходят в более доступных для реагента аморфных областях, в то время как в кристаллитных областях диффузия затруднена, и скорость гидролиза значительно меньше. Сравнение степени кристалличности хлопковой целлюлозы (70–80 %), крафт-целлюлозы (60 %) и регенерированных целлюлозных волокон (40–50 %) позволяет говорить о высокой устойчивости волокон хлопковой целлюлозы к гидролизующим реагентам.

Целлюлоза чувствительна к действию окислителей, так как каждое элементарное звено макромолекулы целлюлозы имеет три гидроксильных группы. Положение и свойства этих групп обуславливают многообразие направлений реакций окисления и, соответственно, образующихся в результате реакции продуктов. Теоретически реакции окисления в целлюлозе под действием кислорода воздуха и озона могут протекать в нескольких направлениях: образование карбонильных и карбоксильных групп при втором, третьем и шестом углеродных атомах кольца, в некоторых случаях сопровождающееся расщеплением кольца; разрыв углеродной связи между первым и вторым углеродными атомами кольца с образованием углекислого эфира при первом углеродном атоме и альдегидной группы при втором с возможным дальнейшим ее окислением до карбоксильной.

Установлена также возможность присоединения кислорода к кислородному мостику между элементарными звеньями макромолекулы целлюлозы, следствием чего является возникновение перекисей и последующий разрыв полимерной цепи.

Гемицеллюлозы подвергаются гидролизу интенсивнее целлюлозы благодаря более высокой степени их доступности. Поэтому древесная целлюлоза, содержащая значительное количество гемицеллюлоз, гидролизуются с более высокой скоростью, чем хлопковая.

Деградация целлюлозы не происходит избирательно, в одном направлении. Различные виды химических реакций, приводящих к разрушению целлюлозы, сопутствуют друг другу и оказывают взаимное влияние.

Изучение гидролитической и термогидролитической деструкции целлюлозы позволило установить, что разрыв целлюлозных цепей и образование новых связей часто взаимосвязаны, причем процесс образования связей проявляется тем сильнее, чем выше упорядоченность в структуре использованного целлюлозного материала. Образующиеся связи устойчивы к щелочи и разрушаются под действием кислоты. Возникновению поперечных сшивок с образованием гемиацеталей способствует присутствие карбонильных групп, образовавшихся в результате окислительной дегградации целлюлозы. Возможно также образование эфирной связи между гидроксилами соседних цепей с удалением воды или гидроксилами одной и карбоксилами другой цепи.

Существуют и другие варианты реакций функциональных групп целлюлозы в процессе старения, приводящие, как правило, к увеличению прочности бумаги, обусловленному возрастанием числа межволоконных связей. Увеличение прочности в мокром состоянии в результате образования поперечных связей катализируется низким значением рН и ионами металлов с высоким окислительно-восстановительным потенциалом: железа, меди, алюминия, цинка. Поскольку в основе явления упрочнения бумаги при старении лежат окислительные реакции, ионы, катализирующие упрочнение, одновременно способствуют течению деструктивных процессов в бумаге, приводящих ее к дальнейшему разрушению.

Старение бумаги происходит и под действием света, который в присутствии кислорода вызывает окислительную деструкцию целлюлозы. Более сильное действие оказывают лучи ультрафиолетовой области спектра, способные разрушать целлюлозу даже в отсутствие кислорода (фотохимическая деструкция) и ускорять процесс гидролитической и окислительной деградации.

Бумага, в особенности содержащая древесную массу, связующие и другие компоненты с высокой способностью к поглощению ультрафиолетовых лучей, под их влиянием окрашивается, теряет прочность. Пожелтение древесной массы, богатой лигнином, связано со структурой его разветвленных макромолекул, построенных, в основном, из остатков замещенных фенолоспиртов, содержащих различные функциональные группы. Наиболее чувствительны к действию света фенольно-гидроксильные. В присутствии кислорода они легко окисляются, образуя новые полухиноидную и хиноидную структуры, имеющие желтый цвет.

Исследование изменений в бумаге под действием ультрафиолетового облучения показало, что они подобны изменениям, происходящим при искусственном термическом старении. Изучение кинетики изменения физико-механических и химических свойств бумаги различной композиции под действием солнечного света и ультрафиолетового облучения позволило сделать вывод, что устойчивость бумаги к старению уменьшается с различной скоростью в зависимости от вида волокнистого материала и вида проклейки. По устойчивости в процессе светового старения бумагу можно расположить в следующий ряд: хлопковая > льняная > сульфатная > сульфитная [8].

Таким образом, влага, кислород и озон воздуха являются основными инициаторами процесса старения, а кислоты и ионы металлов переходной валентности — его катализаторами. Гидролитические реакции могут протекать и при комнатной температуре, в то время как взаимодействие целлюлозы с молекулярным кислородом проявляется только при повышенной температуре или световом облучении [9].

Существует еще ряд негативных антропологических факторов, влиянием которых часто пренебрегают: бумага книг и документов в процессе изготовления, при использовании читателями и

хранении испытывает механические нагрузки, влияние которых вполне сопоставимо с тем, которое оказывают на бумагу гидролитические и окислительные процессы. Следовательно, механическое воздействие, приводящее к механодеструкции, можно рассматривать как определенный вид старения бумаги.

1.3.1. Изменение свойств бумаги в процессе старения

Основные изменения свойств бумаги в процессе старения — снижение механической прочности и белизны. Для изучения происходящих изменений применяют ускоренное старение.

Ускоренное старение не воспроизводит постепенное воздействие среды на протяжении многих лет, но позволяет лучше понять суть этого явления. Существуют различные методы ускоренного старения: тепловое «сухое», основанное на действии высоких температур, тепло-влажное, основанное на действии высоких температур и повышенной относительной влажности воздушной среды; световое — под действием излучения ультрафиолетовой и видимой областей спектра. Часто выполняют старение под комплексным воздействием температуры, относительной влажности воздуха и света. В данном случае последовательно, в течение определенного цикла «работает» один фактор, в то время как значения двух других остаются неизменными. При этом может оцениваться влияние каждого фактора отдельно или их сочетание. Температура старения, влажность окружающего воздуха, длительность старения варьируются в широких пределах. Иногда старение выполняют в условиях повышенного содержания газообразных примесей воздушной среды, например, оксидов азота или серы.

Бумага быстрее разрушается при повышенной температуре. Нагрев ускоряет все химические реакции, происходящие в бумаге при старении. При этом скорость химических реакций, в первую очередь окислительных, может быть описана уравнением Аррениуса:

$$K = K_0 e^{-E/RT}, \text{ где}$$

K — константа скорости реакции,

K_0 — предэкспоненциальный множитель,

E — энергия активации процесса деструкции, кДж/моль,

R — газовая постоянная, 8,314 кДж/моль • град ;

T — абсолютная температура, °K.

Для бумаги различного вида, отличающейся по своему композиционному составу, константа скорости реакции может изменяться в пределах 2,5–3,0. Следовательно, с увеличением температуры старения на 10 °C скорость химической реакции возрастает в K раз.

Считается, что выдерживание бумаги в камере в течение 72 ч при 102 ± 2 °C эквивалентно 25 годам естественного старения [10]. Однако это повсеместно допускаемое соответствие весьма приблизительно, поскольку влага, содержащаяся в бумаге, катализирует гидролитическую деструкцию целлюлозы. Длительное выдерживание бумаги при повышенной температуре уменьшает содержание влаги в ней. Поэтому так называемое «сухое старение» не отражает все многообразие химических превращений, происходящих в процессе тепловой деградации целлюлозы. Методы ускоренного тепло-влажного старения позволяют приблизить к реальным происходящие в бумаге процессы.

При выполнении исследований обычно оценивают различные свойства бумаги.

Одна из основных характеристик бумаги, определяемая при физико-механических испытаниях, — значение сопротивления излому. Этот показатель, зависящий от размеров волокон, их прочности, гибкости и сил связей между ними, имеет максимальную чувствительность к изменению композиции бумаги в процессе ее старения. В большей степени он реагирует на изменения, происходящие непосредственно в волокнах. Быстрое снижение значения показателя сопротивления излому в процессе старения свидетельствует об увеличении хрупкости волокон с началом деградации бумаги, нарушении внутриволоконных связей, тогда как межволоконные силы связи, фиксируемые величиной прочности на разрыв, изменяются при старении бумаги незначительно.

Функциональные группы целлюлозы, образовавшиеся в результате окислительных реакций, становятся активными центрами последующих реакций, способствующих возникновению поперечных связей (сшивок) между целлюлозными цепями.

Вследствие чего волокна становятся ломкими и менее гибкими. Образование сшивок может по-разному влиять на прочность бумаги. Чаще всего вследствие увеличения жесткости бумаги возрастает значение сопротивления разрыву, но снижается значение сопротивления излому.

Характерным внешним признаком старения бумаги является ее пожелтение, уменьшение степени белизны. Этот эффект связывают, в первую очередь, с наличием карбонильных групп, образующихся в результате окисления гидроксильных групп при втором и третьем углеродных атомах элементарного звена макромолекулы целлюлозы и наличием как альдегидных, так и карбоксильных групп в целлюлозных материалах. Связь между степенью пожелтения и количеством альдегидных групп описана математически:

$PC = a (COH) + b$, где PC — степень пожелтения; (COH) — содержание альдегидных групп, %; a, b — константы [11].

Пожелтение бумаги может быть вызвано присутствием лигнина и гемицеллюлоз. Присутствие этой низкомолекулярной фракции целлюлозы, наиболее активно подвергающейся деструктивным процессам, в свою очередь приводит к возникновению новых функциональных групп, обладающих кислотными свойствами.

Пожелтению бумаги способствуют экстрактивные вещества древесины, канифольная и в некоторой степени даже желатиновая проклейка. Пожелтение также связывают с наличием следов металлов в бумаге. Например, отмечается, что на пожелтение бумаги, не содержащей древесную массу, влияет количество имеющихся в ней органических соединений железа, неустойчивых к действию света.

Сильнее всего бумага желтеет на свету, особенно содержащая древесную целлюлозу, но в большей степени — содержащая древесную массу.

Поглощенный свет инициирует фотохимические реакции. Наибольшее воздействие на бумагу оказывает излучение в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. В молекулах полимеров, а целлюлоза представляет собой природный полимер, фотоокисление, как и классические реакции окисления, может сопрово-

ждаться уменьшением степени полимеризации и образованием поперечных связей между возникающими фрагментами. Большое влияние на протекание фотохимических реакций оказывают влага и кислород. Образующиеся гидропероксиды под действием света распадаются и являются источником возникновения активных радикалов. Последующие реакции приводят к образованию чувствительных к световому воздействию карбонильных и карбоксильных групп.

Одной из важных характеристик химических изменений в структуре макромолекулы целлюлозы при старении служит значение рН водного экстракта бумаги. Существует корреляция между снижением значения сопротивления излому и значения рН в процессе старения бумаги, причем наиболее четко это видно при измерении рН методом холодного экстрагирования по сравнению с горячим [12]. В последнем случае усиливается гидролитическая деструкция целлюлозы, значения рН оказываются заниженными.

Для характеристики изменения химических свойств бумаги при старении определяют также растворимость в гидроксиде натрия, медное число. Однако характеризовать процесс объективно каким-либо одним показателем нельзя.

Растворимость бумаги в гидроксиде натрия изменяется в зависимости от содержания α -, β - и γ - целлюлозы. Есть данные, что этот показатель зависит от того, насколько близко к концу цепи произойдет разрыв, и оторвавшийся фрагмент станет растворимым в щелочи поэтому растворимость целлюлозы в гидроксиде натрия должна увеличиваться с ростом степени гидролитической деструкции целлюлозы. Соответственно, если создать условия, при которых гидролиз будет единственной реакцией, протекающей при старении, то растворимость в гидроксиде натрия может быть хорошей характеристикой долговечности бумаги [13].

Медное число характеризует восстановительную способность целлюлозы, следовательно, его значение пропорционально количеству карбонильных групп. Но точной мерой степени деструкции целлюлозы этот показатель служить не может, так как даже разрушенная целлюлоза может иметь низкое медное число, если она была предварительно обработана гидроксидами. Кроме того, в процессе испытаний под влиянием химических реагентов так-

же происходит разрушение функциональных групп целлюлозы, чувствительных к гидроксидам. Скорее медное число удобно использовать в практике как характеристику чистоты технической целлюлозы, которая определяется высоким содержанием α -целлюлозы и низким значением медного числа [14].

Одной из важнейших характеристик бумаги является число Каппа, характеризующее количество окисляемых веществ в бумаге. В соответствии с международным стандартом на долговечную бумагу ИСО 9706-94 «Информация и документация. Бумага для документов. Требования к долговечности» и отечественным стандартом ГОСТ Р ИСО 9706–2000 «Информация документная. Бумага для документов. Требования к долговечности и методам испытаний» значение этого показателя должно быть менее 5. Если число Каппа, определяемое по ГОСТ 10070, при испытании бумаги меньше 3 или больше 7, то испытание не является достаточно точным, хотя полученное значение допускается принимать за результат испытания.

1.3.2. Влияние материалов записи информации на стабильность бумаги документов

Нанесение на готовую бумагу красок, чернил определенного состава часто приводит к возрастанию кислотности бумаги.

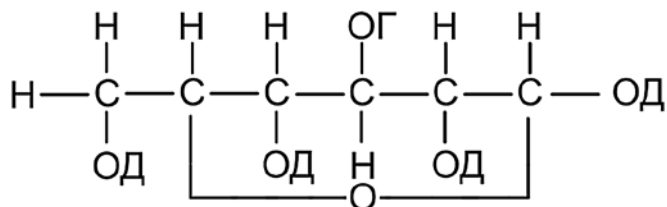
Библиотеки мира хранят рукописи, написанные железо-галловыми чернилами, среди которых записные книжки Леонардо да Винчи, музыкальные произведения И. С. Баха. Ими писали во времена Римской империи, но вплоть до начала XII в. нет источников литературы, содержащих рецептуру таких чернил. С XII в. способы изготовления чернил из чернильных орешков, которыми и написано подавляющее большинство рукописных книг позднего Средневековья, появляются во многих руководствах. Эти черные яркие чернила, имеющие бархатистый тон, сравнительно легко приготавливаются, проникают глубоко в бумагу, прочно соединяясь с волокнами целлюлозы. Большое разнообразие дошедших до настоящего времени рецептов усложняет их исследование. Рецептура подавляющего большинства железо-галловых чернил интересна тем, что основным ингредиентом является дубовый или чернильный орешек, шаровидный болезненный нарост, вы-

растающий в основном на листьях и тонких побегах дуба. Такой нарост появляется, когда муха-орехотворка откладывает в растущую почку яйцо, вокруг которого затем формируется мягкий бледно-зеленый орешек.

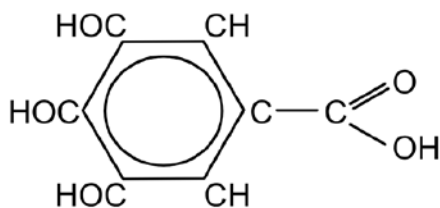
В основу получения железо-галловых чернил положено свойство дубильных веществ, в частности танина, содержащегося в чернильном орешке, давать при взаимодействии с сульфатом железа интенсивно окрашенные в черный цвет коллоидные растворы. Наиболее стойкими оказались чернила, полученные при соотношении дубильных веществ и соли железа 3:1 без добавления кислоты — по одному из множества известных рецептов.

Танин — старое название дубильная кислота (*Acidum tannicum*), химически представляет собой эфиробразное соединение глюкозы с галловой и дигалловой кислотами. Танин содержится в коре, древесине, листьях или плодах дуба, каштана, акации, ели, лиственницы, эвкалипта, чая, гранатового и хинного деревьев и др. Дубящее действие танина основано на его способности образовывать прочные связи с белками, полисахаридами, пектиновыми веществами. Различают гидролизуемые и негидролизуемые танины. В основе гидролизуемых танинов — сложные эфиры галловой и дигалловой кислот с многоатомным спиртом, например с глюкозой, которые и являются основными химическими компонентами, взаимодействующими с солями железа.

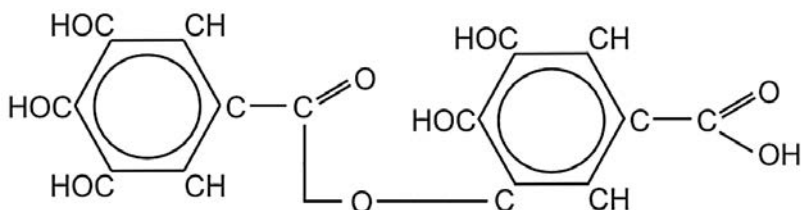
Структурная формула танина:



где Г — галловая кислота ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$)

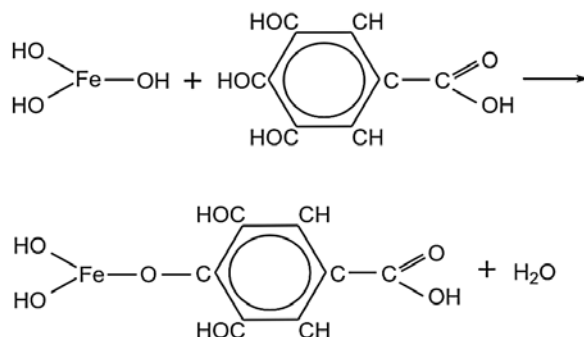
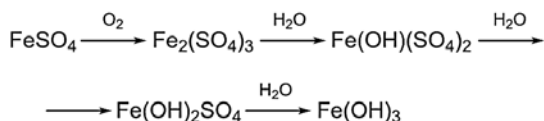


и Д — дигалловая кислота ($C_{14}H_{10}O_9$)



При соединении танина с сернокислой солью трехвалентного железа образуется черный осадок. Однако для приготовления чернил используют водорастворимую закисную соль железа $FeSO_4$, которая непосредственно после соединения с дубильными кислотами не дает окрашенного осадка. Под действием кислорода воздуха закисная соль железа постепенно переходит в окисную $Fe_2(SO_4)_3$. Процесс начинается в растворе и ускоряется после нанесения чернил на бумагу вследствие большей поверхности контакта чернил с воздухом.

В водном растворе окисная соль железа $Fe_2(SO_4)_3$ подвергается многоступенчатому гидролизу, в процессе которого образуются основные соли сернокислого железа и, в конечном итоге, гидроксид железа $Fe(OH)_3$ и серная кислота H_2SO_4 . Продуктом взаимодействия гидроксида железа с галловой и дигалловой кислотами является положительно заряженный коллоид черного цвета — галлат железа, способный хорошо адсорбироваться на отрицательно заряженных волокнах целлюлозы. Схематично комплекс реакций можно представить на примере галловой кислоты следующим образом:



Для удержания осадка во взвешенном состоянии к раствору добавляли связующие вещества — животный клей, гуммиарабик, декстрин и др., которые также способствовали фиксации чернил на бумаге. С целью придания биостойкости вводили креозот, салициловую и карболовую кислоты. В некоторых рецептах можно также встретить в качестве компонентов железные опилки, медный купорос, квасцы. В качестве подцветки использовали синий сандал, индиго, сажу. С середины XIX в. для получения чернил не в виде взвеси, а в виде раствора в состав стали вводить кислоту — сначала соляную или серную, затем уксусную, виннокаменную. Кислота сдвигала равновесие реакции между солями железа и танином влево, задерживая окисление и предотвращая образование галлата железа в растворе до того времени, когда чернила придут в соприкосновение с бумагой.

Таким образом, при изготовлении чернил предпочитают использовать кислые компоненты, а с целью создания комплекса железо-галловых чернил на бумаге дополнительно добавляют кислоту. Из сказанного выше следует, что стабильность железо-галловых чернил с точки зрения их неизменяемости в процессе хранения и долговечности зависит от соотношения в рецептурах солей железа и дубильных веществ.

Двумя основными причинами повреждений бумаги, вызываемых железо-галловыми чернилами, являются катализируемая кислотой гидролитическая деструкция целлюлозы и катализируемая ионами железа ее окислительная деструкция. Поскольку и кислота, и ионы железа остаются в растворе, образование ярко-черного галлата железа на поверхности бумаги не останавливает окисление чернил — продолжается процесс окисления галловой и дубильной кислот, окисляется краситель, введенный для подцветки. С течением времени чернила становятся коричнево-черными, коричневыми, бурыми. Содержащаяся в чернилах кислота повреждает целлюлозу, следствием чего является разрушение бумаги — выпадение строчных мест (рис.1, 2, 3). Таким образом, в самой природе железо-галловых чернил заложена невозможность длительной сохранности выполненных ими документов. Повреждение происходит быстрее или медленнее в зависимости от пропорций вводимых компонентов и условий хранения документов.

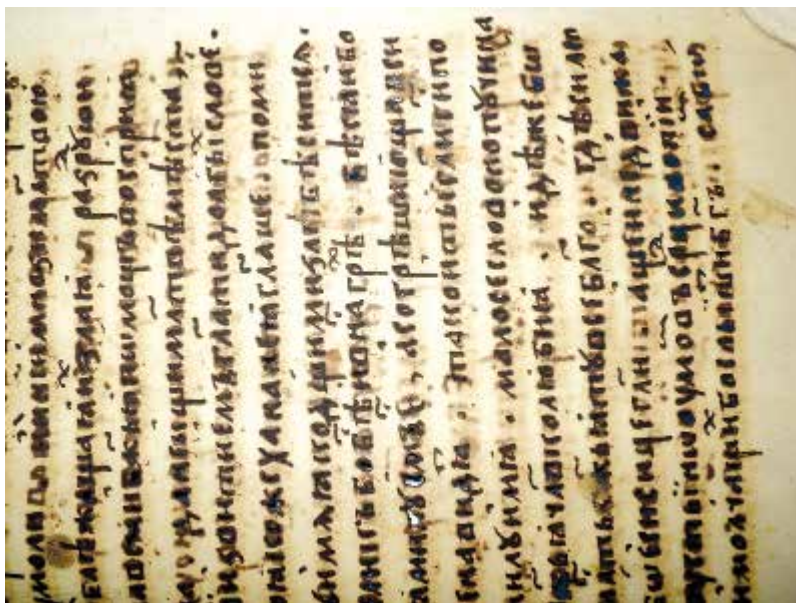


Рис.1. Повреждение бумаги под действием железо-галловых чернил: побурение чернил, появление ореолов вокруг букв, миграция красителя на оборотную сторону листа, начало выпадения небольших фрагментов



Рис.2. Повреждение бумаги под действием железо-галловых чернил: продолжающееся побурение строчных мест и выпадение их фрагментов

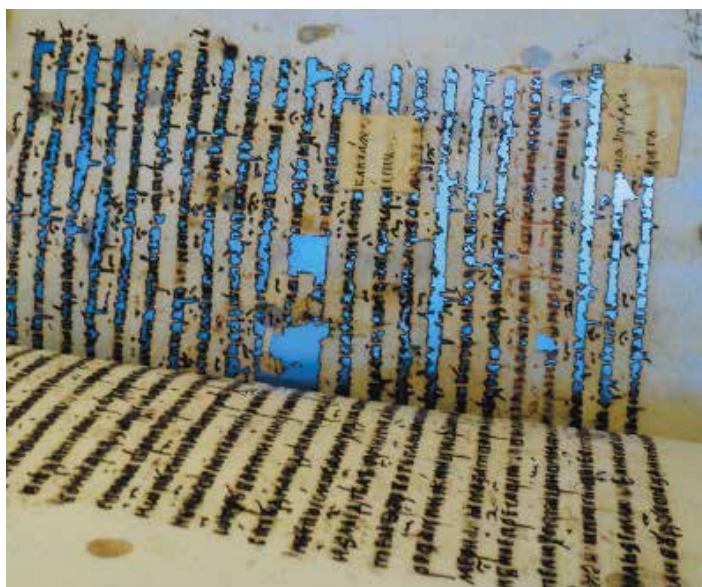


Рис.3. Повреждение бумаги под действием железо-галловых чернил: выпадение строчных мест по всей поверхности листа

При обсуждении методов консервации документов, подвергшихся разрушающему действию железо-галловых чернил, следует учитывать обе причины, вызывающие сначала повреждение, а затем и разрушение объекта. В настоящее время считается, что для документов с железо-галловыми чернилами, содержащими свободные ионы металлов переменной валентности, такие как железо и медь, не следует применять водную обработку. Водные растворы способствуют переносу свободных ионов металлов на другие участки поверхности листа, проникновению в его толщу и, как следствие, ускорению процессов окислительной деструкции целлюлозы [15]. Поэтому для успешной реставрации документов на бумаге с текстом, выполненным железо-галловыми чернилами, целесообразно использовать преимущественно неводные среды либо водные растворы химических реагентов и клеев при условии связывания или инактивации свободных ионов железа посредством глютинового клея или фитатов кальция [16].

Оценка влияния нейтрализации кислотности бумаги с текстом, выполненным железо-галловыми чернилами, с использованием наночастиц гидроксидов кальция и магния, диспергированных в этаноле и *n*-пропаноле, показала, что такой метод нейтрализации кислотности защищает бумагу и не оказывает отрицательного воздействия на участки бумаги с нанесенными железо-галловыми чернилами. Преимуществ использования наносупензий для нейтрализации кислотности бумаги несколько: чем меньше частицы, тем выше их реактивность, следовательно, все процессы, обеспечивающие бумаге долговечность, протекают быстрее; наночастицы лучше проникают в толщу листа бумаги, пористость которой часто уменьшена; используемый для диспергирования частиц растворитель не влияет на компоненты объекта, чувствительные к воде. Все это делает дисперсии более пригодными для нейтрализации, чем водные растворы [17, 18].

Связывание свободных ионов железа в железо-галловых чернилах с помощью водного раствора фитата кальция для устранения окислительной деструкции целлюлозы впервые предложено в середине 1990-х гг. [19].

В процессе исследований, выполненных на образцах современной и исторической бумаги, поврежденной железо-галловыми чернилами, их обрабатывали комбинированным раствором, содержащим в качестве хелатирующего агента фитат кальция и в качестве агента, нейтрализующего кислоту, гидрокарбонат кальция. Такая комбинированная обработка подтвердила свое стабилизирующее действие относительно повреждения, вызванного несбалансированными чернилами, содержащими ионы железа и меди, и после ускоренного тепло-влажного старения. Положительное действие обработки подтверждено и на молекулярном уровне, поскольку молекулярная масса и содержание карбонильных групп целлюлозы значительно стабилизировалось в областях, содержащих и не содержащих чернила [20].

Консервационные обработки, необходимые для сохранения рукописных документов, находящихся в опасности, закономерно будут изменять химический состав материала, поскольку любой обработкой, являющейся вмешательством в материал, стремятся в данном случае удалить кислые соединения и растворимые соли металлов переменной валентности или перевести последние в химически инертные соединения.

Исследования с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа и рентгеновской абсорбционной спектроскопии показали [21], что водная обработка фитатом кальция и гидрокарбонатом кальция влияет на «начальный» химический состав исторических железо-галловых чернил, так как присутствующие в их составе в незначительном количестве добавки вымываются. Тестирование образцов на присутствие фосфора и кальция выявило корреляцию между веществами, применявшимися для обработки, и компонентами железо-галловых чернил: поскольку фитиновая кислота является хелатирующим агентом для ионов железа (II), наблюдается повышенное содержание фосфора в области записей железо-галловыми чернилами. Аналогичны результаты с кальцием — до нейтрализации область железо-галловых чернил имела низкое значение pH за счет содержания сульфат-ионов. После обработки в этой же области отмечается повышенное содержание ионов кальция, так как гидрокарбонат кальция реагирует с сульфат-ионами с образованием нерастворимого

сульфата кальция. Становится очевидным, что определение состава исторических чернил, их идентификация, необходимые для исследователей-историков, археографов, следует выполнять до консервационной обработки объектов, предназначенной для обеспечения длительной сохранности документов.

Дальнейшие исследования показали, что водная обработка рукописей, поврежденных железо-галловыми чернилами, может иметь различные вторичные эффекты: миграцию несвязанных и каталитически активных ионов железа (II), миграцию кислых соединений из поврежденных в неповрежденные области бумаги, появление трещин в бумаге, обусловленное возникновением напряжений. Возможность и объем этих явлений связаны с композиционным составом бумаги, видом проклейки и степенью повреждения бумаги.

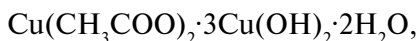
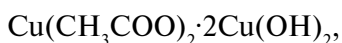
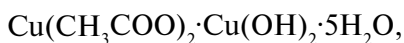
В связи с этим для практического применения предложенной технологии создан рабочий стандарт обработки документов XVIII–XIX вв., содержащих железо-галловые чернила, фитатом кальция и гидрокарбонатом кальция, основанный на предварительно разработанной системе классификации степени повреждения бумаги под действием железо-галловых чернил [22]. Практически рабочий стандарт представляет собой практические рекомендации по обработке указанных документов, включающие одиннадцать этапов, три из которых являются предварительным исследованием, а восемь — фактически самой обработкой. Все необходимые для реализации обработки материалы и процедуры собраны в виде ее систематического описания.

Пригодность фитата кальция для стабилизации железо-галловых чернил, содержащих также ионы меди, была подвергнута сомнению [23]. Однако результаты исследований показали, что фитат кальция стабилизирует чернила, содержащие наряду с ионами железа ионы других металлов переходной валентности. Тем не менее, предложенный авторами антиокислитель 1 %-ный водный раствор бромид тетрабутиламмония превосходит по стабилизирующему действию фитат кальция и способен замедлять разрушение самой бумаги в щелочной среде. Таким образом, бромид тетрабутиламмония можно использовать для повышения эффективности процесса нейтрализации кислотности бумаги.

При рассмотрении документа в целом учитывают и влияние состояния бумаги на текст. Чем хуже качество бумаги, т. е. чем менее долговечно сырье, из которого она изготовлена, чем ниже значение pH и ее степень сохранности, тем активнее протекают гидролитическая и окислительная деструкция бумаги. Например, для определенного вида анилиновых чернил высокая кислотность бумаги может явиться причиной их быстрого выцветания.

Деструкция бумаги происходит не только под текстами, выполненными железо-галловыми чернилами. Так, широко известен феномен зеленой краски, содержащей в своем составе соли меди. При старении документа происходит побурение краски и бумаги, сопровождаемое повышением хрупкости бумаги, часто выпадением фрагментов листа в местах нанесения краски.

Из литературы известно, что в качестве зеленого пигмента в средние века в Европе, главным образом в Нидерландах, Германии, Италии, огромную популярность получила так называемая *verdigris* — ярь-медянка [24]. Анализ старинных рецептов приготовления, а также современные физико-химические и спектральные методы исследования показывают, что преимущественно в краске содержатся основные и нейтральный ацетаты меди различного состава [25, с.19]:



Использовались ацетаты меди с добавками свинца и олова, что придавало краске другие оттенки, либо продукт взаимодействия ацетатов со смолами — резинат меди [26]. Есть данные исследований, из которых следует, что в иллюминированных рукописях обнаружены также другие зеленые пигменты: малахит — основной карбонат меди $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, атакамит — основной хлорид меди $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, познякит — сульфат меди $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, псевдомалахит — фосфат меди $\text{Cu}_5(\text{PO})_4 \cdot 2(\text{OH})_4$ и другие, среди которых некоторые повреждают

бумагу не в меньшей степени, чем ярь-медянка [27, с. 67]. Причем «сила разрушающего действия... зависит не только от вида пигмента, но и от вида использованного связующего и проклейки бумаги, покрытия красочного слоя, подложки под красочный слой, а также от воздействия воды» на документ в процессе хранения или имевшей место реставрации [16, с. 125].

Однако из всех зеленых пигментов ярь-медянка считается одним из самых реакционно-способных, нестойких и разрушающих основу, на которую нанесена. Выявленные довольно быстро эти свойства не сказались на ее популярности. Причина кроется, вероятно, в прекрасном чистом зеленом тоне краски. Ярь-медянку использовали вплоть до XIX в. в масляной и темперной живописи, в книжной миниатюре. Но, пожалуй, наибольшее применение этот пигмент нашел при раскрашивании вручную карт XVI–XVIII вв., изготовленных способом гравюры на меди.

В Российской национальной библиотеке хранится уникальная по объему и полноте коллекция западноевропейских гравированных атласов XVI–XVIII вв., включающая свыше 450 томов. Высокая историческая и художественная ценность собрания делает чрезвычайно актуальной проблему обеспечения его сохранности. Именно с этой целью выполнено обследование состояния более 300 томов атласов. На основании полученных результатов разработана программа комплексного компьютерного учета коллекции и сформирована электронная база данных, которая включает: библиографическое описание; характеристику сохранности документа (паспорт сохранности), где детально зафиксировано состояние носителя информации и материала записи информации; реставрационный паспорт с кратким описанием осуществленных реставрационных операций и рекомендациями относительно профилактических мер в дальнейшем [28].

Система управления базой данных позволяет выполнять последовательный просмотр и редактирование паспортов, ввод новых паспортов (пополнение базы данных), вывод паспортов на принтер или в файл, поиск по шифру или библиографическому описанию, поиск по качественным признакам в режиме логического «И» и «ИЛИ».

Все отмеченные повреждения систематизированы по виду и оценена степень повреждения каждого тома атласа по отдельным видам повреждения. Поэтому база данных позволяет выделить определенные группы риска, например тома, в которых повреждение бумаги происходит под действием зеленой краски, либо высок процент механических утрат, либо бумага повреждена вследствие естественного старения и т. п. В зависимости от того, к какой группе риска принадлежит документ, формируется дальнейшая стратегия его консервации.

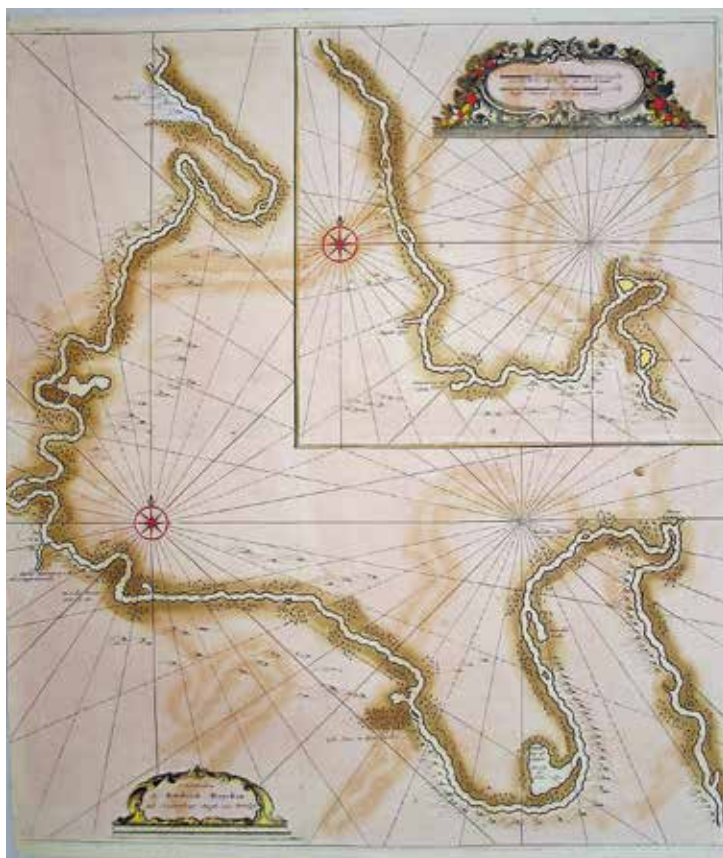
Всегда существовали и существуют различные школы и подходы к реставрации памятников культуры на бумаге. Естественно, что всегда между специалистами различных школ велась дискуссия, как сохранять наше письменное наследие. В последнее время представления о реставрации были коротко сформулированы в следующем девизе: «Сохранение предпочтительнее обновления». Именно этим девизом руководствовалась нидерландская ассоциация реставраторов, подготовившая свой «Этический кодекс», в котором декларируется следующее [29]:

- в процессе реставрации в объект вносятся минимально возможные изменения,
- при выполнении реставрации приоритет отдается этическим нормам, а не эстетическим или коммерческим.

Нельзя не согласиться с прекрасными положениями «Кодекса». Наверное, все реставраторы, так или иначе, приходят к аналогичным выводам. Однако в определенных конкретных случаях из любого правила всегда есть исключения. К такого рода исключениям относятся западноевропейские гравированные карты XVI–XVIII вв., раскрашенные вручную зелеными красителями, содержащими медь.

Как хорошо известно, нестабильность пигментов проявляется в изменении их цвета, который приобретает сначала слегка бурый, потом постепенно темнеющий коричневый оттенок. Процесс сопровождается повреждением бумажной основы, на которую нанесена краска. Бумага изменяет свой цвет до темно-коричневого. Это отчетливо видно с обратной стороны листа (рис.4, 5), где кон-

турно выделяются места с нанесенной краской. Изменение цвета бумаги сопровождается резкой потерей механической прочности, появлением трещин и разрывов и в конечном итоге, утратами — выпадением фрагментов листа. Кроме того, изменение цвета и снижение механической прочности бумаги распространяется за пределы участков с краской. За счет миграции красителя и продуктов деструкции повреждаются поверхности соседних листов, соприкасающиеся как с лицевой, так и с оборотной стороной поврежденного участка.



*Рис.4. Повреждение бумаги под действием зеленой краски:
лицевая сторона карты — побурение зеленой краски на лицевой стороне листа;
контурно выделяются следы зеленой краски с последующего листа*



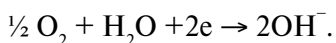
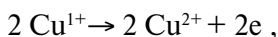
*Рис.5. Повреждение бумаги под действием зеленой краски:
оборотная сторона — контурно выделяются следы зеленой краски,
нанесенной на лицевую сторону и на последующий лист*

Детальные исследования влияния зеленых пигментов, содержащих медь, на бумагу и пергамен позволили приблизиться к объяснению химического механизма побурения краски и разрушения бумаги под ее воздействием.

Дегградацию целлюлозы нельзя объяснить только кислотным механизмом реакции, так как нейтрализация бумаги оказалась недостаточной для замедления этого процесса. Кроме того, значение рН фрагментов бумаги, поврежденных медьсодержащей краской, оказалось выше ($\text{pH}=5,5-5,6$), чем фрагментов неокрашенной бумаги ($\text{pH}=4,5-5,0$) [30]. Нельзя ее рассматривать и как только окислительный процесс. Присутствие меди приводит к окислительной дегградации целлюлозы, как в кислой, так и в щелочной среде. Установлено, что поврежденная бумага-носитель содержит ионы меди с различной степенью окисления: Cu^{1+} и Cu^{2+} . Наличие ионов Cu^{1+} можно объяснить только восстано-

лением ионов Cu^{2+} , содержащихся в первоначально использованном соединении, и одновременным окислением целлюлозы [31, 32]. Следовательно, могут иметь место два типа реакций:

- деструкция целлюлозы ацетатами меди в кислой среде,
- деструкция целлюлозы в щелочной среде, катализируемая ионами Cu^{2+} , в процессе которой и происходит восстановление ионов Cu^{2+} до ионов Cu^{1+} . По мере развития процесса увеличивается щелочность среды, так как нестойкая закись меди Cu_2O разлагается по следующей схеме:



Очевидно, что процесс деградации целлюлозы необратим и будет протекать во времени с большей или меньшей скоростью. Основная задача — замедлить его настолько, насколько это максимально возможно.

На данном этапе действия реставраторов могут вступить в противоречие с положением о «минимально возможном вмешательстве в объект». Само это понятие очень относительно, поскольку для каждого объекта минимум вмешательства будет разным в зависимости от его вида, состояния и степени сохранности — это первое. И второе — иногда сознательно ограниченные действия реставратора не могут гарантированно обеспечить долговечность объекта после реставрации.

Известны различные технологии реставрации западноевропейских атласов, поврежденных зелеными медьсодержащими пигментами. В соответствии с одной из них [33] сначала выполняется обработка водно-спиртовым раствором гидрокарбоната магния с целью нейтрализации кислотности и повышения химической стабильности бумаги с красителем, а также удаления растворимых продуктов деструкции целлюлозы; затем — проклейка раствором метилцеллюлозы, приготовленном на гидрокарбонате магния, или дублирование этим же раствором на тонкую японскую бумагу. При дальнейшем хранении между реставрированными листами помещают листы вспомогательной бумаги со щелочным значением pH (8,0—8,5). Они создают барьер, замедляющий миграцию разрушающих бумагу веществ с одной страницы на другую.

Имеет место и реализуется другая технология, состоящая в том, чтобы выполнить только механическую или химическую (спиртовым раствором) очистку полей и укрепить бумагу. Такая пассивная стратегия применима к бумаге, сохранившей целостность и прочность. Хотя процесс химической деструкции с течением времени будет продолжаться.

В конечном итоге каждому учреждению культуры, хранящему такого рода памятники, придется самостоятельно принимать решение — оставить их в существующем виде или выполнить соответствующие реставрационные или консервационные работы.

Обследование состояния коллекции западноевропейских атласов, хранящихся в Российской национальной библиотеке, позволило выявить тома, в которых степень повреждения основы под влиянием зеленой краски составила более 50 % (высокая хрупкость бумаги, трещины, разрывы, утраты, выпадающие фрагменты листа). К некоторым из них была применена технология реставрации, разработанная в ФЦКБФ в 1980 г. [34, 35] и предусматривавшая фиксацию красителя с помощью растворов синтетических материалов в органических растворителях, деликатное промывание и локальное отбеливание тампонированием с оборотной стороны листа через вспомогательную бумагу с высокой впитывающей способностью, повторное промывание, проклейку или упрочнение дублированием с помощью тонкой реставрационной бумаги типа японской шелковки. Несмотря на трудоемкую и не бесспорную с точки зрения внедрения в структуру объекта технологию, атласы, реставрированные в начале 80-х гг. XX в., прекрасно «ведут» себя. Какие-либо отрицательные изменения за прошедшие тридцать лет визуально не наблюдаются.

В дальнейшем данная технология реставрации совершенствовалась и стала отличаться от ранее описанной существенными деталями:

- в качестве проклеивающих веществ используются растворы эфиров целлюлозы;
- растворы проклеивающих веществ готовятся на смеси гидрокарбонатов кальция и магния;
- дублирование тонкой реставрационной бумагой выполняется также с использованием вышеперечисленных клеев;

- перед проклеиванием возможна дополнительная нейтрализующая обработка смесью растворов гидрокарбонатов кальция и магния методом напыления с оборотной стороны листа.

Существуют и другие нюансы в технологии реставрации карт, поврежденных действием зеленой краски. Несомненно одно — каждый документ требует индивидуального подхода. Решение о той или иной консервационной обработке, либо технологии реставрации должно приниматься в каждом случае отдельно и зависеть оно будет от различных факторов, основными среди которых являются: культурно-историческая значимость и степень сохранности документа, время и место его создания, вид бумаги-основы, тип красителя и связующего.

Чтобы обеспечить сохранность коллекции атласов на возможно более длительный срок, решено проложить между листами с красочным слоем с двух сторон вспомогательную, тонкую реставрационную бумагу с нейтральным значением pH. Все тома коллекции помещены в контейнеры из бескислотного картона. Для обеспечения широкого доступа создается цифровая коллекция западноевропейских атласов XVI–XVIII вв.

1.3.3. Влияние ионов металлов с переменной валентностью на стабильность бумаги

Считается, что основной причиной окисных изменений в целлюлозе служит наличие следов пероксидов и ионов металлов переменной валентности, таких как железо, медь, кобальт, марганец. Результаты многочисленных исследований позволяют говорить о каталитическом влиянии ионов железа и меди на окислительную деструкцию целлюлозы [36, 37, 38, 39]. Присутствие следов металлов в бумаге обусловлено технологией ее изготовления: металлы попадают в бумагу из самого древесного сырья, варочной кислоты, отбеливающих веществ, производственной воды, из гарнитуры при размоле и металлической сетки при отливе. Ионы железа и меди катализируют разрушение гидропероксидов и обуславливают образование свободных радикалов, вызывающих окислительную деструкцию целлюлозы. Отметим, что количество «активных» примесей, остающихся в

бумаге после процесса отбеливания и влияющих на разрушение целлюлозы при старении, в большой мере зависит от вида отбеливающего агента и условий проведения процесса.

Некоторые исследователи считают [40], что ионы тяжелых металлов, прежде всего железа и меди, образуют с карбонильными группами беленой целлюлозы малостабильные хелатные комплексы, которые каталитически ускоряют окислительный процесс при отбелке и влияют на пожелтение бумаги.

При исследовании каталитического влияния ионов меди установлено, что действие меди чрезвычайно усиливается в присутствии даже небольших количеств щелочи [30]. На скорость старения под действием света бумаги, содержащей в композиции древесную массу, оказывают сильное влияние ионы металлов переменной валентности. Так, ионы железа и меди катализируют многие реакции окисления: железо — взаимные превращения гидроксил- и гидропероксидных радикалов, синглетного кислорода; медь — окисление липидов. Наличие связанной воды в древесной массе делает возможным возникновение сложных соединений с металлами, которые поглощают свет с волнами большей длины в пределах диапазона видимого излучения и могут выступать в роли фотосенсибилизаторов.

В литературе есть сведения о возможности инактивации металлов-катализаторов окисления. Показано, что следы иодидов полностью парализуют окислительную деградацию бумаги, ускоренную ионами цинка. Катализ становится менее эффективным при обработке бумаги ферроцианидом калия, динатрий-пирофосфатом или трилоном Б [41].

Интересным представляется факт, что ионы магния тормозят действие металлов-катализаторов. Механизм этого явления не ясен. Существуют различные предположения: образование стабильных железо-магниевых комплексов в щелочной среде, инактивация катализаторов соединениями магния, либо адсорбция их на образующемся гидроксиде магния [30, 38]. Однако действие меди проявляется и в присутствии карбоната магния [42, 43]. Из приведенных данных следует, что ионы металлов переменной валентности, прежде всего железа и меди, играют важную роль в процессе окислительной деструкции целлюлозы и бумаги. Ионы

железа и меди катализируют разрушение гидроперекисей и обуславливают образование свободных радикалов, вызывающих окислительную деструкцию бумаги.

При нейтрализации устраняется лишь одна из причин деструкции бумаги — присутствие кислот, вторая причина — наличие в бумаге ионов металлов переменной валентности — нейтрализацией не устраняется. Среди ученых существует мнение, что даже бумага с гарантированным щелочным запасом, но содержащая ионы металлов-катализаторов окисления, не может быть долговечной. С осознанием их негативного влияния на долговечность бумаги стало очевидным, что для повышения стабильности бумаги необходимо удалить или связать ионы тяжелых металлов и, таким образом, инактивировать катализаторы окислительной деструкции бумаги.

Целлюлозные материалы обладают ионообменными свойствами и являются слабокислыми катионитами. По мнению многих авторов в ионном обмене задействованы карбоксильные и карбонильные группы. Гидроксильные же группы целлюлозы участвуют в сорбционных процессах. Например, установлено, что коллоидные частицы гидроксида алюминия, адсорбированные целлюлозой, связаны с гидроксильными группами.

По современным представлениям адсорбционные процессы на целлюлозных волокнах протекают за счет обмена между ионогенными группами целлюлозы с ионами электролитов, в результате электростатического притяжения волокнами целлюлозы заряженных коллоидных частиц, а также путем молекулярной адсорбции неорганических соединений. Ионообменная адсорбция определяется количеством кислых групп и степенью их диссоциации. Сорбционная же активность по отношению к коллоидным частицам или к сложным гидрокомплексам металлов зависит от степени доступности к поверхности целлюлозы адсорбируемых частиц. Следовательно, чем выше степень кристалличности целлюлозы, тем меньше ее сорбционная способность.

На адсорбционные свойства целлюлозы влияют ее электрокинетические свойства, гидрофильность, способность к набуханию и т. д. Однако степень адсорбции катионов определяется не только свойствами целлюлозы, но и свойствами раствора, из которого происходит адсорбция, характером катиона и его состояния в растворе.

Ионы щелочных металлов адсорбируются целлюлозой по ионообменному механизму. Сорбция этих катионов находится в линейной зависимости от значения рН растворов и сохраняется до полного насыщения катионом в нейтральной зоне рН.

Ионы меди сорбируются ионообменно в кислой среде, с ростом рН сорбция возрастает вплоть до значения рН начала образования гидроксида. С последующим возрастанием рН раствора величина адгезии уменьшается, так как гидроксид меди практически мгновенно выпадает в осадок. Каталитическое влияние ионов меди усиливается в присутствии даже небольших количеств щелочи. Имеются данные, в соответствии с которыми скорость деструкции целлюлозы при окислении кислородом воздуха в щелочной среде с добавками меди пропорциональна образованию нестабильных медно-целлюлозных комплексов [44].

Ионы железа сорбируются ионообменно в сильнокислой среде ($\text{pH} < 1,90$). При $\text{pH} = 2,00$ ионы железа гидролизуются с образованием положительно заряженного коллоидного золя гидроксида железа, который активно сорбируется отрицательно заряженными целлюлозными волокнами. При дальнейшем увеличении рН золь теряет устойчивость и коагулирует, сорбция уменьшается.

Изучение десорбции ионов железа и меди в растворы органических и минеральных кислот показало, что все железо, поглощенное ионообменно, десорбируется практически полностью. Коллоидные мицеллы гидроксида железа труднее всего десорбируются в кислые растворы. Процесс десорбции меди аналогичен.

В РНБ в конце 1970-х — начале 1980-х гг. изучена немногочисленная на тот момент литература об инактивации металлов-катализаторов окислительной деструкции целлюлозы и бумаги и предложены способы решения этой проблемы. Перспективный путь инактивации катионов металлов-катализаторов — в использовании комплексонов, обработка которыми бумаги значительно снижает каталитическую активность ионов тяжелых металлов даже при условии, что они не могут быть полностью удалены из бумаги [36, 37].

Комплексоны — органические соединения, сочетающие в молекуле основные и кислотные центры. Они представляют собой хелатообразующие реагенты, которые посредством катионной связи образуют с катионами комплексы, напоминающие по виду клешню (хелат). В зависимости от количества функциональных

групп, способных к координационной связи с ионами металлов, различают двух-, трех-, четырехдетантные комплексообразующие реагенты. В соответствии со своей детантностью они могут образовывать определенное число циклов с катионом металла [44, 45]. Отличительная особенность хелатных соединений — высокая термодинамическая устойчивость, которая обусловлена пространственно выгодным расположением всех группировок, участвующих в реакции комплексообразования. Это, в свою очередь, даёт возможность использования в комплексе всех донорных атомов хелата. Устойчивость комплекса, образованного хелатом и катионом металла, характеризуется константой его устойчивости. Ионы металлов комплекса способны обмениваться на ионы свободных металлов. Процесс этот может идти в несколько стадий, иногда с частичным раскрытием цикла и образованием новых связей металл-лиганд. Возможность протекания реакций обмена, механизм, скорость образования нового комплекса и его устойчивость зависят от рН среды. Хелатные соединения имеют еще одно важное свойство — селективность. Селективность хелата к определенному катиону достигается введением в его молекулу специфических функциональных групп или гетероатомов O, N, S, способных координировать ионы металлов [44, 46].

Комплексные соединения образуются в результате взаимодействия катиона с полностью диссоциированным анионом комплексона.

Идея комплексообразования лежит в основе применения хелатов для устранения токсичности сточных вод электрохимических производств. Снижение биологической активности металлов в составе комплексонатов открывает пути более широкого использования комплексонов для очистки воды [47, 48]. В литературе отмечалась перспективность внедрения комплексонов в целлюлозно-бумажное производство, например, при промывке бурой массы перед отбеливанием или на стадии добавления антихлора для стабилизации цвета, использования их в качестве антиоксиданта в производстве сульфитной целлюлозы [49, 50]. Во второй половине XX в. с помощью комплексонов решена проблема отмывки котельных накипей и отложений на поверхности оборудования, их с успехом использовали для лечения известкового хлороза у растений. Способ удаления тяжелых металлов из вин с помощью нитрилтрифосфорной кислоты постепенно вытеснил принятую в виноделии обработку с использованием желтой кровяной соли [51, 52].

Типичный и известный представитель комплексонов трилон Б — динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) — является удобным в использовании и эффективным средством, тормозящим окислительную деградацию бумаги. ЭДТА образует комплексы с каждым элементом в строго определенных и достаточно узких границах значений pH. При значении pH бумаги, равном 7,0–9,0, ЭДТА прочно связывает в комплекс присутствующие в избытке ионы кальция. Применение в производстве бумаги соединений кальция увеличивает значение pH процесса до нейтрального или чуть выше и препятствует образованию комплекса ЭДТА с железом. Поэтому большой интерес представляют комплексообразующие свойства аналога ЭДТА — диэтиленetriаминпентауксусной кислоты (ДТПА), которая является одним из наиболее универсальных органических лигандов. ДТПА наиболее эффективна по отношению к ионам щелочноземельных металлов и металлов переменной валентности [44, 49, 53]. Почти во всех случаях комплексы ионов металлов с ДТПА устойчивее соответствующих комплексов с ЭДТА (табл. 1).

Таблица 1

**Константы устойчивости комплексов ЭДТА и ДТПА
с катионами металлов***

Катионы металлов	Константа устойчивости комплексов металлов с ДТПА	Константа устойчивости комплексов металлов с ЭДТА
Mg ²⁺	9,05	8,69
Ca ²⁺	10,89	10,70
Cu ²⁺	21,53	18,80
Ni ²⁺	20,22	18,62
Fe ³⁺	27,50	25,16
Co ²⁺	19,27	16,31
Fe ²⁺	15,97	14,33
Mn ²⁺	15,60	14,04

*Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексоны металлов. М. : Химия, 1988. 543 с.

Это связано, во-первых, с увеличением числа донорных атомов, способных образовывать большее число хелатных циклов, во-вторых, с ростом основности атомов азота ДТПА, что приводит к возникновению более прочной связи комплексон-металл.

Исследования, выполненные в РНБ в 80-е годы XX в., показали, что наличие ионов железа и меди в бумаге способствуют снижению ее белизны, механической прочности, значения рН водной вытяжки в процессе тепло-влажного искусственного старения.

В работе были использованы диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА), оксиэтилидендифосфовая кислота (ОЭДФ) и нитрилтриметилфосфовая кислота (НТФ), образующие в водных растворах с ионами металлов переменной валентности, в частности с ионами железа и меди, малодиссоциированные стабильные комплексы с высокими константами устойчивости: Исследована бумага трех видов, в которой определено содержание ионов железа Fe^{3+} и меди Cu^{2+} (табл. 2).

Таблица 2

Содержание ионов железа Fe^{3+} и меди Cu^{2+} в бумаге*

Вид бумаги	Содержание ионов, %	
	Fe^{3+}	Cu^{2+}
Газетная	0,0057	0,0027
Офсетная	0,0169	0,0016
Опытной выработки из 100 % сульфитной целлюлозы	0,0056	0,0005

*Определение содержания ионов железа и меди выполнялось в соответствии с ГОСТ 18462 и ГОСТ 13525.10 соответственно.

Образцы бумаги обрабатывались комплексонами. При этом варьировались тип комплексона, его концентрация, температура и значение рН среды, длительность обработки и промывки. Результаты экспериментов показали, что лучшие условия обработки бумаги ДТПА и ОЭДФ для экстракции Fe^{3+} следующие: концентрация раствора комплексона — 2 %, время обработки — 1 ч,

температура — 60 °С, рН среды — 5,4, время промывки — 0,5 ч. Экстракция ионов Cu^{2+} из бумаги была максимальна при тех же параметрах режима за исключением значения рН среды, которое в данном случае составило 6,5. Среди выбранных хелатов НТФ окрашивает бумагу в желтый цвет. Эффективность действия ОЭДФ и ДТПА близка, но для дальнейших исследований предпочтен раствор ДТПА как более универсальный для большого числа катионов металлов и действующий в широком диапазоне значений рН. В таблице 3 представлены количественные значения ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} , экстрагированных из бумаги с помощью ДТПА.

Таблица 3

Экстракция ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} из бумаги раствором ДТПА

Вид бумаги	Экстракция ионов Fe^{3+} , % из бумаги при различных значениях рН раствора			Экстракция ионов Cu^{2+} , % из бумаги при различных значениях рН раствора		
	3,4	5,4	6,5	3,4	5,4	6,5
Газетная	61,0	74,0	57,0	87,0	91,0	93,0
Офсетная	10,0	17,0	16,0	75,0	77,0	86,0
Опытной выработки из 100 % сульфитной целлюлозы	34,0	59,0	58,0	64,0	76,0	84,0

Из данных таблицы 3 следует, что медь экстрагируется из бумаги лучше железа, но максимальная степень экстракции в обоих случаях достигается в газетной бумаге. Удовлетворительная степень десорбции одновременно ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} достигается в интервале значений рН 5,4—6,5 [54, 55].

Уменьшение содержания ионов железа и меди в бумаге способствует замедлению ее окислительной деструкции и возрастанию стабильности в процессе старения (рис. 6, 7).

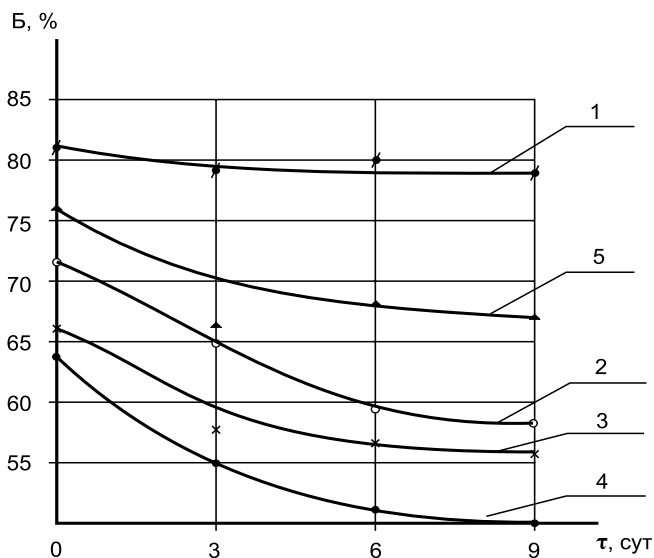
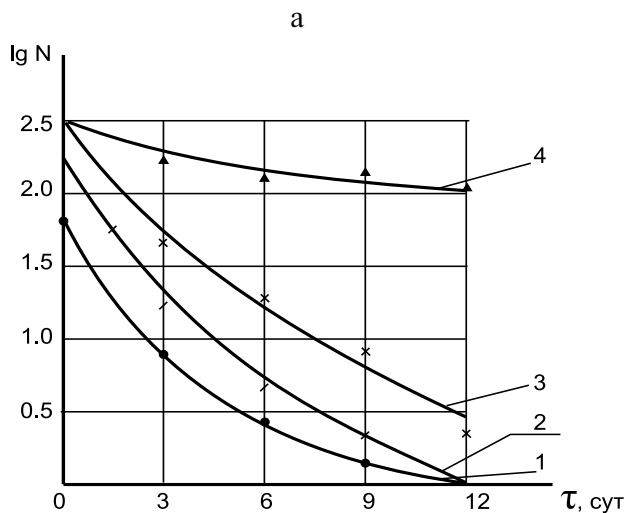


Рис. 6*. Изменение белизны (Б) бумаги из сульфитной целлюлозы при различном содержании в ней ионов железа и меди (%) в зависимости от времени влажного теплового искусственного старения (τ): 1 — железа 0,0038; 2 — железа 0,0158, меди — 0,0023; 3 — железа 0,0176; 4 — меди 0,0098; 5 — бумага позиции 2 обработана раствором ДТПА, железа 0087, меди 0017

*Добрусина С. А., Чернина Е. С. Консервация документов: наука и практика / РНБ. СПб., 2013. С. 130.



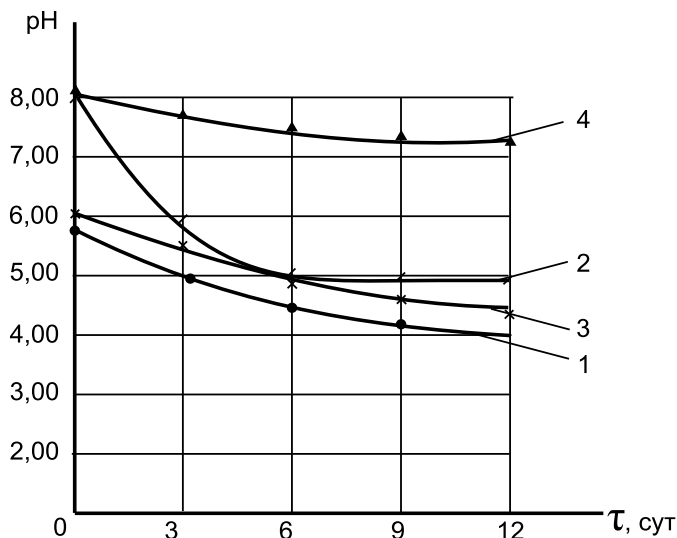


Рис. 7. Изменение в зависимости от времени влажного теплового искусственного старения (τ) свойств: а) — величины сопротивления излому; б) — pH водной вытяжки газетной бумаги, подвергнутой различным видам стабилизации: 1 — необработанная бумага; 2 — обработанная буфером Барроу; 3 — раствором ДТПА; 4 — ДТПА и буфером Барроу

Обработка образцов бумаги раствором ДТПА приводит к возрастанию значений измеренных показателей на протяжении всего процесса искусственного старения. Совмещение процессов инактивации ионов металлов-катализаторов окислительной деструкции раствором ДТПА в соответствии с выбранным режимом и нейтрализации кислотности бумаги смесью растворов гидрокарбонатов кальция и магния концентрацией $6,5 \cdot 10^{-3}$ г-экв./л при pH=7,25 показали высокую эффективность обработки для бумаги разных видов. Но для газетной бумаги совместная обработка значительно превышает эффект, получаемый при обработке каждым реагентом в отдельности. В целом появилась возможность утверждать, что по стабилизирующему действию водная обработка бумаги комплексом и буфером Барроу не уступает, а в отдельных случаях превосходит действие неводных растворов алкоголятов магния [56].

Применительно к процессу реставрации нельзя не сказать о влиянии на бумагу состава используемой воды, которая может содержать ионы металлов-катализаторов. Удалить продукты деструкции, исключив таким образом их каталитическое влияние на дальнейшие процессы окисления и гидролиза, можно с помощью промывки документа. Промывка позволяет повысить прочность и белизну бумаги. Кроме традиционной промывки при ручной реставрации документов на бумаге, где должна использоваться деионизированная либо насыщенная ионами кальция вода, большое ее количество необходимо в процессе механизированной реставрации листов бумаги при восполнении утраченных частей бумажной массой на специализированном оборудовании. Попадания металлов в реставрируемый комплекс удастся избежать, используя воду, предварительно обработанную хелатами либо пропущенную через сорбенты различного вида. Хорошие результаты получены при использовании в качестве сорбента волокнистого ионита фосфата целлюлозы [9].

После промывки значение pH бумаги не выше 7,0, поскольку в нее не вводятся щелочные агенты, кислотные группы не нейтрализуются и не образуется какой-либо щелочной резерв, способный замедлить химические процессы деструкции бумаги. Введение щелочных соединений — метод нейтрализации кислотности — один из важнейших методов повышения долговечности бумаги.

2. СПОСОБЫ СТАБИЛИЗАЦИИ БУМАГИ

Одной из основных причин недолговечности бумаги является гидролитическая деструкция целлюлозы, катализируемая кислотами, которые накапливаются в бумаге в процессе ее естественного старения. Причины этого явления многообразны. Все факторы, вызывающие изменение свойств бумаги с течением времени, можно условно разделить на внутренние и внешние.

Внутренние факторы связаны с технологией производства волокнистых полуфабрикатов и бумаги, в процессе которого применялись химические вещества, инициирующие процессы химической деструкции целлюлозы и бумаги, т. е. зависят от вида волокна, способа производства бумаги, применения вспомогательных веществ при проклейке и наполнении и т. п. При создании книги также используются недолговечные материалы и химические соединения. Один из важнейших внутренних факторов — недолговечное сырье для производства бумаги.

Внешние факторы — воздействие окружающей среды (относительная влажность и температура воздуха, микроорганизмы, газообразные примеси воздушной среды — оксиды серы, азота, органические кислоты), обработка и использование документа. Внешние и внутренние факторы могут действовать одновременно и обладать синергическим эффектом.

Появление в 70-х годах XIX в. древесной целлюлозы и применение ее для изготовления бумаги вызвало резкое снижение срока службы бумаги. Примерно в это же время получило широкое распространение еще более дешевое сырье — древесная масса. Современная газетная бумага содержит в своей композиции около 75 % древесной массы и является самой недолговечной. Такая бумага в течение хранения теряет каждые 7,5 лет 50 % первоначальной прочности по показателю сопротивления излому [57], что связано с высоким содержанием лигнина и низкомолекулярных фракций целлюлозы, которые легче подвергаются действию деструктирующих агентов.

Однако не только вид волокна влияет на долговечность бумаги. Технологические режимы варки, отбелки изменяют природу

прочного полимерного материала, каким является целлюлоза, и оставляют в ней свои «следы» в виде кислот, пероксидов, ионов металлов переменной валентности. Повышенное количество кислотных групп содержит современная бумага большинства видов. В присутствии влаги, адсорбированной из воздуха, кислота инициирует гидролитическую деструкцию целлюлозы. Протекающие при старении окислительные процессы, в свою очередь, увеличивают кислотность бумаги. Еще в середине XX в. сделано интересное предположение [58], что в присутствии ионов металлов, таких как железо и марганец, происходит окисление диоксида серы, сорбированного бумагой из окружающей среды, до серного ангидрида и последующая его гидратация с образованием серной кислоты, катализирующей гидролитическую деструкцию целлюлозы. Этот комплекс реакций ведет к разрушению бумаги.

Каковы же источники кислоты в бумаге помимо обусловленных химическими превращениями самой целлюлозы? В современной бумаге это присутствие сульфата алюминия, применяемого при ее проклейке и наполнении. Наличие сульфат-иона в составе солей постоянной жесткости воды, присутствие кислых продуктов, оставшихся после варки и отбеливания целлюлозы, также представляют собой источники кислоты в бумаге. Нанесение на готовую бумагу красок, чернил определенного состава часто приводит к увеличению кислотности бумаги. В процессе хранения бумага активно поглощает из загрязненного воздуха диоксид серы, оксиды азота, диоксид углерода, озон. Степень абсорбции бумагой кислых компонентов в значительной степени зависит от буферной емкости бумаги по отношению к ним, относительной влажности воздуха и других факторов.

Источниками кислоты могут служить адсорбированные бумагой продукты разрушения современных переплетных материалов, полученных на основе нитроцеллюлозы. Поражение бумаги некоторыми видами целлюлозоразрушающих грибов также сопровождается накоплением в ней кислых продуктов, образовавшихся в результате жизнедеятельности микромицетов. В итоге бумага, хранящаяся длительное время в библиотеках и архивах, приобретает кислую реакцию (рН 3,2–5,0).

2.1. Нейтрализация кислотности и создание щелочного резерва в бумаге

Прежде чем говорить о различных методах нейтрализации кислотности бумаги, обратим внимание на то положение, которое занимает этот вид обработки в технологии реставрационных работ. Нейтрализация, как правило, является одним из заключительных этапов реставрации. При нейтрализации ставится цель не упрочнить бумагу, а уменьшить скорость ее деструкции в процессе естественного старения при хранении. Этот вид обработки важен как для хрупких, в значительной степени поврежденных кислотой документов, так и для тех, повреждение которых еще не ярко выражено, но бумага имеет низкое значение рН. Нейтрализация кислотности — не универсальное средство спасения документов. Она необходима, если бумага еще имеет достаточную прочность (не менее 10 двойных перегибов) [59]. В противном случае нейтрализация нецелесообразна, так как не сможет продлить срок службы сильно деструктированной кислотой бумаги.

На процесс нейтрализации влияют композиционный состав и значение рН обрабатываемой бумаги, состав и качество материала записи информации, природа нейтрализующего раствора, его концентрация, технология и длительность обработки.

Об эффективности нейтрализации в первую очередь судят по значению рН бумаги и содержанию щелочного резерва, остающегося в бумаге после обработки. Введение в бумагу щелочного агента, как правило, сопровождается не только непосредственной нейтрализацией присутствующих в ней кислот, продуктов деструкции целлюлозы и сопутствующих компонентов кислотного характера. Избыток нейтрализующего вещества, переходит в нерастворимое состояние, адсорбируясь на волокнах, заполняет межволоконное пространство и служит своеобразным буфером в бумаге при ее дальнейшем хранении. Именно в этом случае речь идет о щелочном запасе, щелочном резерве, способствующем сохранению эксплуатационных свойств бумаги (и документа) во времени.

Количество вводимого буфера дискутируется до настоящего времени. Чаще всего ориентировались на его содержание в 2—3 % от массы воздушно-сухих волокон целлюлозы, рассчитанное по

карбонату кальция. Международные стандарты на долговечную бумагу ISO (Международная организация по стандартизации) ISO 9706:1994 «Информация и документация. Бумага для документов. Требования к долговечности» и ISO 11108:1996 «Информация и документация. Архивная бумага. Требования к прочности и долговечности» определяют минимальное количество щелочного резерва, соответствующее 0,4 моль/кг кислоты, т. е. равное 0,2 моль/кг карбонатов щелочноземельных металлов или 2 % карбоната кальция. В соответствии с этими стандартами значение pH бумаги, измеренное в водном холодном экстракте в соответствии с ISO 6588, должно находиться в пределах 7,5–10,0.

Американский стандарт ANSI (American National Standards Institute) Z39/48:1992 и немецкий стандарт DIN (Deutsches Institut für Normung) 6738:2007-03 устанавливают такое же количество щелочного резерва.

Однако по современным рекомендациям DIN величина щелочного резерва устанавливается более низкая (0,06–0,24 моль/кг или 0,5–2,0 % карбоната магния), чтобы избежать возможной щелочной деградации целлюлозы [60]. Определение щелочного резерва и степени полимеризации целлюлозы в процессе ускоренного старения показало, что степень деградации целлюлозы уменьшается с ростом значения щелочного резерва, поэтому щелочной резерв в 0,8–1,0 % карбоната магния предложен в качестве минимального. Для предотвращения деструкции целлюлозы в течение длительного периода значение щелочного резерва должно быть 1,0–1,3 %. Кроме собственно наличия щелочного резерва, чрезвычайно важным является равномерность распределения щелочного буфера не только по поверхности, но и по всему объему листа бумаги.

1.1.1. Методы обработки в водных и неводных растворах

Первые сведения о нейтрализации относятся к 1930 г., когда на XXII съезде архивистов в Вене предложено нейтрализовать кислотность бумаги водным раствором аммиака, а в случае неводостойких красок или чернил — газообразным аммиаком. В 1960-е гг. этот способ принят также в отечественной практике [61, 62]. Однако ис-

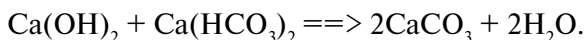
следования показали, что с помощью аммиака достигается временный эффект нейтрализации, так как аммиак быстро улетучивается и бумага через сутки приобретает кислую реакцию [63].

Огромный вклад в дело консервации документов внес американский ученый и исследователь Уи. Барроу. Одним из разрабатываемых им направлений явилась нейтрализация кислотности бумаги. Все способы, предложенные Уи. Барроу, основаны на введении в бумагу соединений щелочноземельных металлов, в частности кальция и магния.

Среди рекомендуемых соединений — водные растворы гидрокарбонатов кальция и магния; раствор гидроксида кальция, смесь растворов гидроксида и гидрокарбоната кальция [64, 65].

Применение гидроксида кальция целесообразно для реставрационной мастерской с ограниченными возможностями. Растворяют 1,5 г сухого гидроксида кальция в 1 л дистиллированной воды. Получают насыщенный раствор, который затем разбавляют водой (1:1). Концентрация 0,01 М рекомендуется чаще всего. Нейтрализацию выполняют погружением в раствор на 30 мин. Бумага, содержащая в своем составе древесную целлюлозу и древесную массу, после обработки желтеет, но в ходе старения пожелтение по сравнению с необработанной бумагой замедляется. Поверхность бумаги, изготовленной из хлопковых или льняных волокон, приобретает небольшую зернистость. Перед обработкой гидроксидом кальция желательна промывка документа в смеси этанол-вода. При погружении в раствор (и в меньшей степени при флотации) возникает опасность для текста, выполненного железо-галловыми и анилиновыми чернилами.

При использовании смеси растворов гидроксида и гидрокарбоната кальция гидроксид кальция расходуется непосредственно на нейтрализацию кислых групп целлюлозы, а оставшаяся часть вступает в реакцию с гидрокарбонатом кальция:



Образующийся карбонат кальция, осаждающийся на волокнах целлюлозы и в межволоконном пространстве, гарантирует бумаге нейтральное значение pH на длительный период.

Так называемый «метод двух ванн» с использованием хлорида кальция CaCl_2 и карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (патент на способ нейтрализации кислотности получен в 1975 г. в США) сочтен неприемлемым из-за нежелательности введения в бумагу хлорида [66].

Хороший эффект достигается при обработке бумаги раствором метабората кальция, меловой суспензией концентрацией 0,02–0,05 %, приготовленной на насыщенном растворе карбоната кальция [67, 68].

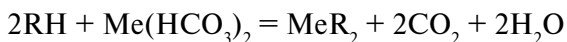
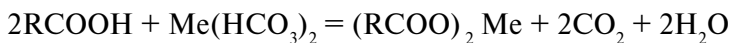
Вместе с тем изучение возможности использования водного раствора гидрокарбоната кальция привело к признанию этой обработки неудовлетворительной, хотя после сухого искусственного старения были получены хорошие результаты. Отрицательная оценка базировалась на малом увеличении значения рН, слишком низком щелочном резерве и пожелтении бумаги из древесной целлюлозы непосредственно после обработки и после искусственного старения.

Ограниченно рекомендуют водный раствор тетрабората натрия $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ для бумаги, не содержащей древесную массу, поскольку резкое снижение прочности бумаги с древесной массой происходит уже после обработки. Этот метод использовали французские реставраторы в 60-е гг. XX в. Обработка выполняется погружением на 20 мин в 3 %-ный водный раствор. Достигается хороший нейтрализующий эффект, определяемый по значению рН, которое находится в щелочной области и после старения. Получены удовлетворительные результаты по прочности после сухого и тепло-влажного старения, но если после сухого старения пожелтение бумаги замедляется, то после влажного возрастает. К отрицательным моментам исследователи относят возможность окисления некоторых белковых соединений, таких как казеин, в связи с чем работа требует осторожности в случае бумаги с покрытием или с некоторыми красками, например темперой. Кроме того, продуктом гидролиза тетрабората натрия является борная кислота, что способствует дальнейшему повреждению бумаги. Отмечены резкое снижение степени полимеризации при влажном тепловом старении в присутствии ионов железа. Обработка раствором тетрабората натрия проигрывает при сравнении с воздействием гидроксида кальция и гидрокарбонат магния [69].

Были попытки использовать восстановительную обработку боргидридом натрия $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для стабилизации бумаги. По данным ИК-спектроскопии боргидрид натрия способен восстанавливать альдегидные и кетонные группы, но при этом деполимеризовать целлюлозу. В водных растворах он гидролизует до Na_3BO_3 и H_2 , причем гидролиз, катализируемый ионами металлов переменной валентности, ускоряется в кислых и замедляется в щелочных растворах.

Несмотря на то что в литературе встречается критическая оценка предложенных Уи. Барроу различных методов нейтрализации (например, более целесообразным считается использование ненасыщенного раствора гидрокарбоната магния), наиболее эффективным оказался насыщенный раствор смеси гидрокарбонатов кальция и магния, вошедший в практику под названием *буфер Барроу* [70, 71]. В процессе обработки «по Барроу» листы бумаги выдерживают в растворе гидрокарбонатов кальция и магния, затем сушат на воздухе, что сопровождается ионообменом между водородом карбоксильных групп целлюлозы и продуктов ее деструкции, с одной стороны, и катионами кальция и магния — с другой. Одновременно происходит нейтрализация кислых групп целлюлозной цепи, накопленных бумагой при ее изготовлении и хранении.

Часть вводимых солей переходит в нерастворимое состояние и оседает на волокнах, играя роль буфера:



Все методы нейтрализации, основанные на применении солей щелочноземельных металлов, устраняют дефекты технологического процесса изготовления бумаги, обуславливающие низкое значение pH, изменяют кислую природу самой целлюлозы, освобождают бумагу от продуктов деструкции, накопленных при хранении, и создают в бумаге буфер — щелочной запас, гарантирующий ей нейтральное значение pH на длительный период. Результаты исследований свидетельствуют о том, что бумага, обработанная буфером Барроу, достаточно долговечна.

При изучении влияния ионов магния, кальция, стронция, бария на механические свойства бумаги обнаружено, что изменение показателя прочности на излом и относительного удлинения бумаги с магнием минимально, бумаги с барием — максимально. По способности снижать разрывную длину катионы располагаются в ряд: магний < кальций < стронций < барий [72].

Известно, что катионообменные свойства целлюлозы определяются содержащимися в ней карбоксильными группами. На рис. 8 видно, что ионообменное поглощение возрастает с увеличением концентрации раствора и ростом атомной массы катионов. При сорбции ионы частично дегидратируются, поэтому с ростом энергии гидратации уменьшается сорбируемость катионов. В ряду магний — кальций — стронций — барий энергия гидратации уменьшается от магния к барию, следовательно, лучше всего сорбируется барий, хуже — магний.

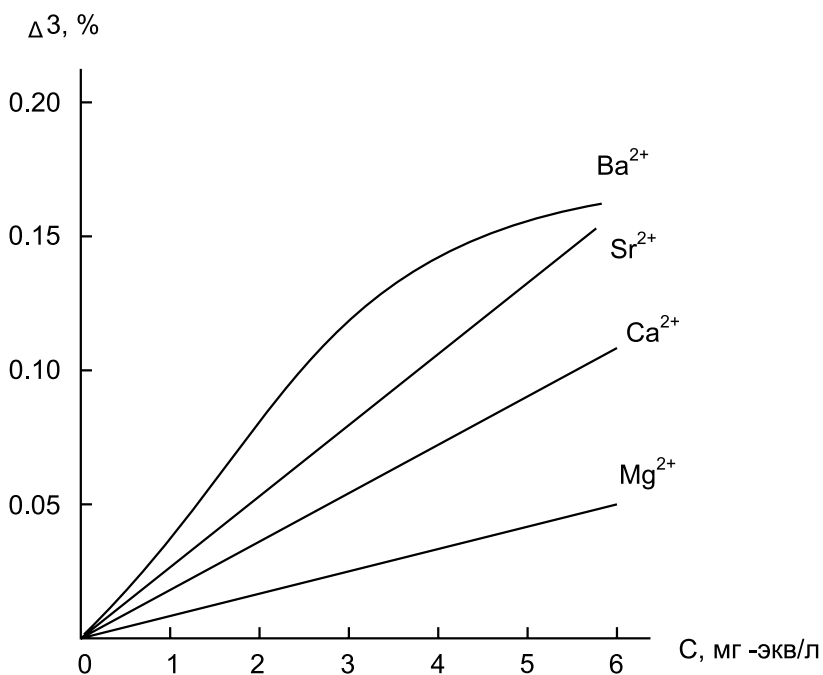


Рис. 8. Обменное поглощение целлюлозы в зависимости от концентрации растворов солей [72]

В действии на бумагу соединений кальция и магния имеются существенные различия. В первом случае образуется кальцит CaCO_3 , во втором вместо магнезита MgCO_3 образуются водо- и гидроксилсодержащие карбонаты: $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, все вместе характеризуемые как основной карбонат магния. Благодаря прочной гидратной оболочке эти соединения хуже удерживаются волокнами целлюлозы, чем кальцит. Кроме того, при наличии в бумаге сульфата алюминия образующаяся серная кислота реагирует с карбонатами с образованием гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и кристаллогидратов магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Гипс обладает малой растворимостью в воде, в то время как кристаллогидраты магния растворимы в воде. В присутствии влаги это свойство магниевых солей может способствовать повышению кислотности бумаги. Более легкая гидратация ионов магния, затрудняющая их адсорбцию целлюлозным волокном по сравнению с ионами кальция, является фактом, нежелательным при нейтрализации бумаги. Однако наименьшее отрицательное влияние на прочностные свойства целлюлозы и бумаги позволяют считать магний, как и кальций, одним из лучших агентов, стабилизирующих бумагу.

Как правило, и многими экспериментами этот факт подтвержден, бумага, обработанная водным раствором гидрокарбоната магния, более стабильна в процессе искусственного тепло-влажностного старения, чем необработанная. Однако исследования, выполненные в Институте патологии книги в Риме [73] показали, что после сухого ускоренного искусственного старения при $t=105^\circ\text{C}$ степень полимеризации обработанной бумаги снизилась более значительно, чем необработанной. Было оценено действие растворов солей и гидроксидов щелочноземельных и щелочных металлов на бумагу. С помощью атомно-адсорбционной спектроскопии показано, что даже самая чистая бумага промышленного производства, например, ватман для хроматографии, содержит следы щелочных и щелочноземельных металлов. Бумага была «деионизирована», обработана солями магния и подвергнута искусственному старению как во «влажных», так и в «сухих» условиях. Оказалось, что обработка солями магния во всех случаях оказывала высокое стабилизирующее действие.

В условиях сухого старения содержание влаги в бумаге минимально, но достаточно для образования щелочей из «следов» натриевых солей, обычно присутствующих в бумаге. Этих щелочей достаточно для защитного действия. Соли кальция и магния, имея низкую растворимость, не могут обеспечить достаточное количество гидроксидов для стабилизирующего действия в процессе сухого старения. При обработке ими бумаги удаляется то незначительное количество карбоната натрия, которое стабилизирует бумагу в процессе сухого старения.

В процессе тепло-влажного старения, т. е. в присутствии большего количества влаги, возникает чрезмерная концентрация щелочи за счет солей натрия, что может привести к щелочной деградации целлюлозы и снижению ее степени полимеризации.

В 1960–1970-е гг. в РНБ способ нейтрализации по Барроу экспериментально проверен, детально изучен и внедрен в практику работы реставрационного подразделения. Хорошие результаты получены при обработке углекислыми солями кальция и магния писчей и печатной бумаги документов. Особенно эффективна обработка газетной бумаги. С внедрением в 1970-е гг. реставрации газет методом ламинирования в технологию процесса как обязательная предварительная операция введена нейтрализация кислотности бумаги буфером Барроу. Исследованиями установлено, что продолжительность нейтрализующей обработки может составлять 1 ч независимо от исходного значения pH, впитывающей способности бумаги и степени ее проклейки. Оценка способности нейтрализованной бумаги различного состава сохранять прочность на излом после искусственного старения показала, что присутствие в бумаге проклеивающих веществ понижает стабилизирующий эффект нейтрализации, причем для бумаги из сульфитной целлюлозы этот процесс сказывается сильнее [74].

При обработке нейтрализующими растворами отмечено незначительное упрочнение бумаги из хлопковой и сульфатной целлюлозы. Возможность возникновения межмолекулярных связей с участием катионов кальция и магния исследована с помощью ядерно-магнитного резонанса. Высказано предположение, что результат влияния катионов кальция и магния на межмолекулярное взаимодействие фрагментов цепей целлюлозы связан

с вовлечением активных центров пиранозного кольца в координационную сферу иона, адсорбированного на соседней молекуле целлюлозы. При этом возможна либо гибридизация связей, либо усиление роли одинарной связи.

Эффективным оказался опыт использования при реставрации упрочняющих составов, приготовленных на растворах гидрокарбонатов кальция и магния. В результате наряду со стабилизирующим действием достигается значительное упрочнение.

Параллельно с использованием буфера Барроу учеными разных стран опробовано большое количество реагентов и способов обработки ими документов в целях нейтрализации кислотности и введения щелочного резерва. Изучено воздействие растворов в воде и органических растворителях (поскольку водная обработка неприменима к материалам с неводостойкими текстами и красочными покрытиями), введение в бумагу путем погружения и распыления, предложены массовые методы с использованием специального оборудования. Как правило, во всех случаях отмечали положительные моменты и недостатки. Большинство методов, получивших признание в течение определенного периода, со временем было отвергнуто.

Помимо нейтрализации аммиаком из-за кратковременности действия отвергнуто использование ацетата кальция и в водном растворе, и в органических растворителях — спиртах. Водные растворы ацетата магния не получили применения, так как достигаемое значение рН оказалось недостаточным. При искусственном старении образцы желтеют, значение рН смещается в кислую область. В присутствии влаги оставшийся ацетат магния гидролизуются с образованием уксусной кислоты, которая затем воздействует на целлюлозу.

Неводная нейтрализация впервые осуществлена в начале 90-х гг. XIX в. в Музее Виктории и Альберта (Лондон), когда из-за использования для освещения газа, содержащего серу, картины были повреждены диоксидом серы, образующимся при сгорании газа. Для нейтрализации использовали растворы гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в метаноле, что в тот момент явилось хорошим решением, так как в процессе обработки происходило образование сульфата бария, безвредного и для картин, и для людей.

Оценка возможности применения для нейтрализации кислотности неводных растворов гидроксида бария $Ba(OH)_2$ в работах исследователей различна. Так рекомендован к использованию 1 %-ный раствор в метаноле [66]. Нейтрализация проводится погружением документа в раствор на 20 мин. Обработка обеспечивает хорошую механическую прочность, не снижающуюся в процессе старения. Эффективность близка к результатам, достигаемым при использовании гидрокарбоната магния. Хотя отмечается замедление пожелтения при старении, недостатки подтверждаются, и к ним прибавляется низкая стойкость к раствору текстов, выполненных анилиновыми чернилами, пастой для шариковых ручек. Хорошо переносят обработку тексты, выполненные железо-галловыми чернилами. Кроме того, получение раствора и его использование сопряжено с некоторыми сложностями. Получить прозрачный раствор трудно, так как при взаимодействии диоксида углерода воздуха с гидроксидом бария образуется карбонат бария, который, реагируя с серным ангидридом и влагой, содержащимися в атмосфере, образует нерастворимые соли, мешающие проникновению гидроксида бария в бумагу. Работу необходимо выполнять в перчатках в вытяжном шкафу, так как раствор токсичен. Метод широкого применения не нашел.

В целом исследования и практика работы показали перспективность использования для нейтрализации как водных, так и неводных растворов соединений кальция и магния.

Особый интерес вызывает применение дисперсий микро- и наночастиц гидроксидов кальция и магния в спиртах [75]. Одно из важных преимуществ нейтрализации посредством наночастиц — быстрый переход гидроксидов кальция или магния в соответствующие соли, карбонаты, что позволяет избежать щелочной деградации целлюлозы, возможной при длительном контакте с гидроксидами в водных растворах. Кроме того, метод безопасен для окружающей среды, прост и низкокзатратен.

В 1970-е гг. для одновременного упрочнения и нейтрализации кислотности бумаги пытались использовать препарат под общим названием «Регнал» [76], представлявший собой смесь поливинилацеталей, растворенных в сильных органических растворителях: хлороформе, трихлорэтилене или высококипящих спиртах. Вве-

дение в раствор неорганических добавок, таких как ацетат магния $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, обуславливало нейтрализующее действие «Регнала». Однако необходимость защиты дыхательных путей реставратора, нестойкость отдельных пигментов к органическим растворителям и низкое значение pH после обработки не позволили препарату получить широкое распространение.

Предложение использовать циклогексиламинкарбонат для нейтрализации материалов, не поддающихся водной обработке, также не нашло применения. Циклогексиламинкарбонат — первичный амин. Как известно, первичные амины реагируют с целлюлозой с образованием желто-коричневых продуктов, которые являются причиной снижения белизны бумаги после обработки. Циклогексиламинкарбонат может вызвать изменение цвета или обесцвечивание органических красителей, а иногда даже железо-галловых чернил. Кроме того, при его взаимодействии с влагой образуется свободный циклогексиламин, который вреден для человека [77].

Интересен контактно-адсорбционный метод нейтрализации кислотности бумаги [78], предусматривающий непосредственный контакт кислого листа бумаги со щелочным, содержащим карбонат кальция, и создание определенных условий для усиления ионного обмена между двумя листами.

Широко известно, что хранить высококачественную бумагу в контакте с низкокачественной и старой, утратившей свои свойства в процессе хранения, недопустимо. Очевидно, реален и обратный вариант: если «больная» бумага заражает «здоровую», то контакт со здоровой бумагой может оказать благоприятное влияние на «больную». Итог будет зависеть от состояния и вида бумаги, находящейся в контакте.

Несколько позднее изучены факторы, влияющие на нейтрализацию бумаги с определенной кислотностью посредством контакта со щелочной бумагой [79]. В качестве кислой бумаги использованы листы бумаги из крафт-целлюлозы ручного отлива с добавлением соляной кислоты, а в качестве щелочной — листы бумаги, содержащей 20 % карбоната кальция. Исследована пачка листов, приведенных в контакт под прессом. Выяснено, что на

скорость нейтрализации влияют длительность контакта щелочной и кислой бумаги, степень шероховатости поверхности бумаги, относительная влажность воздуха и давление в прессе.

Метод нашел свое развитие в исследованиях, выполненных в Библиотеке Российской академии наук, поскольку только щадящие технологии стабилизации возможны для книг, пострадавших при пожаре [80]. Цель работы состояла не только в нейтрализации кислотности термодеструктированной бумаги, но и удалении из нее формальдегида и продуктов пиролиза. В результате выполненного исследования разработан состав тонкой бумаги, в композицию которой входит в качестве адсорбента угольное волокно, а в качестве нейтрализующего агента — обработанная щелочным буфером целлюлоза. По-видимому, для нейтрализации кислотности контактным методом необходимо в дальнейшем разработать «нейтрализующую» тонкую бумагу и изготавливать ее в достаточно больших количествах для библиотек, архивов и музеев, которые не имеют специализированного подразделения реставрации и не располагают необходимым оборудованием. Нейтрализация этим методом проста и экономична.

2.1.2. Технологии массовой нейтрализации кислотности бумаги

Плохое состояние фондов библиотек и архивов мира, напечатанных и написанных на недолговечной бумаге, привело к поиску и развитию технологий массовой обработки документов, обеспечивающих их долговременное хранение.

В 80-е годы XX в. предложен способ, основанный на использовании гетероциклического соединения морфолина в смеси с водой в паровой фазе [81]. Обработка позволяет в 3,5 раза замедлить процесс старения бумаги. Производительность опытной установки — 50 книг в час. Морфолин — мягкое, умеренно летучее основание средней силы, хороший растворитель, в химических реакциях ведет себя как типичный вторичный амин. Морфолин обладает свойствами, определяющими его адсорбцию и удерживание бумагой: амины адсорбируются поверхностями многих материалов, имеют щелочное значение pH, способствуют набуханию аморфных областей целлюлозы. Однако есть предположение, что

морфолин в определенных условиях может воздействовать и на кристаллитные области целлюлозы, превращая их в некристаллитные. Следовательно, последняя характеристика морфолина распространяется не только на аморфные участки целлюлозных цепей.

Исследование обработки бумаги в парах N-метилморфолина и морфолина показало [74], что оба реагента обеспечивают бумаге определенный уровень стабильности, по прочности на излом близкий к достигаемому стабилизацией буфером Барроу. Но значение pH водного экстракта бумаги, обработанной обоими реагентами, хотя и сохраняются в течение всего периода искусственного старения, находятся в умеренно кислой области (5,5–6,5). Заметно резкое пожелтение бумаги, содержащей древесную массу, и сильный, длительное время не исчезающий запах бумаги после обработки. Предельно допустимая концентрация морфолина в воздухе рабочей зоны — 0,5 мг/м³. Поэтому в течение обработки необходим постоянный контроль концентрации морфолина в воздухе и вокруг обработанных книг.

Известен также немецкий патент на метод консервации документов на бумаге, заключающийся в обработке книг в вакуумированной камере последовательно подаваемой смесью газов — аммиака, водяного пара и этиленоксида [82]. Образующиеся аминсоединения катализируют реакции этерификации этиленоксида с кислотными группами целлюлозы и служат щелочным буфером в бумаге. Метод оригинален, доступен для промышленного внедрения, однако присутствие токсичного этиленоксида делает невозможным его широкое применение.

Среди технологий массовой нейтрализации в конце XX в. наибольшую известность получила разработанная в США, в которой основным реагентом является диэтилцинк ($C_2H_5)_2Zn$) [41, 83]. Диэтилцинк — легко летучая бесцветная жидкость, температура кипения 117,6 °C; на воздухе самовоспламеняется, с водой реагирует со взрывом [84].

Предварительно вакуумированные в камере книги подвергаются обработке парами диэтилцинка. Процесс длится приблизительно 60 ч и проходит в три этапа: сушка (около 30 ч), пропитка (8 ч), регидратация (около 22 ч). Для обработки материалы поме-

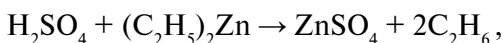
щают в специально сконструированные упаковочные тележки. После пропитки документов диэтилцинком в камеру подаются воздух и пары воды в целях восстановления нормальных атмосферных условий. Регидратация происходит под действием насыщения рециркуляционного инертного газа водой.

При исследованиях эффективности процесса перед его внедрением в конце 1980-х гг. помимо успешной нейтрализации показано, что после обработки происходит возрастание значения сопротивления излому тестируемой бумаги разных видов — офсетной, газетной, для литографской печати, ватмана. Наименьшее возрастание этого показателя характерно для бумаги для литографской печати (15 %) и газетной (23 %). Отмечено как известный факт, что сушка и регидратация и без дополнительных воздействий может привести к упрочнению бумаги благодаря восстановлению водородных связей. Стабильность показателей сохраняется в процессе искусственного старения при температуре 90 °С и относительной влажности воздуха 50 %. Световое старение также дало хорошие результаты. Нейтрализация происходит в газовой фазе, растворитель не используется. Преимущество такой технологии по сравнению с нейтрализацией в жидкой фазе в том, что различные объекты могут быть обработаны без риска повреждения связующих веществ, печатной краски, чернил и других материалов записи информации [85].

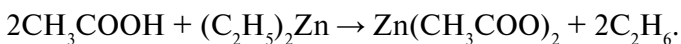
Диэтилцинк выпускается в промышленном масштабе, характеризуется хорошей летучестью, легко проникает в закрытые книги и превращает присутствующие в бумаге и слабые, и сильные кислоты в соответствующие нейтральные соли. При этом создается равномерно распределенный резерв оксида цинка, обеспечивающий защиту бумаги в процессе хранения.

Реакции взаимодействия диэтилцинка с кислотами:

— с сильной кислотой



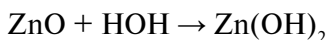
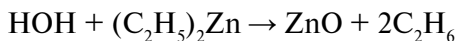
— со слабой кислотой



В процессе реакций образуются этан и соли цинка — сульфат или ацетат цинка или обе соли, значение pH которых находится в

пределах 6,5–7,5. В отличие от других ранее испытанных веществ соли цинка не летучи, поэтому достигается постоянная нейтрализация присутствующих кислот.

Избыток диэтилцинка реагирует с остаточной водой, образуя оксид цинка и гидроксид цинка, которые остаются в бумаге в качестве буфера:



Оксид цинка мало растворим в воде, поэтому значение pH водного экстракта обработанной бумаги около 7,5. Многочисленные испытания с целью проверки воздействия оксида цинка на людей и обрабатываемый материал показали: оксид цинка не вреден в используемых концентрациях и условиях экспозиции.

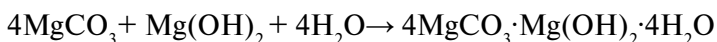
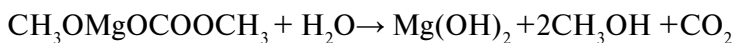
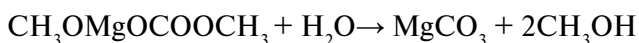
Несмотря на всестороннее исследование технологии и полученные положительные результаты, проверку в Библиотеке конгресса в Вашингтоне, создание установки для реализации процесса, способ не получил дальнейшего развития. Огромный его недостаток состоял в значительной взрывоопасности диэтилцинка и связанным с этим сложным аппаратурным оформлением. В целях безопасности созданная для реализации процесса установка была вынесена за пределы Библиотеки и некоторое время работала в окрестностях Хьюстона [86].

В 70-е годы XX в. широкую известность получили работы американского исследователя Р. Д. Смита, предложившего для стабилизующей обработки бумаги растворы алкоголятов магния в смеси спиртов и хлорфторированных углеводородов [6, 87, 88, 89]. Растворы алкоголятов магния использовали для нейтрализации кислотности бумаги методами погружения документа в раствор, нанесения нейтрализующего состава кистью, распылением.

Одна из первых установок для массовой нейтрализации, разработанная Р. Д. Смитом с соавторами и представленная фирмой Wei T'o, располагалась в Государственном архиве в здании Национальной библиотеки Канады.

Обработка выполняется в камере, производительность которой 150–400 книг за один цикл. Книги, предварительно высушенные

в вакууме, пропитываются под давлением сжиженным нейтрализующим раствором, после чего резким сбросом давления достигается быстрое испарение растворителя. Нейтрализующий агент при этом остается в бумаге. Процесс также требует использования сложной аппаратуры. В качестве нейтрализующего реагента сначала использовался 0,5–1,0 %-ный раствор метоксида магния $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ в смеси метанол-дихлордиформетан, позднее — раствор метилкарбоната метоксида магния $(\text{CH}_3\text{OMgOCOONCH}_3 \cdot \text{CO}_2)$, полученный карбонизацией раствора метоксида магния, который, реагируя с влагой, содержащейся в бумаге, образует смесь основных карбонатов магния и метанол:



Сравнительное исследование двух нейтрализующих агентов показало, что метилкарбонат метоксида магния более стабилен по отношению к воде, что важно при нейтрализации ручным способом. При обработке раствором метоксида магния $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ распылением отмечены многочисленные дефекты: распылительное отверстие блокировалось в случае высокой относительной влажности воздуха, поскольку метоксид магния превращался в гелеобразный оксид магния. Если обработка выполнялась медленно, то также образовывался желатинообразный осадок, после высыхания представляющий собой белые отложения на поверхности бумаги. Этот метод имеет и другие негативные последствия: расплывание чернил, изменение цвета и ясно выраженное пожелтение бумаги.

Обработка бумаги распылением метилкарбоната метоксида магния позволяет получить достаточный щелочной резерв. По показателю прочности хорошие результаты отмечены и после сухого, и после тепло-влажного старения. Бумага, содержащая древесную массу, желтеет, но после длительного старения степень пожелтения газетной бумаги такая же, как необработанной.

При погружении документов в раствор блекнут современные чернила для письма и могут потечь акварельные краски, но железно-галловые чернила не изменяются.

Результаты обработки в значительной степени зависят от концентрации раствора: наилучшие результаты после сухого старения получены при концентрациях 0,02 и 0,03 М. Пожелтение отсутствует. Значения рН после обработки нейтрализующим раствором концентрацией 0,03 М были очень хорошими — выше 8,5. Не наблюдалось отложений на бумаге или шероховатости ее поверхности при использовании раствора, приготовленного в лабораторных условиях и промышленно. Чернила и краски не изменялись. При концентрациях выше 0,05 М снижается сопротивление излому. Для обеспечения щелочного резерва и механической прочности бумаги, в частности показателя сопротивления излому, выбран раствор концентрацией 0,025 М. Исследования показали, что после обработки книг по технологии Wei T'o происходит хорошее проникновение нейтрализующего агента в толщу листа бумаги, достаточно равномерное распределение буфера, улучшается химическая стабильность бумаги в процессе ускоренного старения. С другой стороны, обработка приводит к некоторому повреждению книг [66, 90].

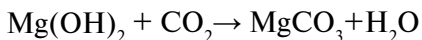
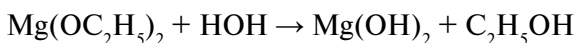
Национальная библиотека Франции использует усовершенствованный процесс Wei T'o в реставрационном центре в Сабле [91]. Нейтрализующим агентом служит смесь метилкарбонатов метоксида и этоксида магния в этаноле, соразработчиком служит тетрафторэтан.

Сравнительная оценка процессов нейтрализации кислотности бумаги диэтилцинком и алкоголями магния выявила преимущества метода, основанного на использовании диэтилцинка [92].

В России в начале 90-х гг. выполнены эксперименты по нейтрализации кислотности бумаги неводными растворами [93]. Исследованием влияния метоксикарбоната магния в метаноле, этоксикарбоната кальция в этаноле, метоксида цинка в метаноле на бумагу различных видов и текст установлено, что наряду с возрастанием стабильности бумаги происходит снижение интенсивности цвета чернил и красок. Вместе с тем показана целесообразность применения растворов этоксикарбоната кальция в этаноле, которые могут конкурировать с метоксикарбонатом магния. Применение раствора метоксида цинка в метаноле невозможно из-за значительного снижения интенсивности цвета красителя после

обработки за счет осаждения гидроксида цинка на поверхности листа. Однако в нашей стране неводная нейтрализация с использованием магнийорганических соединений не нашла применения в основном из-за отсутствия их промышленного производства.

В это же время в Германии компания Battelle Ingenieurtechnik GmbH начала разработку системы для неводной нейтрализации кислотности бумаги. Работа пилотной установки базировалась на технологии, предложенной фирмой Wei T'o. Но в процессе тестирования и дальнейших исследований технология совершенствовалась: заменены основной химический агент и растворитель. Для нейтрализации кислотности бумаги используется смесь этоксидов магния $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и титана $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, растворителем служит гексаметилдисилоксан $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$. После нейтрализации алкоголяты остаются распределенными в бумаге. Под действием атмосферной влаги и диоксида углерода в результате реакций образуются сначала гидроксиды двух металлов и затем карбонат магния и диоксид титана TiO_2 [94, 95]. Первый из продуктов этой реакции долго и успешно использовался для нейтрализации бумаги. Диоксид титана в качестве наполнителя содержится в бумаге многих видов.



Важным моментом является использование в качестве растворителя нетоксичного, безвредного для окружающей среды, хотя и горючего гексаметилдисилоксана. Этот растворитель не воздействует на печатные краски, клеящие вещества, пластики, не оставляет запаха в обработанных книгах и каких-либо следов на бумаге и может быть регенерирован. Поскольку он очень летуч, обработанная бумага может быть быстро высушена.

Процесс состоит из трех стадий и полностью автоматизирован: вакуумная сушка, пропитка нейтрализующим раствором и удаление растворителя. Весь процесс занимает 2 ч. Растворенные в низкокипящем гексаметилдисилоксане этоксида магния и титана образуют тонкодисперсный раствор с очень низким поверхностным натяжением, что очень важно для пропитки нерасплетенных книг.

Книги для снижения влагосодержания бумаги нагревают в вакуумированной камере. Температура бумаги контролируется, максимальное значение может составлять 60 °С. Затем камера заполняется нейтрализующим раствором, которым книги пропитываются в течение нескольких минут. После этого избыток раствора откачивается, растворитель выпаривается из книг и регенерируется. Если до нейтрализации значение рН бумаги документов составляло от 4,0 до 7,0, то после нейтрализации — от 8,5 до 9,5. Общий щелочной запас — 1,5–2,0 % MgCO_3 .

Узел обработки состоит из связанных между собой двух цилиндрических камер диаметром 0,6 м и длиной 4,5 м. Это сушильная камера и камера для пропитки. Во время предварительной сушки обе камеры находятся под вакуумом. Книги помещают в «корзины» на движущемся столике и вдвигают в сушильную камеру. Когда камера закрыта и нажата кнопка «Старт», все процессы идут автоматически. В процессе вакуумирования воздух и влага удаляются из пор бумаги.

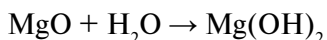
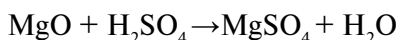
После достижения требуемой остаточной влажности происходит автоматическое перемещение корзин с книгами в камеру пропитки, которая заполняется нейтрализующим раствором. Поскольку процесс происходит под вакуумом, раствор быстро заполняет камеру и проникает в толщу листов бумаги. Нейтрализация продолжается несколько минут.

Далее отработанный пар из сушильной камеры охлаждается в установке для регенерации раствора, где собирается конденсат. Процесс сушки непрерывно регистрируется температурными датчиками. Когда все книги в корзине станут сухими, корзины автоматически возвращаются в первую камеру, где сохраняется вакуум. Процесс сушки закончен. Камера вентилируется, а обработанные и высушенные книги удаляют из установки. Эффективность метода доказана многочисленными испытаниями — экспонированием обработанной бумаги при высоких температурах и значительных величинах влажности воздуха, искусственным старением. В предлагаемом процессе возможно одновременное упрочнение бумаги высокореактивным титановым компонентом, взаимодействующим с целлюлозой [96].

Титановый компонент в нейтрализующем растворе, взаимодействуя с целлюлозными волокнами, позволяет упрочнить бумагу. В зависимости от вида бумаги, эффект упрочнения различен. Упрочняющий эффект можно повысить посредством введения изоцианатов, которые также растворяются в гексаметилдисилоксане и упрочняют бумагу на добавочной стадии процесса.

В 80-е гг. XX в. в США разработана технология Bookkeeper. В настоящее время это один из популярных способов массовой нейтрализации кислотности бумаги, предложенный компанией Preservation Technologies. Нейтрализующим агентом служат частицы оксида магния MgO , взвешенные в органическом растворителе перфторгептане.

Оксид магния, адсорбирующийся на волокнах бумаги, нейтрализует кислоты, а его избыток, реагируя с влагой, образует гидроксид магния, служащий буфером в бумаге:



Суспензия распыляется в реакторе, где находятся подготовленные книги. В процессе оптимизации технологии достигнуто улучшение динамики движения жидкости параллельно со снижением концентрации оксида магния и одновременном поддержании достаточного щелочного резерва.

Процедура обработки состоит из следующих шагов: книги помещаются в цилиндрические камеры, где механически фиксируются с помощью специального держателя и мягких шнуров в раскрытом состоянии. На первой стадии выполняется вакуумирование, затем через книги прокачивается суспензия для нейтрализации. В процессе нейтрализации книги подвергают вибрации параллельно оси вращения в течение 15–20 мин. После удаления суспензии камеру вакуумируют в течение 90 мин, чтобы высушить бумагу, после чего давление в камере доводится до нормального, книги удаляют и выдерживают в течение 24 ч на воздухе с целью восстановления влагосодержания в бумаге [96].

Тесты на ускоренное старение показали, что 80 % обработанных книг имеют значительное увеличение срока жизни, как минимум

в 3 раза, щелочной резерв составляет 1,5 %. Побочные эффекты, связанные с распылением красителей или их обесцвечиванием, не наблюдались. Проблема состояла, с одной стороны, в наличии избытка оксида и гидроксида магния на поверхности бумаги и обложек, с другой — в недостаточной нейтрализации кислотности внутренних краев страниц книги и в местах пробелов между столбцами текста [97]. Кроме того, из-за наличия механических напряжений могут повреждаться переплеты и слабая бумага.

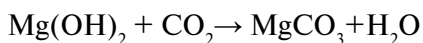
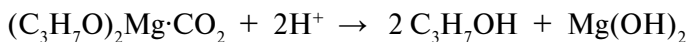
Один из вариантов модификации технологии Bookkeeper предложен компанией Libertec Bibliothekendienst GmbH в Нюрнберге [96]. Частицы порошкообразного оксида магния были взвешены не в органическом растворителе, а в воздухе, поток которого проходил сквозь книги. Продолжительность обработки определялась количеством оксида магния, вступившего в контакт с бумагой, и контролировалась значением pH и массой бумаги. На заключительном этапе использовался поток воздуха с повышенным содержанием влаги для превращения оксида в гидроксид магния и улучшения его поглощения бумагой.

В течение 2003–2004 гг. научная библиотека Королевского бельгийского института естественных наук осуществила проект по нейтрализации более 1200 книг по технологии CSC Book Saver, разработанной в Технологическом центре реставрации и консервации книг и документов Политехнического университета Каталонии. Фирма CSC, или Conservacion de Sustratos Celulosicos S.l., основана в мае 1999 г. с целью коммерциализации процесса [98].

Новая жидкостно-фазовая технология нейтрализации кислотности бумаги документов CSC Book Saver, применяемая в области низких температур, экологична, так как обеспечивает замкнутый цикл обработки. Благодаря использованию низких температур происходит сокращение длительности процесса и сохранение оригинальной структуры материала во время и после обработки.

Нейтрализующий раствор состоит из карбонизированного n-пропилата магния $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Mg}\cdot\text{CO}_2$ — нейтрализующего агента, растворенного в n-пропанолe и носителе 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропане (HFC 227, Solkane).

Алкоголяты металлов являются крайне неустойчивыми и легко разрушаются водой и протоносодержащими соединениями с образованием спиртов и гидроксидов или солей металла:



Следовательно, в процессе массовой нейтрализации по технологии CSC Book Saver всегда образуются n-пропанол и карбонат магния, оседающий на бумаге книг, обложках в виде белого порошка.

Результаты проверки нескольких партий книг, обработанных в Испании и Германии, показали, что значение pH бумаги после обработки равнялось 8,78. Распределение соли магния по поверхности листа, определенное с помощью сканирующего электронного микроскопа, оказалось достаточно равномерным. Среднее число щелочного резерва в разных частях книги составило 1,16–2,28 % в 95 % обработанных книг. Побочные эффекты (растекание чернил, миграция чернил на оборот листа, изменение цвета иллюстраций, слипание листов) обнаружены в 3,1 % обработанных книг.

Сравнение двух технологий нейтрализации кислотности бумаги Bookkeeper и CSC Book Saver [99] позволили сделать следующие выводы: значение pH поверхности бумаги документов, обработанных по методу CSC Book Saver, повысился от 4,5 до 8,0, что вполне удовлетворительно. Уровень щелочного резерва, достигаемый в обоих методах, адекватен, но распределение щелочного буфера по поверхности листа недостаточно равномерно. Прочность на разрыв исследованной бумаги несколько повысилась после нейтрализации по технологии CSC Book Saver и снизилась после обработки способом Bookkeeper.

Оценка негативных эффектов исследованных методов позволяет утверждать, что технология Bookkeeper не вызывает растекания чернил, штемпельной краски и машинописного текста, в то время как обработка по технологии CSC Book Saver требует дифференцированного подхода к выбору объектов для нейтрализации. Однако исследования бумаги, обработанной по технологии Bookkeeper, вызывают вопросы, связанные с глубиной проникновения частиц оксида магния в толщу бумаги, особен-

но имеющей какую-либо поверхностную обработку, поскольку много порошка оксида магния остается на поверхности листов.

В рамках российско-немецкого проекта между РНБ и Центром сохранности книг (Лейпциг, Германия) технология CSC Book Saver в 2006 г. внедрена в работу Федерального центра консервации библиотечных фондов Российской национальной библиотеки [100].

С развитием техники оборудование для массовой нейтрализации становится более совершенным и компактным. Для сравнения можно привести цифры: первое оборудование, установленное в Канадском национальном архиве в конце 70-х гг. XX в, занимало более 1000 м². В 1994 г. в Немецкой библиотеке в Лейпциге оборудование для массовой нейтрализации занимало уже 800 м², а оборудование в РНБ занимает площадь в 100 м², при этом производительность его составляет от 20 до 40 тонн документов в год, что соответствует примерно 35–70 тысячам единиц хранения (рис. 9).



Рис. 9. Общий вид оборудования для массовой нейтрализации кислотности бумаги по технологии CSC Book Saver

Схема оборудования, используемого для массовой нейтрализации бумаги документов в РНБ, представлена на рис. 10.

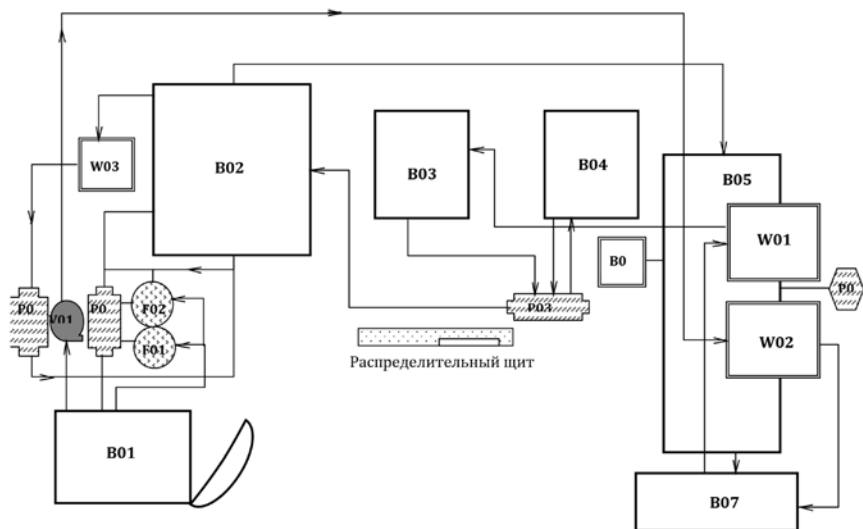


Рис. 10. Принципиальная схема оборудования для массовой нейтрализации кислотности бумаги (CSC Book Saver)

Условные обозначения:

BO1 — камера для обработки книг нейтрализующим рабочим раствором;

BO2 — бак с рабочим нейтрализующим раствором;

BO3 — бак с жидким Solkane;

BO4 — бак для приготовления предварительного нейтрализующего раствора;

BO5 — дистилляционный бак;

BO6 — бак для теплой воды;

BO7 — сборник конденсата;

FO1/FO2 — фильтры;

PO1 — насос для реагента;

PO2 — водный циркуляционный насос;

PO3 — насос для предварительного раствора и Solkane;

PO4 — циркуляционный насос охлаждения;

VO1 — вакуумный компрессор;

WO1 — конденсатор Solkane;

WO2 — конденсатор-регенератор;

WO3 — циркуляционный охладитель.

Технологическая схема процесса массовой нейтрализации бумаги книг и документов включает в себя следующие стадии:

предварительная подготовка книг к нейтрализации, состоящая из отдельных операций:

- просмотр книг на наличие повреждений (разрывы, миграция штампов и т. д.), обеспыливание,
- прокладывание библиотечных штампов и иллюстраций вспомогательной бумагой, а также документирование результатов;
- вымораживание книг в морозильной камере при температуре $-25-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ не менее 24 ч;
- охлаждение рабочего раствора в баке BO2 до $-3-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и его перемешивание;
- загрузка предварительно взвешенных книг в камеру для нейтрализации (книги ставят вертикально и плотно);
- вакуумирование камеры BO1 с книгами с помощью вакуумного компрессора VO1; процесс вакуумирования продолжается 15–20 мин; параллельно осуществляется перемешивание рабочего раствора в баке BO2;
- выравнивание давления в камере BO1 и баке рабочего раствора BO2, при этом необходимо стремиться достичь величины атмосферного давления в камере;

- подача рабочего раствора из бака BO2 в камеру BO1, контроль которой осуществляется с помощью монитора, на котором фиксируется, как и насколько снижается масса содержимого BO2; камера заполняется нейтрализующим раствором примерно на 90 %;
- нейтрализация документов в камере BO1 в течение 10–15 мин;
- слив нейтрализующего раствора из камеры BO1 в бак BO2 через фильтры, при этом на мониторе видно, насколько увеличивается масса в баке BO2;
- вакуумирование камеры BO1 с целью регенерации Solkane (60–80 мин); регенерированный методом непрерывной одноступенчатой дистилляции Solkane собирается в баке-сборнике конденсата BO7;
- выравнивание давления в камере BO1 с атмосферным;
- выгрузка книг из камеры BO1;
- расстановка книг в боксе для кондиционирования в течение 48–72 ч;
- удаление из книг вспомогательной бумаги, при необходимости очистка их от избытка карбоната магния;
- оформление документов сдачи и подготовка книг к отправке;
- аналитический контроль качества нейтрализации (определение значений pH и щелочного резерва бумаги).

Помимо перечисленных этапов массовой нейтрализации проводится дистилляция отработанного рабочего раствора, а также приготовление рабочего и предварительного нейтрализующих растворов.

Контроль качества нейтрализации осуществляли стандартными методами при помощи специальной бумаги для тестирования. Значения pH и щелочного резерва образцов бумаги измеряли до и после их обработки нейтрализующим раствором. Показатель pH измеряли контактным электродом на различных, но четко фиксированных участках поверхности образцов, а уро-

вень щелочного резерва определяли методом кислотно-основного титрования в соответствии с ГОСТ Р ИСО 10716-2000. Результаты измерений при использовании 6 %-ного нейтрализующего раствора в зависимости от очередности нейтрализации приведены в таблице 4 и на рис. 11 (а, б).

Таблица 4

Динамика изменения значений рН и щелочного резерва (%) образцов бумаги в зависимости от очередности обработки 6 %-ным нейтрализующим раствором

Дата обработки	№ пробы	Значение рН		Щелочной резерв, % MgCO_3	
		до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
27.02.06	1	4,60	9,80	0,0168	1,05
28.02.06	2	4,60	9,90	-	0,92
1.03.06	3	4,60	10,20	-	1,17
2.03.06	4	4,60	10,17	-	2,47
3.03.06	5	4,60	9,60	-	2,50

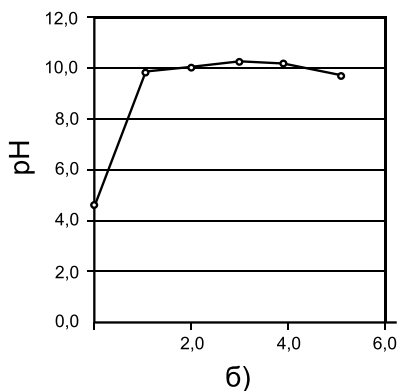
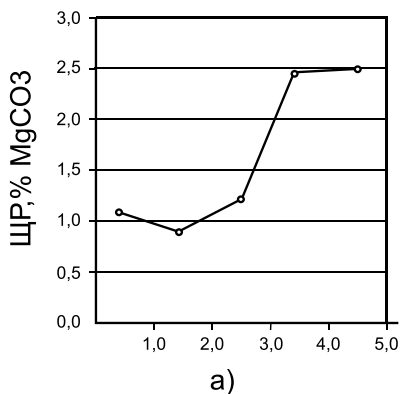


Рис. 11. Динамика изменения значений щелочного резерва ЩР (а) и рН (б) образцов бумаги в зависимости от очередности обработки 6 %-ным нейтрализующим раствором

Значительное увеличение щелочного резерва в 4-й и 5-й пробах, по-видимому, связано с тем, что по мере использования рабочего раствора концентрация нейтрализующего реагента в нем нарастает, что приводит к возрастанию сорбции карбоната магния бумагой. Опыт повторен с целью уточнения результатов. Данные представлены в таблице 5.

Таблица 5

Динамика изменения щелочного резерва в образцах бумаги в зависимости от очередности обработки 6 %-ным нейтрализующим раствором

Дата обработки	№ пробы	Щелочной резерв, % MgCO_3 после обработки
3.04.06	1	0,90
4.04.06	2	1,09
5.04.06	3	1,70
6.04.06	4	2,20
6.04.06	5	1,70

Наблюдаемое возрастание щелочного резерва в 4-й пробе (табл. 5) согласуется с результатами предыдущих измерений и также объясняется ростом концентрации нейтрализующего реагента в рабочем растворе.

С целью оценки качества нейтрализации бумаги в зависимости от толщины книги и ее расположения в камере выполнены измерения значений рН и щелочного резерва в образцах бумаги для тестирования, вложенной в книжный блок у обложки и в середине книг, находящихся у дверцы (начало камеры), в центре камеры и в конце ее. Результаты представлены в таблице 6, из них следует, что значение рН бумаги после нейтрализации колеблется в пределах 9,0–10,0 и сохраняет эту величину независимо от локализации книги в камере. Щелочной резерв у обложки равен 0,60 % MgCO_3 , в блоке — 0,78 % и сохраняет эти значения независимо от расположения книги в камере.

Таблица 6

**Значения pH и щелочного резерва образцов бумаги до и после
нейтрализации в зависимости от локализации книги в камере**

Локализация образца	Значение pH		Щелочной резерв, % MgCO_3
	до обработки	после обработки	
Начало камеры: • у обложки • в блоке	5,10 5,10	8,90 9,80	0,60 0,78
Центр камеры: • у обложки • в блоке	5,10 5,10	9,60 10,00	0,60 0,78
Конец камеры: • у обложки • в блоке	5,10 5,10	9,80 10,00	0,60 0,78

Таким образом, значение pH нейтрализованной бумаги книг достигает величины 9,0–10,0 и остается постоянным в блоке независимо от расположения книги в камере. Значение щелочного резерва нейтрализованной бумаги книг (в % MgCO_3) как в блоке, так и у обложки не зависит от локализации книги в камере. Следовательно, для получения постоянного значения щелочного резерва в пределах 0,9–1,0 % (по MgCO_3) следует поддерживать точную и неизменную концентрацию рабочего раствора.

С целью выбора концентрации нейтрализующего раствора, максимально удовлетворяющей задачам обработки документов по технологии CSC Book Saver, сначала выполнен мониторинг значений pH и щелочного резерва бумаги в процессе использования нейтрализующего раствора концентрацией 3, 4 и 5 % (табл. 7, 8) [101].

**Значение pH образцов бумаги, обработанной по технологии
CSC Book Saver, при различных концентрациях нейтрализующего
агента в процессе искусственного старения**

Концент- рация нейтра- лизую- щего агента, %	Значение pH бумаги обложки					Значение pH бумаги блока				
	до обра- бот- ки	после обработки и старения, сут				до обра- бот- ки	после обработки и старения, сут			
		0	3	6	9		0	3	6	9
-	4,6					4,6				
3	4,6	8,1	7,2	7,1	6,7	4,6	8,2	7,2	7,1	7,0
4	4,6	8,5	7,7	7,6	7,5	4,6	8,6	7,6	7,5	7,5
5	4,6	8,1	7,2	7,1	6,7	4,6	8,2	7,2	7,1	7,0

Сравнение величин pH, определенных при трех значениях концентрации нейтрализующего раствора у обложки и в блоке книги, показало, что pH возрастает до 8,1–8,6 после обработки, снижаясь в процессе старения до 6,7–7,5, независимо от концентрации используемого раствора и места измерения значения pH бумаги в книге.

Значение щелочного резерва бумаги после обработки (табл. 8) резко возрастает до 107,1 мг-экв/кг для 3 %-ного раствора и 337,2 мг-экв/кг для 5 %-ного и плавно снижается в процессе искусственного старения в зависимости от концентрации нейтрализующего раствора, достигая после 9 сут старения значения 85,7 и 200,0 мг-экв/кг соответственно. На основании полученных данных в качестве нейтрализующего реагента выбран раствор концентрацией 4 %.

Значение щелочного резерва образцов необработанной бумаги и обработанной по технологии CSC Book Saver и буфером Барроу в процессе искусственного тепло-влажного старения

Нейтрализующий раствор	Концентрация, %	Щелочной резерв [(мг-экв)/кг]					
		до обработки	после обработки	после старения обработанных образцов, сут			
				3	6	9	12
Карбонизированный п-пропилат магния (C ₃ H ₇ O) ₂ Mg · CO ₂	3	1,9	107,1	90,4	88,1	85,7	-
	4	1,9	209,5	202,4	197,6	185,7	183,3
	5	1,9	337,2	226,2	219,0	200,0	-
Буфер Барроу* xMg(HCO ₃) ₂ · yCa(HCO ₃) ₂	0,05	1,9	42,7	31,9	20,4	15,9	12,2

*Раствор гидрокарбонатов кальция и магния, полученный пропусканием диоксида углерода (CO₂) через дистиллированную воду, содержащую взвесь солей карбоната кальция CaCO₃ и основного карбоната магния 3MgCO₃·Mg(OH)2·3H₂O в соотношении (1:10).

Полученные в результате исследования значения pH и щелочного резерва данные свидетельствуют о том, что для нейтрализации бумаги по технологии CSC Book Saver в перспективе, при четком установлении значения щелочного резерва, более целесообразно использование раствора концентрации 3 %, что позволит сделать процесс экономически более привлекательным.

Сравнение значений щелочного резерва бумаги, полученного обработкой растворами карбонизированного пропилата магния различной концентрации и буфером Барроу, показывает, что буфер Барроу обеспечивает на порядок меньший щелочной резерв, чем карбонизированный пропилат магния. Однако из практики известно: бумага, обработанная буфером Барроу, прекрасно сохраняется в течение многих лет. Поэтому далее определены физико-механические свойства образцов, нейтрализованных водным

раствором буфера Барроу и неводным раствором концентрацией 4 % по технологии CSC Book Saver.



Рис. 12. Изменение показателя сопротивления излому образцов бумаги, необработанных и обработанных буфером Барроу и карбонизированным пропилатом магния, в процессе тепло-влажностного старения

На диаграмме видно (рис. 12), что наиболее чувствительный к старению показатель сопротивления излому образцов необработанной бумаги в процессе искусственного старения снижается резко, обработанных — плавно и незначительно. Причем водная обработка оказывает на сопротивление излому меньшее негативное влияние, чем неводная. Потеря прочности составляет 5 и 20 % соответственно. Наибольшая потеря прочности — более 50 % к 12 сут тепло-влажностного старения — зафиксирована у необработанных образцов бумаги. В то же время значение сопротивления разрыву образцов, обработанных неводным методом, характеризующее прочность связей между волокнами и, как правило, мало изменяющееся в процессе старения, более стабильно (рис. 13). После 12 сут тепло-влажностного старения значение показателя обработанных нейтрализующими растворами образцов выше, чем контрольных. Значение разрушающего усилия образцов бумаги, нейтрализованных по технологии CSC Book Saver, — самое высокое.

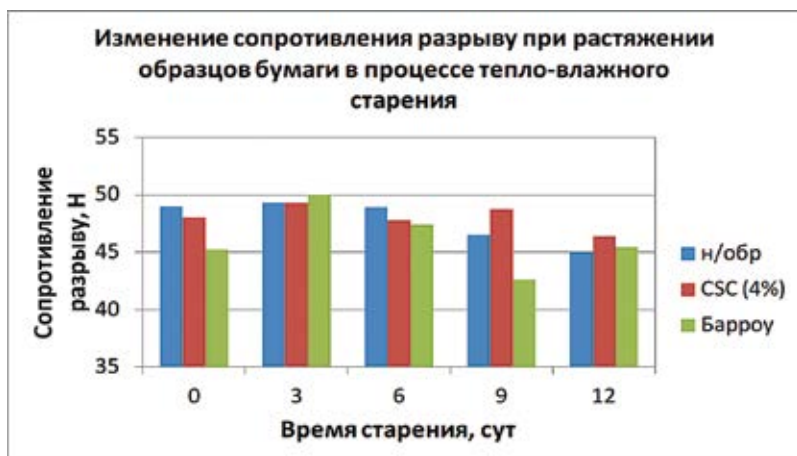


Рис. 13. Изменение показателя сопротивления разрыву образцов бумаги, необработанных и обработанных буфером Барроу и карбонизированным пропилатом магния, в процессе тепло-влажного старения



Рис. 14. Изменение абсолютного удлинения образцов бумаги, необработанных и обработанных буфером Барроу и карбонизированным пропилатом магния, в процессе тепло-влажного старения

Чрезвычайно важно, что неводная обработка практически не изменяет значение абсолютного удлинения при растяжении образцов бумаги на протяжении всего искусственного старения (рис.

14), поскольку применяемый растворитель n-пропанол, как любой алкоголь, служит хорошим пластификатором бумаги. Обработка водным раствором, в частности буфером Барроу, всегда способствует изменению размеров и возникновению деформации бумаги.

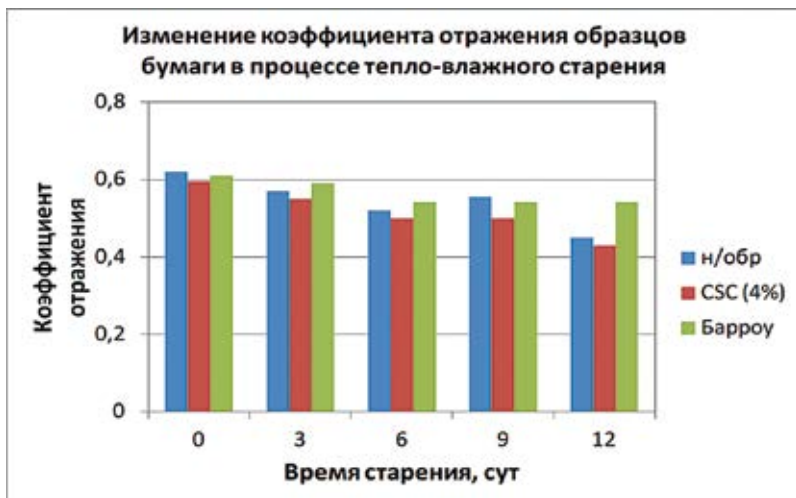


Рис. 15. Изменение коэффициента отражения образцов бумаги, необработанных и обработанных буфером Барроу и карбонизированным пропилатом магния, в процессе тепло-влажного старения

Известно более активное пожелтение бумаги в процессе светового старения, обработанной неводными растворами. Определение коэффициента отражения (рис. 15) в процессе тепло-влажного старения подтвердило, что неводная обработка способствует снижению белизны, так как в условиях высокой температуры и относительной влажности реакции гидролитической деструкции целлюлозы инициируют и реакции ее окислительной деструкции, ответственные, в первую очередь, за пожелтение бумаги. Водная обработка способствует сохранению большей стабильности этого показателя на протяжении всего искусственного старения.

Однако дальнейшие исследования показали, что увеличение длительности искусственного тепло-влажного старения до 30 сут приводит к нивелированию значений коэффициента отражения всех нейтрализованных образцов. Причем наибольшее значение коэффициента отражения после 30 сут тепло-влажного старения,

равное 55,6 %, остается у бумаги, обработанной карбонизированным п-пропилатом магния.

В результате проведенного исследования и анализа полученных результатов можно констатировать, что в процессе тепло-влажного старения все нейтрализованные образцы по механическим и оптическим показателям представлены лучшими результатами, чем необработанные. Наилучшие результаты после 30 сут тепло-влажного старения показали образцы бумаги, нейтрализованной по технологии CSC Book Saver.

Как правило, процесс нейтрализации, т. е. непосредственный контакт обрабатываемых книг с нейтрализующим раствором, длится 10 мин. Но возможны ситуации, в результате которых контакт обрабатываемых книг с нейтрализующим раствором длится значительно дольше — 20, 40, 60 мин. В результате книги контактируют не только с нейтрализующим агентом, но и с образующимся спиртом. В связи с этим оценивалось влияние п-пропанола на качество нейтрализованной бумаги. Тестовую бумагу после нейтрализации обрабатывали п-пропанолом. Время экспозиции составляло соответственно 10, 30, 60 мин. Контролем служила бумага без обработки и обработанная п-пропанолом [102].

Таблица 9

Влияние времени экспозиции в п-пропанолe на качество нейтрализации тестовой бумаги

Вид обработки	Время обработки, мин	Значение pH поверхности	Значение pH водной вытяжки	Щелочной резерв, мг-экв/кг	Щелочной резерв, %MgCO ₃
Без обработки	-	4,3	4,6	-	-
Нейтрализация на установке «CSC Book Saver»	10	9,0	8,8	242,8	1,02
Нейтрализация + п-пропанол	10	8,9	8,8	229,6	0,96
	30	8,9	8,6	234,7	0,99
	60	9,0	8,6	236,3	0,99

Выдерживание нейтрализованных образцов в n-пропанол в течение 10, 30 и 60 мин практически не влияет на величины рН и щелочного резерва (табл. 9).

Определение механических свойств тестовой бумаги после нейтрализации и последующего выдерживание в n-пропанол не выявило отрицательного влияния алкоголя (табл. 10).

Таблица 10

Изменение механических свойств тестовой бумаги после нейтрализации и последующего выдерживания в n-пропанол

Вид обработки	Время обработки, мин	Прочность на разрыв, Н	Удлинение при растяжении, %	Прочность на излом, ч.д.п.
Без обработки	-	57,6	1,6	613
Нейтрализация на установке «CSC Book Saver»		63,9	1,7	519
Нейтрализация + n-пропанол	10	62,3	1,7	659
	30	63,4	1,8	518
	60	61,5	1,6	637
n-Пропанол	10	56,2	1,6	461
	30	56,2	1,5	463
	60	57,8	1,6	515

Измеренные значения коэффициента отражения (табл. 11) показывают, что после нейтрализации и последующей обработки спиртом бумага незначительно темнеет. Значения координат цвета a^* , b^* образцов после обработок смещаются в красную и желтую области, что объясняет увеличение значений желтизны. Значение общего цветового различия ΔE колеблется от 1,1 до 2,2, т. е. характеризуется как незначительное. Значение ΔE , меньшее или равное 1,0, человеческим глазом не фиксируется.

**Изменение оптических свойств тестовой бумаги после нейтрализации
и последующей обработки n-пропанолом**

Вид обработки	Время обработки, мин	L*	a*	b*	Коэффициент отражения, %	Желтизна	ΔE
Без обработки	-	90,9	-0,1	9,1	68,6	17,3	-
Нейтрализации на установке «CSC Book Saver»	10	90,2	0,01	10,9	65,2	20,8	2,0
Нейтрализация + n-пропанол	10	90,5	-0,2	11,2	65,5	21,2	2,2
	30	90,7	-0,1	11,3	65,8	21,2	2,2
	60	90,8	-0,1	11,4	65,9	21,4	2,3
n-пропанол	10	91,5	0,1	9,8	68,9	18,7	1,1
	30	91,6	0,1	9,8	69,1	18,7	1,1
	60	91,6	0,2	9,8	69,1	18,7	1,1

Следовательно, контакт бумаги документов с n-пропиловым спиртом в течение 60 мин не оказывает отрицательного действия на свойства бумаги и качество ее нейтрализации.

Документы, подлежащие нейтрализации, напечатаны на бумаге различного композиционного состава, различной плотности и толщины. В зависимости от времени издания использована печатная краска различного состава. Поскольку процесс, используемый в CSC Book Saver, низкотемпературный, было решено оценить влияние температуры на качество нейтрализации бумаги и отрицательные последствия для нее. Стандартная температура процесса нейтрализации –2 °С. Процесс осуществляли дополнительно при температурах –5 и –10 °С [102].

Результаты испытаний показали, что в процессе искусственного тепло-влажного старения имеет место только снижение прочности на разрыв на 15 %. Изменения показателей прочности на разрыв и на излом образцов после нейтрализации при различных температурах процесса находятся в пределах погрешности методов измерения (табл. 12).

**Изменение механических свойств бумаги после нейтрализации
при различных температурах в процессе искусственного
тепло-влажного старения**

Темпера- тура процесса нейтрали- зации, °С	Время старения, сут.	Прочность на разрыв, Н	Удлинение при растя- же- нии, %	Проч- ность на излом, ч.д.п.
Без обработки	0	58,7	1,5	495
	3	51,1	1,3	295
	6	57,3	1,4	324
	9	53,7	1,4	299
	12	50,0	1,4	315
– 2	0	61,6	1,6	426
	3	56,9	1,5	358
	6	55,8	1,4	339
	9	55,5	1,4	390
	12	57,0	1,5	477
– 5	0	61,5	1,5	558
	3	57,7	1,5	370
	6	56,6	1,4	360
	9	56,7	1,5	425
	12	56,0	1,4	318
–10	0	64,0	1,6	414
	3	58,0	1,5	340
	6	60,4	1,5	341
	9	59,2	1,5	349
	12	59,6	1,5	438

Тенденция изменения оптических свойств образцов бумаги аналогична при различных температурах процесса. Значения общих цветовых различий характеризуются как заметные (табл. 13). Однако меньшие изменения значений коэффициента отражения, желтизны и общих цветовых различий происходят при температурах –2 и –5 °С.

Таблица 13

**Изменение оптических свойств бумаги после нейтрализации при
различных температурах в процессе искусственного
тепло-влажного старения**

Темпе- ратура процесса, °С	Время старе- ния, сут	L*	a*	B*	Коэф- фициент отраже- ния, %	Жел- тизна	ΔE
Без обра- ботки	0	91,1	-0,2	10,9	67,0	20,5	-
	3	88,8	0,24	13,3	61,9	25,2	5,2
	6	89,0	0,7	14,7	59,0	28,3	4,4
	9	88,4	1,2	15,9	56,7	30,8	5,8
	12	88,2	1,2	15,7	56,4	30,6	6,1
- 2	0	90,2	-0,2	11,4	65,6	21,4	0,7
	3	89,8	-0,2	14,3	61,1	26,6	3,6
	6	89,1	-0,2	15,2	58,9	28,4	4,7
	9	88,3	0,3	16,9	55,6	31,9	6,7
	12	88,8	0,5	14,9	58,4	28,6	4,6
- 5	0	90,6	-0,3	11,3	65,6	21,2	0,8
	3	89,7	-0,7	15,8	59,4	28,9	5,1
	6	88,7	-0,4	16,9	56,5	31,2	6,4
	9	88,7	0,0	15,8	57,6	29,6	5,4
	12	88,8	0,3	15,1	58,2	28,8	4,8
- 10	0	90,6	-0,5	11,4	65,5	21,2	0,9
	3	89,9	-0,2	13,3	62,4	24,9	2,6
	6	89,2	-0,1	14,6	59,6	27,4	4,1
	9	88,0	0,2	17,6	54,7	33,0	6,7
	12	88,2	0,3	17,1	55,3	32,2	6,8

Понижение температуры нейтрализации практически не влия-
ет на значение рН бумаги и ее щелочной резерв (табл. 14).

**Изменение химических свойств бумаги после нейтрализации при
различных температурах в процессе искусственного
тепло-влажного старения**

Температура процесса, °С	Время старения, сут	рН водной вытяжки	Щелочной резерв, мг-экв/кг	Щелочной резерв, % MgCO ₃
Без обработки	0	4,6	-	-
	3	4,4	-	-
	6	4,3	-	-
	9	4,2	-	-
	12	4,1	-	-
-2	0	8,7	242,1	1,01
	3	7,8	207,1	0,87
	6	7,7	196,9	0,83
	9	7,5	164,8	0,69
	12	7,4	158,5	0,66
-5	0	8,8	267,3	1,12
	3	7,8	220,7	0,93
	6	7,6	206,3	0,86
	9	7,4	172,9	0,72
	12	7,3	167,6	0,70
-10	0	8,7	262,1	1,09
	3	7,7	215,6	0,91
	6	7,6	197,4	0,83
	9	7,5	168,9	0,71
	12	7,4	163,9	0,68

Однако, визуальный осмотр документов показал, что при температурах процесса – 5 °С и –10 °С на поверхности листов бумаги значительно меньше отложений в виде белого порошка оксида магния. При этом значения рН и щелочного резерва сохраняются.

Принимая во внимание полученные результаты, можно рекомендовать следующие изменения в технологии нейтрализации бумаги документов по методу CSC Book Saver с целью ее оптимизации:

- концентрация нейтрализующего раствора 4 %;
- температура процесса нейтрализации -5 °С.

2.1.3. Нейтрализация с одновременным упрочнением

Все описанные способы, индивидуальные и массовые, в первую очередь направлены на нейтрализацию кислотности бумаги. Следует принять во внимание, что процесс нейтрализации кислотности стабилизирует бумагу, но не возвращает ей утраченных физико-механических свойств. Следовательно, если в процессе естественного старения уже произошло резкое снижение прочности и белизны бумаги, то смысл понятия «замедление старения» теряется, так как действие нейтрализации не может проявиться. Это очень важно для решения проблемы массовой обработки книг с целью замедления старения бумаги. Нейтрализация эффективна для кислой и нейтральной бумаги, старение которой еще не привело к окончательному разрушению структуры листа. Если бумага становится хрупкой, то кроме нейтрализующей обработки она нуждается в упрочнении. Для документов, находящихся в библиотеке, важно не только сохранить во времени их эксплуатационные свойства, что, собственно, и входит в определение стабилизации, но и при необходимости улучшить, обеспечив тем самым сохранность документов в читательском обращении. И одно из главных свойств — механическая прочность. Изначально непрочная бумага при хранении с минимальным обращением может сохраниться лучше, чем прочная, но недолговечная по своему составу. Между тем при интенсивном использовании документа на первое место может выступить именно прочность. Поэтому для сохранения документа важны и прочность, и стабильность свойств бумаги во времени.

Прочность бумаги определяется видом используемого сырья и технологией производства. Долговечная тряпичная бумага бывает менее прочна, чем современная из древесной целлюлозы. Поэтому при реставрации документов приходится иметь дело с бумагой разного состава. Упрочнение в реставрации выполняют ручными и механизированными способами. Упрочнение

документов на «тряпичной» бумаге, как правило, осуществляют нанесением проклеивающих и связующих веществ кистью. Для документов на бумаге из древесной целлюлозы наряду с таким упрочнением используют также механизированное наложение термопластичной пленки, при большом содержании древесной массы наложение пленки наиболее эффективно. И ручной, и механизированный способы используют для присоединения к документу упрочняющей реставрационной бумаги.

Упрочнение бумаги часто сочетают с введением щелочных агентов. Примером может служить приготовление упрочняющих составов на основе растворов, содержащих гидрокарбонаты кальция и магния.

Американская корпорация Lithium (LITHCO), являющаяся частью концерна FMC, предложила технологию консервации книг, в результате которой не только нейтрализуется кислотность бумаги, но и происходит ее упрочнение. Нейтрализующим и упрочняющим агентом сначала служил карбонизированный дибутокситриэтиленгликолят (MG-3), растворенный в фреоне 113. Позднее MG-3 заменен бутилгликолятом магния (MBG), а растворитель гептаном. MG-3, взаимодействуя с содержащейся в бумаге влагой, образует карбонат магния $MgCO_3$ и бутоксиэтиленгликоль (BTG). Карбонат магния нейтрализует кислоты и остается в бумаге в качестве буфера. Избыток MG-3 и BTG адсорбируется бумагой и взаимодействует с гидроксильными группами целлюлозы, образуя дополнительные связи и тем самым упрочняя бумагу [96].

Процесс обработки состоит из трех стадий: предварительная сушка с помощью диэлектрического нагрева с целью снижения содержания влажности в материале до 2 %; пропитывание книг раствором MG-3 в течение 10 мин; удаление и регенерация растворителя, промывка книг свежим растворителем, и высушивание книг опять же с использованием диэлектрического нагрева.

Разносторонними исследованиями, выполненными в корпорации, установлено, что во всех случаях обработанная бумага различных видов характеризуется улучшенными физическими и химическими свойствами по сравнению с необработанной. После 35 сут искусственного старения, эквивалентного примерно

700—2100 годам естественного старения, обработанная бумага соответствует требованиям, предъявляемым стандартом США к новой бумаге [103, 104].

Однако результаты независимых исследований показали, что значения pH бумаги, определенные методом холодной экстракции, находятся в пределах 7,05—10,07, а значение щелочного резерва — менее 0,3 % CaCO_3 . Эффект упрочнения как непосредственный результат обработки не был обнаружен. Наблюдались нежелательные побочные эффекты, в том числе повреждение бумаги. Хотя более поздние исследования показали хороший эффект нейтрализации — проникновение нейтрализующего агента в структуру бумаги и достаточно равномерное его распределение [66, 96].

При разработке были выполнены многочисленные химические и физические испытания, токсикологические исследования, проведено искусственное старение. Получены удовлетворительные результаты, подтверждающие улучшение свойств обработанных материалов по сравнению с необработанными. Однако процесс, сочетающий нейтрализацию кислотности бумаги с укреплением, дает хорошие результаты для бумаги недавнего производства и оказывается не столь успешным для улучшения характеристики старой бумаги. Образующиеся связи, вероятно, недостаточны для эффективного укрепления уже хрупкой бумаги.

В конце 80-х гг. ушедшего столетия в Великобритании группой промышленной химии в Университете Суррея (University of Surrey) проводились эксперименты по массовому камерному упрочнению бумаги документов, финансируемые Британской библиотекой. Создатели метода руководствовались тем, что технологии массовой нейтрализации кислотности бумаги продлевают ей жизнь примерно в 3—5 раз, снижая скорость деструкции, но не способствуют возрастанию прочности бумаги и, следовательно, не оказывают заметного влияния на процесс использования. Поэтому даже тонкая и непрочная бумага может «прожить» долго, если не будет использоваться. О разрушительном влиянии читательского обращения на бумагу книг сказано много. Тем не менее задача любой библиотеки состоит в предоставлении книг читателю и в настоящем, и в будущем.

Процесс упрочнения или процесс графт-сополимеризации основан на введении в бумагу короткоцепных мономеров, в частности этил акрилата и метил метакрилата в жидком виде в объемном соотношении (5:1) и последующем облучении γ -лучами малой мощности.

Процедура обработки состоит из семи этапов:

- книги, предназначенные для обработки, помещают в камеру, которую продувают азотом для удаления воздуха, поскольку кислород воздуха может тормозить реакцию полимеризации;
- смесь растворов мономеров в количестве, соответствующем массе книг, вводится в камеру; обработка длится в течение нескольких часов для достижения равномерного распределения по всему объему книг;
- книги подвергаются воздействию источника γ -излучения общей дозой менее 1 MRad в течение 13–16 ч при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении;
- избыток мономеров удаляется испарением при помощи воздуха, прокачиваемого через камеру;
- книги удаляются из камеры и выдерживаются в хорошо вентилируемом помещении.

Излучение инициирует процесс полимеризации мономеров, который протекает на поверхности и в толще листов бумаги. Полимер связывает целлюлозные волокна и упрочняет бумагу. Происходит увеличение массы в 15–20 раз без объемных изменений книг. Сопротивление излому возрастает в 5–10 раз. Листы не слипаются и книги остаются обычными на вид и на ощупь. Отмечено, что при необходимости в процесс можно включить этап нейтрализации [105, 106].

Реставраторами Британской библиотеки проверено влияние процесса на результаты реставрационных обработок. Показано, что камерное упрочнение не оказывает отрицательного воздействия на последующие операции: водную и неводную нейтрализацию, реставрацию с применением тонкой реставрационной бумаги и крахмала.

При нейтрализации бумаги документов разными методами упрочнение бумаги после введения нейтрализующего состава происходит как «побочный», но, конечно, желательный эффект. Направленное упрочнение бумаги совместно с нейтрализацией — предмет многих разработок последних десятилетий.

В процессе ручной реставрации для нейтрализации кислотности одновременно с упрочнением бумаги используются щелочные соли органических поликислот, в частности натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ). Благодаря своей способности хорошо совмещаться и прочно связываться с волокнами целлюлозы NaКМЦ повышает прочность бумаги при поверхностной проклейке. Щелочность соединения ($\text{pH}=8,25$) обеспечивает бумаге стабильность в процессе ее хранения. Однако введение NaКМЦ в массу отрицательно сказывается на показателе белизны. Кроме того, бумага, содержащая NaКМЦ, легче поражается микромицетами, для которых последняя является прекрасным субстратом.

На базе Национальной библиотеки Австрии разработана технология одновременного упрочнения и нейтрализации кислотности бумаги, содержащей в композиции значительное количество древесной массы [107]. Подшивки газет (снимается только переплет) нейтрализуются и укрепляются в процессе одной операции. Рабочим раствором является водный раствор смеси метилцеллюлозы и гидроксида кальция или гидрокарбоната магния. После обработки влажные блоки быстро замораживают при температуре $t=-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и последовательно высушиваются замораживанием. После стабилизации при нормальных температуре и относительной влажности воздуха блоки переплетаются.

The Bückebug Conservation Process/BCP, разработанный в Германии, включает в себя подготовку документов (если они переплетены, то их необходимо разобрать на листы), фиксацию неводостойких чернил и красителей и обработку их многокомпонентным составом, состоящим из смеси водных растворов метилцеллюлозы для упрочнения бумаги и гидрокарбоната магния для нейтрализации кислотности. Выполненные тесты показали, что после обработки достигается значение pH бумаги в диапазоне 9,4—10,7. Значение щелочного резерва составляет 2 % CaCO_3 . Для реализации процесса используется специальное компактное оборудование —

машина С900, позволяющее нейтрализовать и упрочнить примерно 300 листов формата А4 в час. Кроме необходимости расплетения документов недостатком метода является пожелтение бумаги документов, содержащей древесную массу, потеря механической стабильности в процессе ускоренного старения, невозможность обрабатывать листы с сильными повреждениями [96, 108].

Все массовые технологии нейтрализации кислотности бумаги, как правило, неводные и базируются на использовании алкоголятов щелочноземельных металлов — магния, кальция, растворенных в комбинированном растворителе, одним из компонентов которого является алкоголь (метанол, этанол, пропанол, бутанол), вторым — фреон. Преимущество массовых методов состоит в возможности обрабатывать одновременно большое количество документов, в частности книг и журналов, без расплетения. Серьезный недостаток [109] — более интенсивное пожелтение после нейтрализующей обработки бумаги, содержащей в своем составе древесную массу. Известно, что причиной возникновения пожелтения бумаги является поглощение светового излучения хромофорными группами различных химических структур, составляющих бумагу. Реакция пожелтения известна как явление, сопровождающее процесс окисления, который инициируют образующиеся в результате поглощения световой энергии свободные радикалы. Основной компонент бумаги — целлюлоза — поглощает свет в УФ-области, ниже 200 нм, и плохо поглощает свет в видимой области спектра. Лигнин — основной компонент древесной массы — способен хорошо поглощать световое излучение в ближней УФ-области спектра с максимумом в точке 280 нм и постепенным снижением интенсивности поглощения в видимой области. Среди многочисленных функциональных групп в структуре лигнина наиболее чувствительны к фотоокислению фенольные гидроксильные (ОН). В присутствии кислорода воздуха они легко окисляются с образованием полухиноидных и хиноидных структур, имеющих желтый цвет. Для предотвращения пожелтения бумаги необходимо сократить количество карбонильных групп либо заблокировать свободные фенольные ОН-группы. Магний, как и другие металлы 2-й группы периодической системы, обладает способностью связывать свободные радикалы путем образования пероксидных ком-

плексов, которые блокируют окисление целлюлозы. С другой стороны, ионы магния реагируют с фенольными ОН-группами лигнина, следствием чего является пожелтение бумаги. Однако в процессе дальнейшего светового старения пожелтение бумаги замедляется, и постепенно разница в белизне нейтрализованной и необработанной бумаги исчезает. Следовательно, присутствие магния, связанного с лигнином или в виде ионов, существенно замедляет фотохимическую деструкцию бумаги.

Попытка оценить эффективность нейтрализующих обработок по отношению к воздействию кислых газообразных примесей воздушной среды дала достаточно неожиданные результаты [110]. Исследована бумага трех видов: газетная (60 % древесной массы, 40 % беленой целлюлозы), ватман (100 % хлопкового линтера), книжная (беленая целлюлоза, канифольная проклейка, каолин). Нейтрализованная бумага всех видов абсорбировала из воздуха кислотообразующие примеси в количествах, возрастающих с ростом щелочного резерва, что теоретически ожидаемо. Измеренные показатели качества обработки (степень полимеризации, медное число, сопротивление излому и разрыву, значение рН) газетной бумаги и ватмана после нейтрализующей обработки, воздействия диоксидов серы и азота и искусственного тепло-влажностного старения лучше, чем необработанной. Однако нейтрализующая обработка книжной бумаги приводит к снижению этих показателей в сравнении с необработанной бумагой.

При разработке методов нейтрализации — выборе реагентов, способа введения реагента в бумагу, оборудования — исследователи обычно рассматривают ряд факторов. Это токсичность реагента, значения рН и щелочного резерва, достигаемые обработкой, влияние обработки на механические (сопротивление излому и разрыву) и химические (степень полимеризации, медное число) свойства бумаги, ее оптические характеристики, их изменение в процессе искусственного старения.

Оценивая возможность использования конкретного метода нейтрализации документов на бумаге, необходимо учитывать вид и состояние текста. Снижение кислотности бумаги не всегда полезно для достижения сохранности текста, при этом чрезвычайно важны вид растворителя и способ введения нейтрализующего

агента. Соответственно, при исследованиях проверяют воздействие обработки на чернила и краски. Подбирая реагенты для нейтрализации, следует учесть вид бумаги, так как одни и те же реагенты могут по-разному влиять на бумагу разной композиции в процессе хранения.

Существуют общие подходы относительно вида бумаги, которую целесообразно подвергать нейтрализации: в первую очередь, это бумага, содержащая в композиции древесную массу; полученная из сульфитной целлюлозы или проклеенная с использованием алюмо-калиевых квасцов.

Идея, состоящая в том, что сильно поврежденную бумагу не следует обрабатывать, поскольку нейтрализация не улучшит ее механические свойства, не всегда оправданна.

Лучше всего, разумеется, как можно быстрее перевести такого рода материалы в цифровой формат. Но практически это всегда связано с дополнительным финансированием, планами оцифровки и другими ограничениями. Поэтому нейтрализация даже таких документов может значительно замедлить скорость деструкции бумаги и позволить выполнить соответствующие мероприятия позднее.

Все технологии массовой нейтрализации кислотности бумаги, имеющиеся на сегодняшний день в распоряжении библиотек, архивов и коммерческих фирм, имеют свои положительные и отрицательные стороны. В каждой технологии существуют свои ограничения, связанные с безопасностью работы на оборудовании или обусловленные возможными побочными эффектами за счет используемых растворителя и нейтрализующего агента. Не существует идеального процесса. Каждый метод не бесспорен, поэтому к ним следует подходить избирательно. Несомненно одно: деструкция обработанной бумаги замедляется по сравнению с деструкцией бумаги необработанной. Всегда есть два решения: продлить жизнь книге или предоставить ей разрушаться. Для обеспечения эффективности обработки необходимо глубокое знание технологии, предварительный отбор документов, оценка возможных нежелательных побочных эффектов.

Очевидно, что дискуссия о необходимости нейтрализующей обработки или отказа от нее в настоящий момент беспочвенна.

Технологии массовой нейтрализации рассматриваются как дополнительный вариант обеспечения сохранности документов в общей программе сохранения библиотечных фондов.

2.2. Фазовая консервация. Инкапсулирование.

Монтирование

Оптимизация условий хранения достигается поддержанием нормативного режима хранения и рядом мер, которые относят к стабилизации документов. Это фазовое хранение — хранение документа в контейнере из инертного материала, инкапсулирование — заключение документа в контейнер из прозрачной, эластичной инертной полимерной пленки, монтирование — размещение документа на подложке, в паспорту или папке, изготовленных из качественных материалов, не влияющих отрицательно на свойства документа.

Фазовая консервация

Термин *фазовая консервация* впервые введен в середине 70-х гг. XX в. службой консервации Библиотеки конгресса. Принцип фазовой консервации состоит в использовании щадящей обработки фондов с целью обеспечения их длительной сохранности.

Использование защитных приспособлений известно с античных времен. Уже в Древнем Египте, Греции, Римской империи папирусные и пергаменные свитки хранились в цилиндрических контейнерах из дерева или слоновой кости [111]. Использовались различные варианты поддержания микроклимата внутри коробок, например, помещение в коробку гигроскопического материала, такого, как солома [112]. Эти деревянные коробки могли даже выдерживать наводнения: дерево, набухая в воде, плотно закрывало коробки, и находящиеся в них объекты оставались неповрежденными.

В фондах библиотек Европы и Северной Америки в настоящее время общепринято хранить документы на бумаге, пергамене в специальных контейнерах, предназначенных в первую очередь для защиты объектов от механических повреждений и аккумуляции пыли. Помещенные в контейнеры документы в большой

степени защищены от резких перепадов температуры и влажности воздуха внешней среды [113].

К реализации идеи защиты документов от механических повреждений при хранении и использовании имеют отношение не только библиотекари, но и полиграфисты. Именно в целях защиты создаются суперобложки, коробки, футляры и контейнеры различного вида, включаются в книжный блок тонкие листы бумаги перед иллюстрациями, иллюстрации монтируются на долговечную бумагу или картон.

Традиционно специалисты реставрируют единичные объекты. Этот дорогостоящий, трудоемкий процесс не позволяет реставраторам заниматься многочисленными коллекциями, находящимися в плохом состоянии. Идеолог метода П. Уотерс [114] исходил из того, что иметь большое количество реставраторов для индивидуальной реставрации — непозволительная роскошь, а небольшое количество реставраторов может вернуть к жизни только малое количество документов, тогда как большинство продолжит разрушаться. Обработка единичных экземпляров дополнена механизмом, позволяющим подвергнуть консервационной обработке коллекции, находящиеся в группе наибольшего риска, т. е. могли быть утрачены. Вполне понятно, что невозможно обеспечить нужды всех фондов вообще, поэтому упор был сделан на редкие и специальные коллекции. На первом этапе документы выбранной коллекции размещались в индивидуальных контейнерах.

В нашей стране термин *фазовая консервация* вошел в употребление в самом конце 80-х гг. ушедшего столетия, после пожара в Библиотеке Российской академии наук (РАН) и привлечения к спасению пострадавших документов специалистов нашей страны и зарубежных. Определение термина при внедрении метода несколько изменилась. Им стали обозначать консервацию путем помещения документа в *любой фазе* его существования в специальный контейнер. Вместе с тем основной смысл разделения на фазы сохранился: документы помещают в контейнеры, а затем (вторая фаза) по мере возможности и необходимости осуществляют индивидуальную обработку документа, вынутого из контейнера.

В связи с тем что обработать сразу огромную массу книг и рукописей, поврежденных в Библиотеке РАН водой и огнем, не

представлялось возможным, решено было поместить наиболее ценные книги XVII—XVIII вв. в контейнеры, чтобы замедлить их дальнейшее повреждение, т. е. *стабилизировать*. В России Библиотека РАН стала первой, разработавшей программу фазовой консервации своих наиболее ценных коллекций, пострадавших при пожаре: «изучение состава и физического состояния документов; систематическое обследование условий хранения фондов; разработку и создание информационной базы данных; организацию технологического процесса фазовой консервации; физико-химическую и биологическую обработку документов; разработку методической и нормативно-технологической документации; подготовку квалифицированных кадров хранителей» [115, 116].

В области консервации документов ставилось условие — материал защитного контейнера должен быть инертным, не должен выделять каких-либо химических соединений, вредных для документа.

Требования к материалам, предназначенным для изготовления контейнеров, можно сформулировать следующим образом:

- все составные части контейнера (футляра, подложки, паспарту) изготавливают из материала (картон, холст, бумага), значение рН которого находится в пределах 7,0–8,5;
- значение рН используемого клея нейтральное (равное 7,0);
- материалы и клеи не должны быть окрашены.

Последнее требование чрезвычайно важно. При возникновении любой экстремальной ситуации, связанной с повреждением документов водой, появляется дополнительная угроза повреждения растворившимися в воде красителями папок, футляров, паспарту.

Не имеет большого значения, каким клеящим составом приклеены этикетки (надписи с шифрами) на коробки, папки, паспарту, особенно если картон достаточно толстый. Но лучше всего использовать мучной клейстер или декстрин, которые широко применяются в практике реставрации. Нельзя использовать самоклеящиеся этикетки, клейкую ленту или самокле-

ящуюся пленку. Следует иметь в виду, что клеящей слой некоторых продуктов имеет свойство длительное время оставаться клейким, через непродолжительное время просачиваться из-под краев пленки и загрязнять поверхность коробки или папки. В других пленках клеящий подслои, наоборот, высыхает очень быстро, и этикетки отклеиваются. Причем практически всегда под слоем клея происходит изменение цвета бумаги или картона. При желании использовать самоклеящиеся этикетки следует руководствоваться одним принципом — выбирать такие, которые требуют легкого увлажнения при наклеивании.

Лучший материал контейнера для хранения документов различного вида — бескислотный картон, изготовленный из высококоротной сульфатной целлюлозы.

Термин *бескислотный* используется для обозначения бумаги и картона архивного качества, значение pH которых находится в пределах 7,0–8,5. Практически же бескислотные или нейтральные материалы, имеющие значение pH=7,0, обладают ограниченной способностью поглощать кислые продукты, образующиеся в процессе их естественного старения или из внешней среды. Следует различать бескислотный картон и картон, обладающий так называемыми буферными свойствами, в композицию которого при изготовлении введен карбонат кальция. Значение pH такого картона равно 7,5–8,5. Это позволяет гарантировать ему большую долговечность, поскольку кислые газообразные примеси воздушной среды и кислотосодержащие продукты деструкции целлюлозы будут нейтрализоваться карбонатом кальция.

В настоящее время защитные контейнеры изготавливают из картона архивного качества — плотного и гофрированного, который должен отвечать требованиям стандартов ISO 16245-2009 Information and Documentation: boxes, file covers and other enclosures, made from cellulosic materials for storage of paper and parchment documents (Информация и документация: коробки, папки и другие защитные приспособления, изготовленные из целлюлозных материалов, для хранения документов на бумаге и пергамене) или ISO 9706-2009. Требования к картону достаточно жесткие: кроме толщины, обработки поверхности, наличия щелочной проклейки и щелочного резерва нормируются компо-

зиция, в которой не должны содержаться макулатурная и древесная масса, содержание металлических включений (железа и меди) и серы, цвет и светостойкость.

Контейнеры из гофрированного картона хуже выдерживают экстремальные ситуации, связанные с пожаром и большим количеством воды. Однако более жесткая конструкция контейнера, масса картона не менее 300 г/м^2 и наличие водостойкого покрытия внутри смогут защитить объект от ограниченного количества воды [117].

В России производство бескислотного картона для консервации документов (ТУ ОП № 5434-181-00248645-99) основано в 2000 г. Разработчики картона: ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт целлюлозно-бумажной промышленности» (ОАО «ВНИИБ») и Библиотека Российской академии наук (Библиотека РАН). Картон изготовлен из высокосортной сульфатной беленой хвойной целлюлозы, не содержит соединений, способных к образованию свободных кислот в процессе его естественного старения или под действием факторов внешней среды, и имеет следующие характеристики: толщина — $1,00 \pm 0,05$ мм, масса 1 м^2 — 700 ± 40 г, значение pH водной вытяжки — $7,0 - 8,5$, щелочной резерв — не менее 2,2 %, прочность на излом — не менее 1200 двойных перегибов [118].

Для большинства объектов на бумаге, имеющих непреходящую ценность, желательно использовать контейнеры из картона с низким содержанием лигнина и значением pH=8,5 или выше. Но некоторые материалы могут повреждаться щелочными агентами, например, произведения искусства на бумаге, если они содержат реакционно-способные пигменты, синяя печать («синьки»), некоторые виды фотографий. Эти объекты следует хранить в нейтральных защитных приспособлениях, изготовленных из нейтральной бумаги или картона.

Сейчас многие библиотеки, имеющие подразделения консервации, успешно изготавливают коробки вручную. В конце 80-х гг. XX в. в Соединенных Штатах Америки создана автоматизированная система изготовления контейнеров из бескислотного картона, ставшая известной как Custom Manufacturing Inc. (CMI). В настоящее время крупные библиотеки многих стран располагают усовершенствованными аналогичными промышленными установками, произведен-

ными в Великобритании и Германии, на которых можно в автоматизированном режиме изготавливать контейнеры, футляры, папки, рамки, паспарту различных размеров и конфигурации.

Фазовое хранение изначально предполагалось как временная мера для хранения книг, пока не придет очередь их реставрации. Но со временем выяснились и другие преимущества хранения документов в контейнерах из архивного картона. Размещение в коробках во многих случаях может быть единственным средством сохранения оригиналов, тогда как любое вмешательство реставратора способно изменить или уменьшить их ценность. Контейнеры стали широко использоваться также для защиты книг в условиях неблагоприятной окружающей среды.

Защитные контейнеры должны быть достаточно жесткими, чтобы обеспечивать книге конструкционную опору и тем самым предохранять ее от деформации, повреждений при падении или транспортировке; не иметь каких-либо щелей или отверстий, через которые могут попасть загрязнения. Размер и форма конвертов, коробок, папок, контейнеров должны соответствовать размеру объекта или объектов, которые в них вкладываются. Слишком большой контейнер позволяет документам перемещаться внутри него, что может вызвать механические повреждения различного рода. Следует исключить опасность механического повреждения книги, когда ее необходимо вынуть из контейнера или поместить в него [119].

Любая фаза состояния документа для его помещения в контейнер, однако, не является любой, имеются ограничения. Недопустимо помещать в контейнеры:

- документы на бумаге, значение рН которой ниже 4,5;
- документы, пораженные микроорганизмами.

Перед помещением документов в контейнер необходимо выполнить гигиеническую обработку.

Инкапсулирование

Методом, близким к фазовой консервации, является инкапсулирование. Для этой цели используется полимерная пленка, также являющаяся для документа защитным барьером от воздействия окружающей среды и оборудования разных видов. В

80-е гг. XX в. наиболее распространены, особенно в архивах, аппараты типа Archipress Н 1000: документ помещается в конверт из полимерной пленки, единственная открытая сторона конверта запаивается и из закрытого конверта откачивается воздух. Метод вакуумной упаковки, взятый из пищевой промышленности, обеспечивает защиту документам в течение непродолжительного времени, но нет данных, насколько он пригоден для их длительного хранения. Кроме того, документы в вакуумной упаковке можно только хранить, не используя. Применяемая, как правило, к листовому материалу технология инкапсулирования хорошо изучена и широко используется.

В этом случае документ помещают между листами прозрачной полимерной пленки, после чего листы пленки сшивают с двух, трех или четырех сторон на ультразвуковой установке. Для обеспечения длительной сохранности документ перед инкапсулированием подлежит необходимой профессиональной обработке — промывке, нейтрализации кислотности бумаги, при необходимости — частичной реставрации. Полимерная пленка, используемая в консервации, должна соответствовать следующим основным требованиям:

- быть инертной по отношению к агрессивным средам,
- обладать высокой прочностью и эластичностью,
- не содержать пластификаторов,
- сохранять высокую прозрачность в течение длительного времени,
- иметь высокую температуру размягчения,
- не иметь поверхностного покрытия.

Наилучшим образом зарекомендовала себя полиэтилентерефталатная или лавсановая пленка. Высококачественные зарубежные аналоги — пленка полиэфирная типа Mylar D, Melinex 516, Hostafan BN толщиной 50—125 мкм.

Важной особенностью пленки является сочетание высокой механической прочности с хорошими диэлектрическими свойствами в широком интервале температур. Большая прочность (предел прочности при разрыве — 600—1800 кг/см²) позволяет изготавли-

вать ее очень тонкой, до 6,5 мкм. Механическая прочность почти втрое превышает прочность пленок из целлофана и ацетилцеллюлозы и в десять раз — из полиэтилена. Свойства пленки практически не изменяются в интервале температур ($-20 - +80$ °C), хрупкость не появляется даже при -50 °C. Полимер сохраняет эластичность при температуре выше 200 °C и имеет температуру плавления 265 °C, что позволяет говорить о высокой термической стабильности пленки. В определенных условиях это может оказаться недостатком, так как существуют определенные трудности термической сварки пленки. Поэтому ее часто применяют в комбинации с полиэтиленовой пленкой или клеящим подслоем, имеющим более низкую температуру размягчения. Известно, что в условиях длительного нагрева в течение 1000 ч при 125 °C на воздухе прочность пленки снижается всего на $10-15$ %.

Полиэтилентерефталат и, соответственно, пленка этого полимера устойчивы к действию влаги и таких сильных органических растворителей, как ацетон, ксилол, этилацетат, диоксан, но не стойки к воздействию щелочей, концентрированного раствора аммиака, фенолов и их хлорзамещенных; малопроницаемы для кислорода и азота. Материал привлекателен для использования при хранении документов еще и тем, что достаточно устойчив к действию микроорганизмов и некоторых видов насекомых, в частности моли.

Метод инкапсулирования широко внедрен в практику консервации документов в разных странах, хотя выводы из работ, выполненных как за рубежом, так и в нашей стране, не дают однозначного ответа на вопрос о сохранности инкапсулированных документов.

Первые опыты по инкапсулированию в РНБ выполнялись в $1970-1980$ -е гг. при отсутствии установки для инкапсулирования. Образцы бумаги запаивали по периметру в полиэтилентерефталатную пленку с полиэтиленовым подслоем, позволявшим получить достаточно прочный шов, используя нагретый шпатель или промышленно изготавливаемый прибор для упаковки товаров в полиэтиленовую пленку. Стандартные полоски для испытания бумаги, запаянные в пленку, испытывали на сопротивление излому. Испытание продолжали до нарушения целостности бумаги,

которое происходило гораздо позже, чем при испытании бумаги без пленки. Наблюдался известный многим эффект увеличения прочности, когда механическому воздействию подвергается не монолитный материал, а разделенный на слои. Таким образом, была показана эффективность использования инкапсулирования для документов, находящихся в читательском обращении.

Важным является факт, что инкапсулирование помогает удерживать вместе отдельные фрагменты поврежденного документа, которым иначе читатель не может пользоваться.

В начале 2000-х гг. в РНБ на ультразвуковой установке HDS Кеерг выполнены более детальные и широкие исследования. Образцы бумаги разного состава располагали между двумя листами полиэтилентерефталатной пленки толщиной 16 мкм, отечественного производства, и с помощью ультразвука сшивали ее с трех или четырех сторон. Оценивали влияние тепло-влажного искусственного старения в условиях разной влажности на коэффициент отражения, сопротивление излому и разрыву, значение pH водного экстракта образцов бумаги.

Показано, что инкапсулирование ускоряет процесс старения бумаги, содержащей в своем составе древесную массу, причиной чего может быть накопление в бумаге и воздухе капсулы продуктов деструкции бумаги. При тепло-влажном старении при температуре 80 °С относительная влажность воздуха влияет, в частности, на скорость изменения свойств современной книжно-журнальной бумаги: коэффициент отражения и сопротивление излому снижаются быстрее при старении в сухой атмосфере, а значение pH — во влажной. Влияние инкапсулирования и относительной влажности воздуха на свойства бумаги из хлопковой целлюлозы менее выражено. Заметна лишь тенденция ускорения процессов старения при повышении относительной влажности.

В целом инкапсулирование как способ консервации рекомендовано для документов на бумаге, не содержащей древесную массу. Однако и в этих случаях решение об использовании данного способа следует принимать индивидуально, учитывая три группы факторов. Первая группа характеризует документ (сохранность, состав бумаги, материал записи информации), вторая — условия хранения, третья — частоту использования.

Перед инкапсулированием необходимо нейтрализовать кислотность бумаги или применить другие меры для улучшения условий хранения документов — например, вкладывать долговечную бумагу или бумагу специального назначения в капсулу вместе с документом, как это предложили французские ученые. В экологически неблагоприятных зонах при отсутствии очистки воздуха в хранилищах всегда можно рекомендовать инкапсулирование для сохранения документов. При частом использовании документа инкапсулирование также является действенной мерой его сохранения, так как полимерная капсула защищает документ от механических повреждений [120].

Монтирование

Стабилизация документов монтированием выполняется чаще всего по отношению к произведениям графики, рисункам и другому листовому материалу. Степень уязвимости документов для воздействия окружающей среды определяет рекомендации по их хранению.

Монтирование на подложку из музейного картона или помещение в паспарту рекомендуется для печатной графики, машинописных документов, документов, выполненных фломастерами или чернилами, фотокопий. Лучше хранить в паспарту документы, выполненные шариковой ручкой, рисунки тушью, акварелью, гуашью и плакатной краской, жирными мелками. Обязательно помещать в паспарту следует произведения, выполненные углем, карандашом, пастелью, итальянским карандашом и т. п.

Документ в паспарту защищен от механических повреждений, его можно осмотреть, не прикасаясь к нему. На паспарту можно делать пометы и примечания. Документ в паспарту удобен в хранении и при необходимости может быть легко от паспарту освобожден.

Паспарту изготавливают из двух листов картона одинакового размера, соединенных между собой шарнирно, например, с помощью полоски хлопчатобумажной ткани. Вместо картона иногда используют плотную бумагу; встречаются документы в паспарту из одного листа картона, согнутого пополам. В верхнем листе вырезают окошко, соответствующее изображению.

Документ шарнирно крепится к нижнему листу картона с помощью клейстера и тонкой прочной бумаги.

Иногда произведения, выполненные углем или пастелью, монтируют в рамку со стеклом (но не с оргстеклом). Стекло не должно касаться объекта во избежание притягивания статически заряженным стеклом частичек пигментов. Чтобы избежать повреждения слоя пигмента, паспарту изготавливают из толстого картона или помещают между стеклом и рисунком прокладку, которая удерживает стекло на нужном расстоянии от объекта. Если документ содержит только изображение, но не имеет полей, он будет слишком свободен в рамке, при движении может «развеваться» и получать механические повреждения. Если окошко сделать по размерам чуть меньше, рисунок невозможно будет увидеть полностью. Альтернативным решением является приклеивание к документу ложных полей.

Недопустимо закреплять рисунок со всех четырех сторон. При изменении температуры и влажности воздуха бумага может деформироваться, что приведет к повреждению документа.

Паспарту, в которое документ помещен давно, может оказаться поврежденным. При раннем изготовлении паспарту могла быть использована любая плотная бумага, со временем и при использовании документа получившая всевозможные повреждения. Поврежденное паспарту при необходимости удаляют (и хранят отдельно, если оно содержит какую-либо ценную информацию) и заменяют новым. Для изготовления паспарту используют бескислотные или долговечные виды бумаги и картона.

3. КАК УМЕНЬШИТЬ НЕОБХОДИМОСТЬ СТАБИЛИЗАЦИИ

Известно, что многочисленные факторы окружающей среды вызывают повреждение, а иногда и разрушение объектов, хранящихся в библиотеках, архивах, музеях. В первую очередь это температура и относительная влажность воздуха, световое излучение, особенно его ультрафиолетовая часть, механические и химические примеси, содержащиеся в воздухе.

С течением времени ученые стали отмечать повреждения музейных объектов и документов, причины которых не связаны ни с процессом естественного старения материалов, из которых изготовлены объекты, ни с одним из вышеперечисленных факторов. Изучение продуктов деструкции показало, что они образовались в результате взаимодействия материала объекта и газообразных веществ, находящихся в воздухе хранилища. Более детальное исследование позволило установить непосредственную связь между составом продуктов деструкции и газообразными веществами, выделяемыми определенными материалами.

Следовательно, существует еще один фактор внешней среды, влияющий на сохранность библиотечных фондов, архивных документов и объектов музейного хранения. Дерево шкафов, напольное, настенное и потолочное покрытия, материалы обшивок и выставочных витрин, краски, лаки, клеящие вещества, некоторые материалы современных выставочных стендов представляют собой еще один источник опасности.

Условно разделим эти материалы на три группы: те, что в том или ином виде присутствуют в хранилище, применяются для организации экспозиций, используются в технологических процессах консервации, в том числе реставрации. Условность проявляется уже в том, что часто одни и те же материалы можно отнести к разным группам.

Хранилища документов справедливо требуют особого внимания. Богатейший ассортимент современных строительных и отделочных материалов открывает огромные перспективы в отделке и дизайне зданий различного назначения: от промышленных предприятий и профессиональных офисов до учреждений социально-бытового назначения. Не избежали этой участи строящиеся и реконструируемые здания учреждений культуры, хранящие библиотечные, архивные и музейные фонды.

3.1. Материалы в хранилище

Хранилище представляет собой, как правило, закрытое помещение с недостаточной вентиляцией, а часто совсем без вентиляции. Поэтому если кратность обмена воздуха в помещении меньше еди-

ницы, в нем накапливаются выделяемые различными материалами газы. Бумага — капиллярно-пористый материал, который способен поглощать находящиеся в окружающем воздухе газообразные вещества (особенно те, размер молекул которых соизмерим с размерами пор). С течением времени концентрация газов возрастет, и наступит тот предел, при котором начнется химическая реакция. При этом увеличение относительной влажности или температуры воздуха, так же как и действие света, будут усиливать протекающие реакции.

В воздухе хранилищ могут содержаться следующие газообразные вещества [121]:

Формальдегид НСОН

С влагой и кислородом воздуха образует муравьиную кислоту:



где НСООН — муравьиная кислота, CH_3OH — метанол.

Муравьиная кислота НСООН

Слабая органическая кислота, для образования которой необходима влага. Следовательно, присутствие ее в воздухе во многом зависит от его влажности.

Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (оксибензол, карболовая кислота)

Ароматическое соединение, имеющее гидроксильную группу, непосредственно связанную с ароматическим ядром. Обладает слабокислотными свойствами, реагирует с кислородом, образуя диоксид углерода.

Уксусная кислота CH_3COOH

Органическая кислота, более слабая в растворе, чем муравьиная. В газообразном состоянии ее воздействие на различные материалы более агрессивно.

Оксиды серы (диоксид серы SO_2 , серный ангидрид SO_3)

Диоксид серы бесцветен, обладает резким характерным запахом, хорошо растворяется в воде. Кислородом воздуха диоксид серы может окисляться до серного ангидрида. В присутствии влаги оксиды образуют агрессивные минеральные кислоты:

сернистую H_2SO_3 и серную H_2SO_4 соответственно. Посредством других реакций могут получаться сероводород H_2S , который, растворяясь в воде, дает более слабую сероводородную кислоту, и сероуглерод CS_2 .

Газообразный хлор Cl_2

Сильный окислитель. В свободном состоянии в атмосфере в присутствии влаги может образовать сильную минеральную (соляную) кислоту HCl .

Оксид азота NO , диоксид азота NO_2

Азот, являющийся основным компонентом воздуха, инертный газ и сам по себе не опасен. Во многих материалах присутствует в виде нитросоединений, при разложении которых высвобождаются оксиды азота: оксид азота NO — бесцветный газ, незначительно растворим в воде, очень реакционноспособное соединение. При обычной температуре соединяется с кислородом с образованием диоксида азота NO_2 ; диоксид азота NO_2 — бурый газ, токсичен, тяжелее воздуха, легко сжижается, сильный окислитель. При комнатной температуре находится в смеси с его бесцветным димером N_2O_4 (примерно 1:1). Взаимодействует с водой с образованием сильных минеральных кислот — азотной и азотистой

Аммиак NH_3

При нормальных условиях газ с резким характерным запахом. Соединяясь с водой, дает слабый гидроксид аммония NH_4OH . Содержится в виде амино- или имино-групп в органических материалах животного происхождения, а также в искусственных полимерных материалах. Может десорбироваться из полимеров в процессе их естественного старения.

Установлено, что сернистый газ значительно снижает значение рН бумаги, резко снижает сопротивление излому. При действии диоксида серы появляется розоватое окрашивание бумаги, начинающееся у краев листа и распространяющееся к центру. Бумага становится ломкой, может произойти выпадение отдельных фрагментов.

Диоксид азота действует главным образом на некоторые краски, вызывает обесцвечивание красочного слоя, текста, бумаги.

Под влиянием поглощенной энергии ультрафиолетового излучения в воздухе (на солнечном свете) активизируются молекулы SO_2 и NO_2 , что обуславливает появление сильнейшего окислителя — озона, которым целлюлозное волокно окисляется уже при комнатной температуре. Повреждение может наступить в короткий срок. Высокое влагосодержание значительно ускоряет процесс деструкции целлюлозы.

Аммиак в присутствии диоксида серы во влажной атмосфере образует гигроскопичный сульфат аммония, также способствующий повреждению бумаги и картона.

Аэрозоли

Дисперсные системы, состоящие из мелких твердых или жидких частиц, взвешенных в воздушной среде. Твердые легкие частицы, ударяясь о поверхность материала, часто оседают на ней, образуя слой черной грязи, который очень сложно удалить. В городах это в основном сажа, образующаяся при полном сгорании топлива и легко прилипающая к поверхности. Влажная маслянистая грязь еще труднее удаляется с материалов, в том числе с бумаги.

Пыль

Пыль, находящаяся в воздушной среде, чаще всего представляет собой смесь частиц различного происхождения и разного размера. В библиотеках и архивах это еще и особенная пыль, содержащая продукты деструкции бумаги.

Пыль проникает сквозь щели шкафов, витрин, осаждается на горизонтальных и наклонных поверхностях, остается в складках и трещинах бумаги. Отрицательное влияние усиливается при наличии в пыли копоти и перегоревших частиц. В приморских районах с брызгами морской воды в воздушную запыленную среду попадают хлорид натрия и другие соли.

Обладая гигроскопичностью, пыль может повысить влагосодержание материалов документа, что способствует возникновению биоповреждения.

В запыленном воздухе книгохранилищ обычно имеются споры микроскопических грибов, которые при благоприятных для них условиях могут активно развиваться.

Для районов расположения зданий библиотек, музеев и архивов существуют максимально допустимые среднесуточные концентрации вредных примесей в атмосферном воздухе. Например, ОСТ 55.6-85 «Документы на бумажных носителях. Правила государственного хранения. Технические требования» устанавливает для архивных зданий следующие санитарные нормы (мг/м³): сероводорода — 0,008; хлора — 0,03; диоксида серы — 0,05; оксидов азота — 0,085; серной кислоты — 0,1. Кроме того, существуют максимально допустимые разовые концентрации, приведенные в ГОСТ 7.50-2002 «СИБИД Консервация документов. Общие требования» (табл. 15).

Таблица 15

Концентрации вредных примесей в атмосферном воздухе

Наименование примеси	Максимально допустимая разовая концентрация, мг/м ³	Среднесуточная концентрация, мг/м ³
Сернистый ангидрид	0,500	0,05
Диоксид азота	0,085	0,04
Хлор	0,100	0,03
Пыль	0,500	0,15
Сажа	0,150	0,05
Взвешенные вещества	0,500	0,05

При сравнении двух стандартов видно, что в значениях среднесуточной концентрации имеются разночтения, связанные, очевидно, с выполнением исследований при установке предельно допустимых концентраций примесей воздушной среды в разные годы. Составителями стандартов указано различное количество наименований примесей, что продиктовано, скорее всего, знанием влияния определенных примесей на документы различного вида. Кроме того, указаны санитарные нормы, ориентированные на здоровье человека, а не на повреждение документов. Поэтому при дальнейшей переработке стандартов возможен пересмотр норм.

В последнем стандарте в области консервации документов — ГОСТ Р 7.02-2006 «СИБИД. Консервация документов на компакт-дисках. Общие требования» даны уточненные максимальные разовые концентрации (мг/м³) вредных примесей в воздухе (табл. 16).

Таблица 16

Максимальные разовые концентрации вредных примесей в воздухе

Наименование примеси	Максимальная разовая концентрация (мг/м ³), для диоксида углерода, % об.
Диоксид серы	0,050
Диоксид азота	0,050
Диоксид углерода	0,200 % об.
Хлор	0,030
Озон	0,030
Амиловый спирт	0,010
Формальдегид	0,003
Пыль	0,030
Сажа	0,060

Существуют достаточно большие группы материалов, из которых либо самопроизвольно при любых условиях, либо при определенных «благоприятных» условиях десорбируются один или несколько газов в окружающую среду (табл. 17) [122].

Практически все породы древесины в процессе высыхания выделяют в виде испарений летучие продукты, среди которых формальдегид и ацетальдегид.

При производстве таких продуктов переработки древесины, как многослойная фанера, древесностружечная и древесноволокнистая плита в качестве связующего использованы фенолформальдегидная или мочевиноформальдегидная смолы. У этих полимерных соединений много достоинств: негорючесть, удобство в работе, относительная дешевизна. Однако они имеют и крупный недостаток: постепенно разлагаются и в течение длительного времени выделяют формальдегид и фенол.

Основные источники газообразных веществ в воздухе*

Наименование газообразного соединения	Источники газов
Формальдегид	Древесина (цельная), деревопродукты; многослойная фанера; древесно-стружечная плита; мебельная плита; некоторые сорта красок (содержащие связующие с высыхающими маслами); фенолформальдегидные смолы; пенополиуретан (некоторые сорта в зависимости от вида закрепителя)
Фенол	Древесно-стружечная плита; многослойная фанера; фенолформальдегидные смолы; некоторые виды красителей, синтетических тканей, ковровых покрытий; присадки к бензинам и маслам на основе алкилфенолов; пестициды
Ацетальдегид	Древесина (свежая); поливинилацетатная дисперсия и полимеры на основе поливинилацетата; ацетилцеллюлоза; невулканизированная резина; клейкая лента (Sellotape)
Серосодержащие газы	Вулканизированная резина; некоторые сорта красок (в зависимости от связующего); казеиновый клей; костный клей; кожа; пергамен; шерсть, фетр; клеи на основе полисульфидов
Хлористые соединения	Растворители для красок и клея, содержащие хлор (трихлорэтилен, тетрахлорэтилен); инсектициды; пестициды; линолеум
Оксиды азота	Клеи и пленки на основе нитрата целлюлозы; импрегнированный текстиль; искусственная кожа
Аммиак	Искусственные полимерные материалы

*Материалы 10-го и 11-го тематических семинаров Центральной исследовательской лаборатории объектов искусства и науки в Амстердаме / пер. Г. С. Дорофеева. СПб. : Европейский дом, 1997. 179 с.

Дерево и продукты его переработки следует критически оценить, прежде чем использовать в хранилище, поскольку они являются основным источником органических кислот. Значение рН водной суспензии деревянных опилок не является основным показателем присутствия или возможного образования уксусной кислоты. Например, дуб и пихта известны как кислые сорта древесины (рН=3,0–4,0), значение рН суспензии древесных опилок сосны и березы ближе к нейтральному и равно 5,0–6,0. Однако и эти виды древесины выделяют газообразные кислые продукты.

Исследованиями показано, что выделение ацетальдегида, образующего уксусную кислоту, обусловлено медленно проходящими реакциями гидролитической деструкции связанных ацетильных групп целлюлозы. Даже дубовая древесина XVII в. еще выделяет уксусную кислоту при температуре выше 25 °С и относительной влажности выше 50 %. Естественно, что процесс ускоряется при повышении температуры и относительной влажности воздуха. Но и при нормальных условиях (температура 20 ± 2 °С и относительная влажность воздуха 50 ± 5 %) скорость десорбции кислоты из свежей древесины будет постепенно возрастать.

Общее количество выделяемой кислоты зависит от химического состава древесины, в том числе от процентного содержания ацетильных групп. Следовательно, практически невозможно прогнозировать время, в течение которого все имеющиеся ацетильные группы отщепятся и уксусная кислота больше не будет образовываться. Стабилизация этого процесса возможна лишь за счет абсорбции газообразных кислых органических компонентов воздуха другими материалами. Безусловно, в настоящее время не существует материала, который можно было бы нанести на дерево в качестве идеально изолирующего слоя. Любой слой остается в той или иной степени пористым и лишь замедляет десорбцию кислых компонентов из дерева.

Есть данные, что коррозия металлов идет довольно быстро уже при концентрации кислоты в воздухе 0,5 мл/м³. Следовательно, количественный предел, инициирующий начало реакции окисления металла, находится значительно ниже той концентрации кислоты в воздухе, когда ее можно почувствовать по запаху. Свинец, цинк, медь в различной степени корродируют под действием уксусной кислоты.

Вторым важнейшим компонентом, выделяемым древесиной различных пород, является формальдегид, образующий муравьиную кислоту. И хотя ее количество в несколько раз меньше, действие сопоставимо с действием уксусной кислоты при условии, что коррозия металлов протекает значительно слабее.

Многие сорта древесины выделяют летучие масла, среди которых наиболее часто встречающееся терпентиновое (скипидар). Они испаряются в основном при высыхании свежей древесины, поэтому риск наличия их в воздухе уменьшается с увеличением времени высушивания древесины.

Выбор металлических стеллажей для хранилищ библиотек и архивов также требует тщательности. До недавнего времени широко использовались и используются сейчас стеллажи и шкафы, изготовленные из углеродистой стали с эмалевым покрытием. Покрытие считалось химически стабильным. Однако в последнее время обсуждается возможность выделения формальдегида из покрытия, если нарушена технология его нанесения, то есть обработка велась в течение укороченного периода времени и при пониженной температуре. Это становится чрезвычайно важным, если документы хранятся в шкафах со сплошными дверцами или стеллажи с книгами находятся в изолированном и плохо вентилируемом помещении.

Металлические стеллажи с порошковым покрытием из мелкодисперсных синтетических полимеров более приемлемы. Испытания показывают, что такие покрытия стабильны.

Как вариант материала для стеллажей можно рассматривать чрезвычайно легкий и прочный, но дорогой алюминий. Металл химически стабилен, и, поскольку покрытие на него не наносится, нет проблем, связанных с выделением газообразных веществ.

Справиться с издержками научно-технического прогресса очень сложно, но ограничить их вредное воздействие возможно. Прежде всего следует очень осторожно относиться к выбору синтетических отделочных материалов. В настоящее время не разработаны требования к отделке поверхностей хранилищ библиотек, музеев или архивов. Такого рода требования к материалам, используемым для отделки, разработаны в индустрии чистых помещений. Но эти требования не регламентированы стандартом, чтобы не ограничи-

вать производителей жесткими рамками материалов, ассортимент и свойства которых постоянно совершенствуются.

Полимерные материалы должны быть [123]:

- долговечными,
- химически стойкими и влагостойкими,
- грибостойкими,
- не адсорбирующими механические частицы, содержащиеся в воздухе,
- не выделяющими токсичные вещества,
- не электризующимися.

Известно, что многие полимерные материалы являются диэлектриками и могут накапливать статические заряды, вследствие чего поверхность полимеров активно притягивает пыль. Статический заряд невидим. Человек может ощутить статический заряд при напряжении 4000 вольт. Но даже заряды в несколько сотен вольт, не определяемые прикосновением, могут вызвать повреждение электронных приборов. Низкие уровни статического электричества, источниками которого могут быть одежда, мебель, ткань и салфетки для гигиенической обработки документов, перчатки, персонал, сложно контролировать.

Избавиться от накопленного полимером статического электричества можно двумя путями: обеспечением «стекания» зарядов в воздух и повышением электропроводности материала. В первом случае воздух обогащают противоположно заряженными ионами, которые нейтрализуют имеющиеся на поверхности материала заряды. С этой целью пользуются различными приборами для ионизации воздуха в помещениях. Во втором случае используют богатый ассортимент антистатических средств, которые по способу введения делятся на внутренние и наружные. Внутренние — добавляют в полимерную композицию в процессе получения полимера. Примеры внутренних антистатиков — сажа, графит, углеродное волокно. Они способны обеспечить статическую безопасность при низком значении относительной влажности воздуха благодаря образованию внутри полимерной композиции электропроводящей структуры.

Наружные антистатиканы наносят распылением, напылением или обработкой поверхности. Как правило, роль антистатиков выполняют поверхностно-активные вещества, которые вводят в состав моющих растворов и чистящих паст для обработки стен, потолка, пола. Обладая повышенной гигроскопичностью, они поглощают влагу из воздуха и способствуют образованию на поверхности материала тончайшей пленки воды, являющейся проводником электрических зарядов. Правда действие их на поверхности материала непродолжительно. Они неэффективны при низкой относительной влажности воздуха и могут явиться нежелательными добавками, если способны мигрировать внутрь материала. Известно также, что многие лакокрасочные материалы обладают умеренными или слабыми антистатическими свойствами благодаря содержанию пигментов (как правило, оксидов металлов) и наполнителей (солей металлов).

Когда говорят об отделке чистых помещений, то в первую очередь подразумевают применение материалов с низкой адгезией частиц, то есть с минимальной силой удержания частиц на поверхности. Наименьшую адгезию по отношению к частицам различного вида имеют гладкие, ровные, легко полируемые лакокрасочные покрытия, обладающие высокой прочностью, влажностойкостью и химической инертностью. Этими требованиями вполне можно руководствоваться при строительстве новых и реконструкции старых зданий библиотек.

ГОСТ Р ИСО 14644-1-2000, созданный на основе стандарта ISO 14644 «Классификация чистоты воздуха», содержит правила классификации чистых помещений, к основным особенностям которых относятся:

- наличие приточно-вытяжной вентиляции;
- контроль концентрации микрочастиц в воздушной среде, в том числе спор микроорганизмов;
- сведение к минимуму поступления частиц из внешней среды;
- сведение к минимуму выделения микрочастиц внутри помещения;
- осуществление контроля и возможность управления температурой, влажностью, давлением, освещением, уровнем шума.

В основе классификации чистых помещений лежит его класс, характеристика которого связана со степенью чистоты воздуха в конкретном помещении. Данная классификация, в зависимости от того, в каких отраслях используются эти стандарты, обладает рядом отличительных особенностей. Например, количество жизнеспособных спор микроорганизмов подлежит контролю и нормированию в пищевой и фармацевтической промышленности, практической медицине, а в производстве микрoeлектронной продукции, напротив, этот показатель не является главным. Класс чистого помещения также зависит от состояния объекта, в котором оно находится, и в соответствии с этим подразделяется на три вида:

- построенное помещение (вновь построенное или недавно прошедшее реконструкцию);
- оснащенное помещение (с отлаженным работающим оборудованием);
- эксплуатируемое помещение (с функционирующим персоналом).

Для отделки помещений широко применяют алкидные или пентафталевые эмали [124], которые дают эластичное, твердое покрытие, обладающее хорошей адгезией к окрашиваемым поверхностям. Широкой известностью пользуется эмаль ПФ-115, она высыхает при 18–20 °С в течение суток, устойчива к перепаду температуры и действию растворов моющих средств, однако имеет невысокую стойкость к агрессивным химическим реагентам.

Эпоксидные лакокрасочные материалы имеют высокую стойкость к действию химических реагентов, но обладают невысокой межслойной адгезией. Эпоксидные эмали, содержащие в своем составе два компонента, чувствительны к нарушению пропорций между основой и отвердителем. При недостатке отвердителя покрытие высыхает медленно или вообще не становится твердым, при избытке — покрытие может получиться хрупким и растрескиваться.

Рынок лакокрасочных материалов постоянно расширяется. В настоящее время широко распространены водно-дисперсионные краски. Их огромное преимущество — экологическая безопасность, так как в качестве растворителя использована вода. Это однокомпонентные системы, поэтому они легки в применении.

Однако по сравнению с эмалями на органических растворителях, они более пористы и, соответственно, менее стойки к действию влаги и химических реагентов.

Полы в помещениях представляют собой бетонное основание, защищенное в основном полимерными рулонными или плиточными материалами, а также наливными полимерными композициями. Требования к полу в хранилищах библиотек, как правило, ограничиваются лишь допустимыми статическими и динамическими нагрузками. Однако регламентируемые требования к полам чистых помещений в полной мере приемлемы и для библиотек:

- полы не должны иметь пор;
- должны легко очищаться;
- быть стойкими к воздействию химических веществ, с которыми могут контактировать в процессе эксплуатации (чистящие средства, дезинфицирующие растворы);
- выдерживать определенную статическую и динамическую нагрузку в течение необходимого срока;
- поверхность пола не должна быть скользкой;
- поверхность пола должна быть устойчивой к истиранию.

Термин *рулонные материалы пола* ассоциируется в первую очередь с линолеумом. Под названием *линолеум* понимают различные виды эластичных покрытий, изготовленных из синтетического сырья — алкидных, поливинилхлоридных, полиуретановых смол, синтетического каучука.

Одним из распространенных источников вредных веществ является низкачественный линолеум, изготовленный на основе поливинилхлоридных смол и содержащий пластификатор. Такой материал способен выделять в воздух хлористый водород, стирол, сероуглерод. Некоторые виды линолеума способны накапливать на своей поверхности заряды статического электричества, притягивающие пыль, и, таким образом, становиться прекрасным субстратом для развития микроорганизмов.

Современный качественный линолеум представляет собой гетерогенный материал, состоящий из нескольких слоев: подложка,

основа, защитный слой. Именно такие комбинации обеспечивают высокую химическую стойкость и хорошие физико-механические свойства покрытия. С этой точки зрения наиболее предпочтителен линолеум на основе поливинилхлорида, модифицированный полиуретаном. Этот материал не содержит пластификатор, способствующий десорбции газообразных компонентов в воздушную среду. Благодаря отсутствию пластификатора материал практически не дает усадки и не изменяет свои физико-механические свойства в процессе длительной эксплуатации. С другой стороны, так называемый утепленный линолеум на тканевой или войлочной основе при резком повышении влажности воздуха в хранилище способен поглощать влагу между стыками кусков и длительно ее удерживать, что способствует развитию микроорганизмов под напольным покрытием. По-видимому, все названные причины способствуют возрождению производства натурального напольного покрытия на основе джута, древесной муки и льняного масла.

Наливные полимерные полы отличаются высокой износостойкостью, водонепроницаемостью, химической стойкостью, твердостью и эластичностью. Поскольку отверждение полимерных композиций происходит без выделения побочных продуктов, покрытия практически не дают усадку и экологически безвредны. Наиболее часто применяют композиции на основе эпоксидных соединений, полиуретана и акриловых полимеров. Наливное покрытие может включать в себя несколько слоев. Например, для повышения химической стойкости эпоксидного покрытия наносят верхний слой лака на основе полиуретана, а для обеспечения эффективности уборки поверх эпоксидного покрытия — акриловый полимер. Ведущие фирмы-производители предлагают систему из пяти слоев для увеличения стойкости покрытия к нагрузкам. Недостатком является то, что наливные полы нельзя ремонтировать.

Серьезно ухудшить экологию помещений могут подвесные потолки. При Всемирной организации здравоохранения работает специальная группа экспертов, изучающая факторы, которые влияют на качество воздуха внутри помещений. Одно из основных требований, выдвигаемых экспертами, — отделка потолка натуральными материалами: следовательно, он должен быть оштукатурен, побелен или окрашен вододисперсионной краской, способной поглощать газообразные примеси, содержащиеся в воздухе. При

закрытии потолка полимерными материалами он теряет свои «адсорбционные» свойства. И если побелку можно и целесообразно обновлять каждые 2–3 года, то с подвесными конструкциями это делать сложно, да и экономически необоснованно.

Не меньшую угрозу представляют отделочные, изоляционные или противопожарные материалы из асбеста, который способен распадаться на мельчайшие частицы диаметром до 3 мкм, длиной от 5 мкм, образующие в воздухе аэрозоль.

В идеальных библиотечных хранилищах не должно быть окон. К сожалению, здания библиотек часто далеки от совершенства. Кроме того, существует система читальных залов со своими подсобными фондами и фондами открытого доступа. Поэтому в последние годы все чаще возникает вопрос о пластиковых окнах: хороши они для библиотек или не очень, экологичны или нет? Однозначного ответа, безусловно, не существует. Важно принимать во внимание и преимущества, и недостатки.

Основной производитель оконных профилей — Германия. Исходное сырье для изготовления оконного профиля — поливинилхлорид, представляющий собой мелкодисперсный, белый порошок. Однако поливинилхлорид используют для производства конечного продукта только после соответствующей предварительной доработки: его смешивают со стабилизаторами, наполнителями, пластификаторами, вспомогательными реагентами, при необходимости пигментами. Выбор добавки в каждом конкретном случае обусловлен технологией дальнейшей обработки и, в конечном итоге, требованиями к готовому изделию. С одной стороны, дальнейшая обработка поливинилхлорида вообще возможна лишь при наличии в нем добавок, с другой — именно добавки определяют свойства готового продукта. Например, из одного исходного сырья можно получить тонкую поливинилхлоридную пленку или толстую трубу для водоснабжения.

Поливинилхлорид растворяется в дихлорэтаноле, хлорбензоле, нитробензоле, тетрагидрофуране, циклогексаноне; устойчив к действию влаги, кислот, щелочей; хорошо совмещается с пластификаторами, в частности с дибутилфталатом, диоктилфталатом, хлорированными парафинами. Стабилизаторы, добавляемые к полимеру, способствуют повышению его долговечности за счет связы-

вания выделяющегося хлористого водорода и замедляют реакции окисления и деструкции полимера [125]. Первоначально стабилизация осуществлялась с помощью солей бария и кадмия. Развитие технологии производства поливинилхлоридных профилей позволило перейти к соединениям свинца в качестве стабилизаторов. Критика соединений свинца как экологически опасных, заставила производителей искать новые стабилизаторы. В конце 90-х гг. ведущими фирмами были представлены новые системы стабилизации поливинилхлорида на основе кальция и цинка [126].

В настоящее время выпускаются оконные рамы деревянные, алюминиевые, пластиковые.

Известно, что оконные рамы из древесины мягких пород по прошествии 15 лет должны быть реставрированы или полностью заменены, поскольку дерево начинает гнить. Стеклопакеты запотевают и мутнеют от попавшей внутрь воды, фурнитура устаревает, уплотнения становятся хрупкими, а замена их невозможна. У оконных рам из древесины твердых пород и поливинилхлорида срок службы оценивается в среднем в 30 лет. Постоянные затраты на поддержание оконных рам из любой древесины в рабочем состоянии обусловлены необходимостью их периодической окраски.

С рамами из алюминия все достаточно просто: они не эстетичны (исключение составляет дорогой полированный алюминий), и без специальной теплозащиты на них будет постоянно конденсироваться влага.

Пластиковые рамы, то есть поливинилхлоридный профиль с металлическим каркасом внутри, имеют ряд существенных преимуществ: их не нужно красить: пластик не рассохнется и не потрескается. Но это верно лишь отчасти. Прочность и неизменность геометрических размеров зависит от металлического каркаса внутри и собственно полимера снаружи. Чтобы пластик через 3—4 года не пожелтел, не растрескался и не покоробился, не должно быть никаких отклонений в технологии его изготовления. На все профили необходимо наличие лицензии и международного и российского гигиенического сертификата. Известны профили фирм KBE, TROCAL, REHAU, SCHUKO, BRUGMANN [126, 127].

Наряду с надежностью, эстетичностью существуют и отрицательные явления, возникающие при установке металлопластиковых окон. Стопроцентная герметичность, которую производители считают существенным достоинством своей продукции, может иметь и отрицательные последствия. Воздухообмен в помещении значительно ухудшается. Следовательно, поддерживать нормативный температурно-влажностный режим хранения фондов при отсутствии систем кондиционирования воздуха или работающей вентиляции трудно.

Полностью безопасных добавок, вводимых в полимер, пока не существует; пластик нельзя ремонтировать, и он способен аккумулировать статическое электричество. Коэффициент расширения полимера достаточно велик. Это означает, что в сильную жару материал сильно расширяется, а в сильный мороз сжимается. Для примера: при разнице температуры в 30 °С и длине оконного профиля 2300 мм изменение размера профиля в зависимости от вида материала составит для сосны 2300,023 мм, для алюминия — 2301,643 мм, для поливинилхлорида — 2305,520 мм [127].

С другой стороны, лучше сохраняя тепло в помещении, окна такого вида позволяют сжигать намного меньше топлива. Это не только экономия финансовых средств и природных ресурсов, но и снижение расхода кислорода и содержания вредных веществ в воздухе. За время своего существования пластик спас от вырубки многие гектары леса, идущего на производство деревянных рам.

Параллельно возникает вопрос о стеклопакетах. Выделяют пять основных функций стекла: теплоизоляция зимой, теплоизоляция летом, звукоизоляция, защитная и эстетическая функции.

Сохранение тепла в помещении в зимний период является очень важным для многих регионов России. Потеря тепла через стекло происходит за счет теплопроводности материала, конвекции и теплового излучения. Для уменьшения потерь тепла за счет конвекции и теплопроводности применяют двойное остекление. Однако в основном потери тепла происходят за счет теплового излучения. Для уменьшения этого вида тепловых потерь разработаны так называемые энергосберегающие стекла. Их получают посредством нанесения на поверхность низкоэмиссионных оптических покрытий, пропускающих снаружи коротковолновое излучение и отражающих, то есть препятствующих выходу

из помещения, длинноволновое излучение, например, от отопительного прибора. Существуют разные технологии нанесения покрытия: либо в процессе высокотемпературной химической реакции, либо вакуумным напылением. На поверхности стекла создается тонкий прозрачный слой оксидов металлов: в первом случае индия и олова; во втором образуется трехслойная структура с чередующимися слоями серебра и диэлектрика.

С точки зрения защиты для библиотек важны солнцезащитные стекла, способные уменьшить пропускание света и тепла. По механизму действия солнцезащитные стекла разделяют на две группы: преимущественно отражающие и преимущественно поглощающие излучение. Стекла первой группы имеют тонкий металлический слой, препятствующий проникновению излучения через стекло. Известно, что отражающие слои всегда частично поглощают излучение. При производстве стекол второй группы кристаллы металлов или их оксидов, способных поглощать определенный спектр солнечного света, вносятся в расплавленную стекольную массу. Поглощающие стекла нагреваются и отдают большую часть тепла в наружное пространство. Однако часть теплового излучения передается внутрь.

Полностью отражающие поверхности прозрачных стекол получают последовательным нанесением четырех слоев оксидов металлов и поверхностного серебряного слоя. Стекло с серебряным слоем, как обычное стекло, пропускает видимый свет с длиной волны от 400 до 760 нм. Излучение с длиной волны более 760 нм, присутствующее в спектре солнечного света, отражается практически полностью. Разумеется, такое стекло обладает и хорошей теплоизоляцией.

Другой разновидностью защитного стекла является ламинированное стекло (триплекс), состоящее из двух и более стекол, соединенных с помощью ламинирующей пленки или специального связующего. Цель применения такого стекла — препятствовать насильственному вторжению. Ламинирование не увеличивает прочность стекла. При разрушении оно остается условно целым благодаря пленке, удерживающей осколки стекла. Применение триплекса снижает опасность разлетания осколков, обеспечивает звукоизоляцию и защищает от воздействия ультрафиолетовых лучей, поскольку пленка допускает тонирование.

Существует армированное стекло — листовое стекло с металлической сеткой, пожаростойкое и безопасное. В случае возникновения пожара стекло может треснуть, но металлическая арматура удерживает его, образуя эффективную преграду для распространения дыма и огня.

3.2. Материалы в экспозиции

Различные материалы, используемые для изготовления витрин, также могут выделять газы, которые крайне вредны для экспонатов. Исследованиями доказано наличие газообразных веществ, являющихся причиной повреждения экспонатов, в закрытых музейных витринах и конструкциях типа «кейс». Причем, конструкции такого вида используются как для экспозиции, так и для хранения различного рода объектов.

Внутри таких замкнутых контейнеров часто обнаруживают альдегиды и карбоновые кислоты, которые и являются причиной повреждения объектов хранения. Органические газообразные соединения выделяются из самых разнообразных материалов, традиционно используемых для изготовления выставочных витрин, среди которых в первую очередь следует назвать дерево и продукты переработки древесины, в том числе древесноволокнистые плиты, а также краски, лаки, политуры. Для процессов эмиссии газов из этих продуктов характерен экспоненциальный спад, что обеспечивает сохранение коррозионно-активных уровней в воздухе витрины в течение многих лет [128]. Среди выделяющихся газообразных веществ наибольшей агрессивностью по отношению к материалам органического (бумага, дерево, текстиль, кость) и неорганического происхождения (металл, гипс, известняк, мрамор) обладают муравьиная и уксусная кислоты и альдегиды этих кислот. Большинство древесных материалов выделяют преимущественно кислоты. Многие лаки, краски и политуры выделяют муравьиную кислоту, некоторые — формальдегид.

Однако в силу своих физических свойств дерево и продукты его переработки остаются весьма привлекательными в процессе организации выставочной деятельности. В связи с этим многие библиотеки и музеи сталкиваются с проблемой повреждения экспонируемых объектов, решением которой представляется исполь-

зование различных облицовочных материалов, которые послужат своеобразным барьером и ограничат эмиссию газов из древесно-слоистых плит.

Исследованы возможности целого ряда так называемых *барьерных* материалов, среди них металлическая фольга, различного вида пленки, лаки, краски. Традиционным материалом покрытия является металлическая фольга, наносимая на поверхность методом горячей заливки. Метод достаточно дорог, и поверх такой облицовки уже нельзя нанести лакокрасочное покрытие.

Лаки, политуры, краски, в состав которых входят масла, нитроцеллюлоза, сильные растворители сами могут выделять летучие продукты. На поверхностях, покрытых красками, могут образовываться микротрещины, способствующие короблению и осыпанию красочного слоя. Оценка состояния витрин, изготовленных из древесно-слоистых плит с полиуретановым покрытием, показала наличие внутри витрин высоких концентраций органических газов. Результатом может явиться коррозия металлических экспонатов.

Среди исследованных в качестве внутреннего покрытия витрин материалов лучшим оказалась металлическая фольга различного вида.

Ткань с угольным фильтром по эффективности вполне сравнима с металлической фольгой и обеспечивает примерно 30 %-ное снижение концентрации газов по сравнению с образцом без защитного покрытия. Однако срок ее службы ограничен, и наступит момент, когда предельная степень абсорбции газов будет достигнута. После этого газы начнут десорбироваться из ткани. Хорошие результаты показала полимерная пленка Melinex. Жидкие облицовочные покрытия проявили себя значительно хуже металлических, пленочных покрытий и ткани. Более приемлемым оказалось полиуретановое покрытие, которое позволило снизить уровень содержания альдегидов до 15 %. Однако его эффективность в снижении уровней органических кислот была минимальна. Все остальные исследованные жидкие покровные материалы оказались малоэффективны. Как правило, в большей степени они способствовали снижению концентрации формальдегида, в меньшей — уксусного альдегида [128].

Многие герметики обеспечивают снижение концентраций органических газов внутри витрины. Однако их действие селективно и объясняется различными проницаемостью и влагопоглощением, возможностью продуцирования газов самими герметиками. Эффективность действия защитных покрытий из металлической фольги также различна в зависимости от ее качества, вида металла и метода их нанесения.

При подготовке пространства для экспозиции целесообразно руководствоваться определенными требованиями [129]:

- материалы не должны отрицательно влиять на сохранность экспонатов;
- подставки для книг изготавливают из толстого нейтрального картона, органического стекла, металла с порошковым покрытием; подставка может быть обтянута натуральной тканью;
- при размещении экспонатов на слое ткани используют неокрашенную хлопчатобумажную или льняную;
- листы книг при раскрытии удерживают тонкими лентами из прозрачной полиэфирной пленки;
- допускают использование зажимов из пластика или нейтрального картона;
- окрашивание (при необходимости) приспособлений для размещения экспонатов должно быть выполнено за несколько дней до начала монтирования экспозиции;
- используют краски на основе латекса (не масляные!).

Несколько слов об органическом стекле, подложки и подставки из которого используют при подготовке экспозиции.

В химии полимеров широко известны карбоцепные полимеры — полиметакрилаты. Их получают полимеризацией эфиров метакриловой кислоты под действием ультрафиолетовых лучей либо ионизирующей радиации при нагревании в присутствии определенных инициаторов полимеризации. Полиметакрилаты прозрачны, бесцветны и светостойки; нерастворимы в воде; растворимость их в органических растворителях зависит от размера

и строения спиртового остатка (радикала); отличаются высокими значениями температуры размягчения и твердости, химической стойкостью.

Среди полиметакрилатов наибольшее применение в промышленности нашел полиметилметакрилат, известный в России под названием органическое стекло, в США, Германии, Франции — как плексиглас, в Англии — как перспекс.

Органическое стекло хорошо противостоит действию воды, щелочей, водных растворов минеральных кислот, обладает высокой атмосферостойкостью; несколько изменяет свойства под действием концентрированных минеральных кислот: серной, азотной, хромовой; инертно по отношению к маслам и бензину; хорошо растворяется в метилметакрилате, ацетоне, дихлорэтано, бензоле, уксусной кислоте. Полиметилметакрилат можно легко обрабатывать инструментом, применяемым для обработки металлов; он хорошо полируется, его можно сваривать и склеивать. Очень ценное свойство органического стекла — оптическая прозрачность и высокая прочность. Оно в десятки раз прочнее силикатного стекла, но обладает низкой по сравнению с ним стойкостью к истиранию и низкой термостойкостью (температура плавления 80–100 °С) [130].

Занимаясь выставочной деятельностью, следует помнить о некоторых тривиальных правилах: при работе руки и поверхность, на которой работают, должны быть чистыми и сухими. Во избежание риска загрязнения книг или других объектов экспонирования потными руками, особенно в теплую погоду, необходимо использовать хлопчатобумажные или льняные перчатки.

3.3. Материалы в консервации документов

С давних пор документы в библиотеках, архивах, музеях хранят в конвертах, папках, футлярах, коробках, иногда просто в плотной бумаге. Правильно ли это? Безусловно, да. Вопрос в том, насколько качественны материалы, из которых изготовлены коробки, футляры, папки и другие аналогичные «приспособления», предназначенные для хранения документов. Существуют и недостатки хранения в папках, коробках, паспарту. Во-первых,

хороший материал, особенно бескислотные картон и бумага, стоят денег. Во-вторых, увеличивается объем хранящихся документов. Однако преимущества более значимы: объекты хранения защищены от действия многих факторов окружающей среды и в первую очередь света; с коллекцией легче работать. Коробки и другие контейнеры из бескислотного картона, а также шкафы служат эффективным барьером против перепадов значений температуры и относительной влажности воздуха в хранилище.

Если ретроспективно проанализировать, в чем хранили в середине XX в. и часто до сих пор хранят документы различного вида, можно прийти к неутешительному выводу. Папки или коробки изготовлены из недолговечного картона с низким значением pH. Это означает, что в материале содержится достаточное количество кислотосодержащих или кислотообразующих компонентов. Причем они могли содержаться в материале изначально либо образоваться в процессе его естественного старения за счет поглощения газообразных примесей воздушной среды, в том числе влаги, а также в результате нарушения температурно-влажностного или светового режимов хранения документов.

Изменения, происходящие на начальном этапе старения бумаги документа, невидимы. Однако по истечении определенного времени при периодическом наблюдении за документом можно легко обнаружить либо сплошные бурые пятна, либо бурый контур на поверхности листа, соприкасающегося с материалом папки или коробки. Изменение цвета (пожелтение, побурение) — первый визуальный признак миграции «кислых» компонентов или продуктов деструкции материала папки в материал объекта. Это особенно хорошо заметно на отдельных листах — архивных документах, графике, рисунках. Часто паспарту из некачественного картона оставляет свой «след» на объекте хранения: с оборотной стороны видно сплошное побурение листа, а с лицевой — бурый контур в месте соприкосновения рамки с объектом даже при условии, что между хранящимся листом и рамкой проложена тонкая долговечная вспомогательная бумага.

3.3.1. Материалы для хранения документов

В качестве материала для упаковки можно выбрать картон, дерево или металл. Металл надежнее защитит от высоких темпе-

ратур в случае пожара. Но риск возможной конденсации влаги при охлаждении и последующего развития плесени очень велик. Коробки из дуба или других пород дерева также непригодны для хранения документов на бумаге, так как многие породы дерева выделяют кислые газообразные испарения. При необходимости использования деревянной коробки целесообразно отделать ее внутреннюю поверхность бескислотным картоном. В качестве материала коробки нельзя применять древесностружечные плиты, трехслойную фанеру или древесноволокнистые плиты, так как в процессе их изготовления использованы клеящие вещества, выделяющие кислотообразующие газы. Примером могут служить формальдегид и образующаяся на воздухе в присутствии влаги муравьиная кислота.

Известны картон электроизоляционный марки ЭВ толщиной 0,4–0,5 мм (ГОСТ 2824) и картон хром-эрзац двухслойный толщиной 0,4–0,5 мм (ТУ ОП5453-011–04766356-00), которые могут применяться для изготовления папок.

Фотодокументы особенно чувствительны к воздействию различных факторов внешней среды, способных вызвать необратимые изменения в изображении. Далеко не последнюю роль в их сохранении играют материалы конвертов, паспарту, монтажных листов, коробок. В идеале каждая фотография на бумаге, негатив или позитив на пленке или пластине должны иметь индивидуальную защиту.

Качество бумаги и картона, используемых для хранения фото документов, должно соответствовать требованиям международного стандарта ISO 18902:2001 Imaging materials — Processed photographic films, plates and papers — Filing enclosures and storage containers (Изобразительные материалы. Обработанные фотографические пленки, пластины и бумага. Папки и контейнеры для хранения). Важнейшими из них являются высокое содержание α -целлюлозы (более 87 %) и отсутствие древесной массы в композиционном составе бумаги или картона; отсутствие серо- и хлорсодержащих соединений, ионов металлов, пероксидов и других соединений, способных повредить фотоизображение; нейтральное значение pH.

Фотографические документы предпочитают хранить в нейтральной бумаге, не имеющей щелочного резерва, опасаясь, что щелоч-

ные соединения при долгосрочном хранении могут повредить изображение. Особенно это относится к цветным фотографиям.

Однако бумага различных видов со щелочным резервом прошла тест на фотографическую активность, к настоящему времени не установлено никаких повреждений фотоизображения при нормальных условиях хранения документов [131, с. 55]. Если тест провести невозможно, следует руководствоваться здравым смыслом и приобретать неокрашенную бумагу, содержащую в своей композиции максимально возможный процент α -целлюлозы и не содержащую лигнин.

Для склеивания конвертов, футляров и изготовления паспарту рекомендуется крахмальный клей, клеи на основе эфиров целлюлозы или на основе белков животного происхождения.

Иногда используют футляры из прозрачных полимерных пленок, изготовленных из полиэтилена или полипропилена, не содержащих пластификаторы. Недостаток полиэтилена и полипропилена — низкая температура размягчения (110–115 °С), что при возникновении пожара может привести к дополнительным повреждениям. Прочность этих материалов по сравнению с полиэфирной пленкой значительно ниже. Поэтому и в данном случае лучшей является полиэфирная пленка.

Однако применение синтетических материалов всегда несет большую опасность создания внутри конверта неблагоприятного микроклимата вследствие низкой газо- и паропроницаемости полимерных пленок. Постепенное возрастание концентрации газообразных продуктов деструкции фотодокументов внутри конверта активно способствует повреждению хранящегося документа. Во избежание этого следует оставлять конверты открытыми с двух сторон, обеспечивая таким образом воздухообмен, а также выполнять периодический мониторинг состояния документов.

3.3.2. Материалы в реставрации документов

Качество и эффективность практической реставрационной работы в большой степени зависит от применяемых материалов и химических веществ. Если в руках реставратора-профессионала, владеющего технологиями и приемами для выполнения работы самого высокого уровня сложности, окажутся материалы, непри-

годные для реставрации, то документ может быть утрачен.

Развитие науки и технологии производства химических материалов способствует появлению новых материалов, вытесняющих старые и более соответствующих современным требованиям, предъявляемым в реставрации. Однако далеко не все, что выпускает современная промышленность и что на первый взгляд кажется вполне подходящим, может быть включено в технологический цикл реставрации. Необходимы самые тщательные исследования свойств новых материалов и веществ. Кроме того, в практику реставрации могут быть внедрены только те материалы, которые гарантированно не оказывают отрицательного воздействия на документы в процессе длительного хранения. Именно этим объясняется тот факт, что из огромного ассортимента бумаги, клея, полимерных пленок и других материалов, выпускаемых промышленными предприятиями и предлагаемых на рынке, реставраторы используют лишь немногие.

Бумага

В зависимости от назначения бумагу, применяемую при реставрации документов, можно разделить на четыре группы:

- бумага для восполнения недостающих частей листа или упрочнения его с оборотной стороны (при условии, что текст нанесен с одной стороны);
- тонкая прозрачная бумага для укрепления хрупкой поврежденной основы с лицевой и оборотной стороны листа;
- бумага, используемая при переплетных работах, в том числе для изготовления форзацев;
- бумага вспомогательная.

Отечественная целлюлозно-бумажная промышленность ни в прошлом, ни в настоящее время не производит специальную бумагу для реставрационных целей. Поэтому реставраторы используют некоторые технические виды бумаги специального назначения, при выборе которых руководствуются следующими критериями:

- присутствие в составе бумаги главным образом долговечных волокон хлопка, льна или сульфатной целлюлозы;

- близкое к нейтральному или выше значение рН водной вытяжки ($\text{pH} \geq 7$);
- механическая прочность по показателям сопротивления излому и разрыву;
- долговечность.

Важны и другие свойства бумаги, характеризующие ее пригодность для реставрационных работ, среди которых влагопрочность, пористость, гигроскопичность, способность к деформации, толщина.

При реставрации совершенно разных документов — печатных изданий, рукописей, графики, рисунков — возникает необходимость иметь реставрационную бумагу не только для различных целей, но и различного вида для одной цели. Например, для восполнения недостающих частей листа целесообразно иметь бумагу различной толщины и оттенков. Такая бумага не должна содержать кислотообразующие компоненты и быть более прочной и долговечной, чем реставрируемая. Однако было бы неправильным использовать бумагу, значительно превосходящую реставрируемую по прочности, например, восполнять утрату на хрупком поврежденном листе прочной тряпичной бумагой.

Полезной для восполнения утрат и упрочнения с оборотной стороны листа может быть бумага следующих видов:

- **картографическая** — в соответствии с ГОСТ 1339 изготавливается из сульфитной беленой целлюлозы хвойных пород древесины (70 %), сульфатной беленой целлюлозы лиственных пород древесины (10 %) и целлюлозы из хлопкового лinta (20 %) — марка «А»; из сульфитной беленой целлюлозы хвойных пород древесины (80 %), сульфатной беленой целлюлозы (10 %) лиственных пород древесины и целлюлозы из хлопкового лinta (10 %) — марка «Б»; из сульфитной беленой целлюлозы (100 %) — марка «В». Для проклейки используют меламиноформальдегидную смолу, придающую бумаге высокую влагопрочность и прочность поверхности. Масса — 85–160 г/м²;
- **литографская** — состоит из древесной целлюлозы, имеет высокую степень проклейки и высокую гладкость, обла-

дает повышенной механической прочностью, небольшой деформацией при увлажнении;

- **рисовальная** — в соответствии с ГОСТ 7277 изготавливается из беленой хлопковой целлюлозы с введением беленой древесной целлюлозы в количестве не более 30 % (марка В); из беленой облагороженной целлюлозы в количестве не менее 70 % с добавлением беленой древесной целлюлозы (марки Ф и А); из 100 % древесной беленой целлюлозы (марка О). Масса — 100–200 г/м²;
- **чертежная** — в соответствии с техническими условиями и ГОСТ 597 изготавливается четырех марок, среди которых бумага марки В характеризуется повышенной сохранностью благодаря своему композиционному составу: беленая целлюлоза с добавлением не менее 30 % беленой хлопковой целлюлозы. Предназначена для выполнения чертежно-графических работ тушью, карандашом, акварельными красками. Бумага остальных трех марок А_п, А, Б состоит из беленой целлюлозы с добавлением беленой лиственной целлюлозы не более 50 %. Бумага марки А_п также может применяться для работы акварельными красками и карандашом. В бумаге обеих марок обязательна поверхностная проклейка. Масса — 160–200 г/м²;
- **хроматографическая** — согласно ГОСТ 10395 состоит из 100 % беленой хлопковой целлюлозы с содержанием в ней α-целлюлозы не менее 98,5 %. Проклеивающие вещества отсутствуют. Значение pH водной вытяжки около 7,0. Масса — 85–200 г/м².

Хорошо, когда есть возможность использовать старую тряпичную бумагу.

При наличии реставрационно-отливного оборудования можно изготовить, как это делают в ФЦКБФ, специальную реставрационную бумагу разной толщины, оттенков и фактуры поверхности для восполнения недостающих частей листа. Изготовленная на таком оборудовании бумага, так же как и бумага ручного отлива, является равнопрочной. Ее целесообразно использовать при реставрации рукописных и редких книг. Разработанный в ФЦКБФ состав бумаги гарантирует ей долговечность и биостойкость.

Поскольку тонкая бумага служит для упрочнения ослабленной бумажной основы с двухсторонним текстом, она должна быть достаточно прочна и прозрачна. Последнее свойство в значительной степени зависит от толщины и плотности бумаги, а также от способа ее соединения с реставрируемым листом. Клей или клеевой состав, используемый для соединения бумаги с реставрируемым объектом, должен иметь коэффициент преломления света, близкий тому, который имеет целлюлоза. Этим достигается оптическая однородность всех трех слоев. Именно для тонкой бумаги особенно важна способность к деформации, растяжимость и скручиваемость в сухом и влажном состоянии, впитывающая способность, влагопрочность, равномерный просвет и отсутствие сорности.

Бумага такого вида выпускалась отечественной промышленностью лишь эпизодически (опытными выработками), хотя были довольно успешные попытки производства специальной тонкой долговечной реставрационной бумаги. Исключение составила лишь микалентная бумага.

Микалентная бумага обычно белого цвета, изготавливается в соответствии с ГОСТ 6500 из 100 % хлопкового волокна сухим способом и состоит из длинных волокон, расположенных в долевом (машинном) направлении листа. Масса — 15–20 г/м², толщина в среднем 20 мкм. Сопротивление излому определяется только в долевом направлении и составляет 4400–4500 двойных перегибов. Прочность на разрыв в долевом направлении — 23,2 Н, в поперечном — 1,6 Н. Значение рН водной вытяжки — 7.0.

Первоначально бумага создана в качестве подложки при изготовлении изоляторов в электротехнической промышленности. В реставрации используется для укрепления сгибов листа, полей, скрепления разрывов, дублирования графических произведений.

Ее недостаток — низкая прочность в поперечном направлении. При наслоении микалентной бумаги на реставрируемый лист происходит легкое скручивание. Иногда эта бумага недостаточно прозрачна и снижает четкость текста или изображения.

В настоящее время отечественный рынок предлагает новые виды тонкой реставрационной бумаги: аналог микалентной,

экологически чистая бумага из 100 % гидратцеллюлозных (вискозных) волокон с крахмальной проклейкой. Масса — 14–16 и 20–40 г/м², толщина — 35–40 мкм; значение рН водной вытяжки нейтральное; прочность на разрыв — 4,9–24,5 Н в зависимости от вида бумаги.

Реставрационная бескислотная длинноволокнистая равнопрочная бумага (БКР) тоньше и прозрачнее микалентной, изготавливается из хвойной беленой целлюлозы и армирующих полиэфирных волокон длиной 6 мм. Бумага не содержит химических соединений, способных инициировать образование свободной кислоты в результате естественного старения или воздействия окружающей среды. Механическая прочность в различных направлениях примерно одинакова. Масса — 10 г/м², прочность на разрыв — 2,45 Н, влагопрочность — 12–15 %.

В мировой практике реставрации широчайшую известность получила японская бумага, в отличие от западноевропейской изготавливаемая не из целлюлозы (химически обработанных волокон древесины), а из лыка кустов мицумата, козу или гампи. Лыко по своей природе более тонкое и длинноволокнистое и может быть фибриллировано механически в отличие от твердых древесных волокон. Это чрезвычайно важно, так как уже на начальной стадии подготовки сырья можно обойтись без кислоты, которая впоследствии остается в готовой бумаге. Длительное выдерживание волокон в воде способствует делигнификации, поскольку стенки клеток отдельных волокон более тонкие и пористые, чем у целлюлозы. Сырье варится только в слабом щелочном растворе, который потом сильно разбавляется, и в волокне остается очень незначительное количество химикатов. В процессе производства бумаги используется деревянное оборудование во избежание непосредственного контакта с металлами, в частности железом. Таким образом, в бумагу не попадают нежелательные примеси в виде остаточных кислот или оксидов железа — одних из основных инициаторов окислительной деструкции бумаги. Отбеливание бумаги не выполняют, поэтому она имеет естественный цвет. Вследствие такой щадящей подготовки длина волокон сохраняется, хотя они очень тонко фибриллированы. В процессе черпания (отлива) в волокнистую массу не вносятся какие-либо добавки за исключением слизи корня *Hibiscus*

Manihot, растения семейства мальвовых, имеющей нейтральное значение рН. При перемешивании слизь обволакивает отдельные волокна, они не слипаются и одновременно приобретают некоторую жесткость. Все это крайне важно для образования связей в листе в процессе черпания. Благодаря такому свойству готовой волокнистой суспензии можно получать бумагу массой от 9 до 120 г/м² без флокул, с равномерным просветом.

Уникальная технология производства японской бумаги обеспечивает и ее особые свойства. Тонко фибриллированные длинные волокна лыка в сочетании с хорошим свойлачиванием в процессе отлива позволяют получить очень прозрачную и механически прочную бумагу даже при самой низкой массе единицы поверхности, что очень важно для материала, применяемого в реставрации документов. Не менее важна и высокая пористость этой бумаги. Наслоение ее с двух сторон на документ позволяет ему «дышать».

Аналогичная бумага европейского производства изготавливается под брэндами JAPICO, VANGEROW, MORITA из высококачественной целлюлозы или линтера, отбеливается перекисью водорода, а при отливе в композицию бумажной массы в качестве буфера вносится карбонат кальция. При меньшей массе 1 м² эта бумага имеет меньшую механическую прочность, с увеличением массы прочность может быть достигнута введением клеев [132].

Основные виды бумаги, используемые в переплетных работах, — форзацная и мраморная.

Форзацная бумага. ГОСТ 6742. Состав по волокну: целлюлоза сульфитная беленая хвойная (90 %) и целлюлоза сульфатная листовая (10 %) — марка «0»; целлюлоза сульфитная беленая хвойная (100 %) — марка «А»; обладает повышенной механической прочностью по показателю сопротивления излому, а также ограниченной скручиваемостью после одностороннего увлажнения и деформацией после намокания в воде. Масса — 85–160 г/м².

Мраморная бумага может быть изготовлена по прописям XVIII–XIX вв., а также с использованием современных красок, связующих или пигментов. В настоящее время рынок бумажной продукции предлагает богатый выбор мраморной бумаги, изготовленной в промышленных условиях. Применяется для изго-

товления форзацев и в качестве крытья в книгах XVIII—XIX вв., имеющих полукожаный переплет.

Бумага вспомогательная. К этой категории принадлежит бумага, не присоединяемая к реставрируемому документу, но находящаяся с ним в процессе работы в тесном контакте. Механическая прочность для бумаги такого вида имеет относительное значение. Важно, чтобы она выполнила свои функции в процессе реставрации и даже в процессе не столь длительного соприкосновения с документом не оказывала на него отрицательного воздействия. Чаще всего для вспомогательных операций служат фильтровальная и парафинированная бумага.

Фильтровальная бумага лабораторная выпускается в соответствии с техническими условиями по ГОСТ 12026 пяти марок — ФОБ, ФБ, ФС, ФМ и Ф — разного назначения и фильтрующей способности. Первые четыре марки характеризуются различной скоростью фильтрации и предназначены для использования в аналитической химии. Бумага этих марок предназначена только для изготовления круглых беззольных фильтров. Бумага марки Ф для общелабораторных работ может выпускаться в листах и рулонах. Состав по волокну: целлюлоза сульфатная предгидролизная для кордных нитей. Допускается использование других видов облагороженной целлюлозы при условии соблюдения показателей качества. Масса — 5—100 г/м². Бумага не проклеена, обладает высокой впитывающей способностью и низкой прочностью по показателю сопротивления излому. Значение рН водной вытяжки в пределах 6,0—8,0.

Наиболее распространенный впитывающий материал, служащий для удаления влаги или других химических растворов; в лабораторной практике — для фильтрования взвешенных частиц, находящихся в жидкости. Применяется как прокладочный материал при прессовании реставрируемых листов, выполнении отдаленного увлажнения листов бумаги и пергамена.

Парафинированная бумага выпускается в соответствии с ГОСТ 9569. Основа парафинированной бумаги изготавливается нескольких марок. В качестве волокнистого сырья используется целлюлоза сульфатная беленая из древесины хвойных пород или целлюлоза сульфитная беленая. Независимо от волокнистого сырья значение рН водной вытяжки бумаги 6,5—8,5. В состав

парафинирующего слоя может входить парафин разной степени очистки в зависимости от его марки, а также добавки, например техническое масло.

В реставрации используется бумага с парафинирующим слоем из парафина марки «А», значение рН которого близко нейтральному. Применяется в качестве антиадгезионной прокладки для предотвращения приклеивания реставрированных листов к прокладочному материалу, обычно к фильтровальной бумаге.

Иногда один и тот же вид бумаги может служить основным реставрационным материалом и вспомогательным. Например, тонкая реставрационная равнопрочная, микалентная или папиросная бумага могут применяться в качестве прокладок или шторок в паспорту для защиты изображения от воздействия многочисленных факторов окружающей среды.

Материалы для склеивания и упрочнения бумаги

При работах по консервации библиотечных, музейных и архивных фондов велика потребность в клеящих и упрочняющих материалах. Их используют при реставрации листов документов и переплетов, изготовлении контейнеров, футляров, папок и паспорту.

Клей или клеящий состав должны отличаться хорошей и не ослабевающей со временем адгезией к бумаге или другим склеиваемым материалам и вместе с тем обладать растворимостью после высыхания, то есть обратимостью. Кроме того, для них обязательны бесцветность и прозрачность, эластичность и прочность, отсутствие отрицательного действия на реставрируемые материалы, резкого запаха и токсичности. Необходима устойчивость к действию биологических агентов. Некоторые свойства зависят не только от самого вещества, но и от растворителя, использованного при приготовлении раствора. Именно растворитель обуславливает скорость высыхания и запах раствора, а иногда и его токсичность.

Каждый клей имеет специфическое назначение в зависимости от своих характерных свойств. Хорошее склеивание плотной бумаги обеспечивают клеи, плохо проникающие внутрь бумажного листа. Наоборот, упрочнение слабой, деструктированной

бумаги возможно легко впитывающимися растворами, не образующими на поверхности бумаги пленок. Бумага, поврежденная микроорганизмами, отличается плохой впитывающей способностью, поэтому и в данном случае следует применять клей, хорошо проникающий в межволоконные пространства и обеспечивающий тем самым хорошее склеивание.

Наслоение тонкой прозрачной реставрационной бумаги на поврежденный лист лучше выполнять клеями с ограниченной впитываемостью. При механизированном доливе недостающих частей листа бумажной массой в качестве проклеивающего агента в массу применяют либо растворенные, либо диспергированные в воде полимеры.

В практике реставрации наиболее распространены клеи, с давних времен используемые в производстве бумаги и книгопечатании. Однако развитие химической промышленности, в частности химии полимеров, постепенно расширяет узкий круг клеевых композиций и ассортимент полимерных соединений и их модификаций, которые можно, а часто и необходимо использовать в консервации.

Клеи растительного происхождения

Мучной

Обладает высокими клеящими свойствами, удобен в работе, используется в различных концентрациях. Клей слабой концентрации применяется при восполнении утраченных частей листа, скреплении разрывов, укреплении полей листа, дублировании тонкой реставрационной бумагой. Более концентрированный — для склеивания плотной бумаги, дублирования суперобложек на ткань, а также в процессе технической обработки книг. Основные компоненты клея: мука пшеничная, вода дистиллированная, желатин, глицерин, антисептик (чаще всего, нипагин).

Мука содержит сложный белковый комплекс — клейковину, составляющую около 16 % ее массы и примерно 70 % основного ее компонента — крахмала. После экстракции крахмала водой остается белковый комплекс, имеющий высокую клеящую способность. Считается, что белки клейковины состоят из двух компонентов:

глиадинов и глютенинов. Глиадины растворимы в 70 %-ном этаноле, а глютенины растворимы в щелочных растворах, и именно они ответственны за высокую клеящую способность клейковины [121].

Крахмальный

По клеящей способности уступает мучному; менее окрашен, более прозрачен. Хорошо использовать для реставрации бумаги белого цвета. Концентрация клея 5–10 %. С целью повышения эластичности вводится глицерин в количестве 5 % от массы сухого крахмала.

Основные компоненты клея: картофельный, кукурузный или рисовый крахмал, глицерин, антисептик.

Крахмал — типичный полисахарид, состоящий из остатков α -D-глюкопираноз. Крахмал гидролизуетсЯ с образованием глюкозы. Отличие крахмала от других растительных полисахаридов в том, что в растительных тканях он присутствует в виде зерен. Зерна крахмала в холодной воде не растворимы; при повышении температуры до 55–80 °C и постоянном перемешивании они набухают до такой степени, что «лопаются», образуя однородный коллоидный раствор. Если готовить крахмальный клей при температуре кипения воды — 100 °C, он постепенно становится мутным, в нем выпадает плохо растворимый осадок. Разумеется, клей, приготовленный таким образом, обладает более слабыми клеящими свойствами.

Декстриновый

Декстрины — продукты частичного расщепления полисахаридов. При нагревании крахмала до 180 °C его молекулы расщепляются с образованием декстринов. В зависимости от условий термической обработки (температуры, продолжительности нагрева, количества присутствующей кислоты) получают белые, желтые и темные декстрины. В отличие от крахмала декстрины растворяются и в горячей, и в холодной воде. Их 45–50 %-ные водные растворы применяют в качестве клеев в текстильной и полиграфической промышленности, главным образом для склеивания бумаги. Высохшая пленка декстринового клея очень хрупка и имеет низкую адгезию.

Клей получают выдерживанием декстрина в воде при перемешивании до исчезновения комков, затем нагревают на водяной бане до образования прозрачной однородной массы. Для нейтрализации избытка кислоты добавляют до 1 % тетрабората натрия (бура). Повышение эластичности пленки достигается введением 1,0–2,0 % глицерина [133].

Клеи животного происхождения

Их клеящие свойства обусловлены наличием в сырье белков — оссеина и коллагена, которые при длительном нагреве (вываривании) гидролизуются с образованием белкового вещества глютина, растворимого в кислотах и щелочах.

Желатина

Желатина представляет собой чистый глютин, водорастворимый продукт, извлекаемый из коллагена. Коллаген — фибриллярный белок и основной органический компонент кожи, костей, сухожилий, хрящей животных.

Сухая желатина представляет собой бесцветное или желтоватое вещество; прозрачное, аморфное, не имеет запаха и вкуса, при нагревании не плавится, а размягчается, вспучивается и обугливается. Горит сильно коптящим пламенем. Содержание влаги в ней не превышает 18 %. В органических растворителях желатина не растворима, но химически реагирует с кислотами, щелочами и солями. В холодной воде лишь набухает, хорошо растворяется в горячей. Водные растворы желатины при охлаждении до 10–15 °С образуют плотный студень, причем студень 10 %-ной концентрации выдерживает нагрузку до 19,6 Н на 1 см² поверхности. Клеящая способность растворов желатины высока, но из-за повышенной желатинизирующей способности и достаточно низкой температуры образования студня использовать растворы в виде клея можно только при повышенной температуре.

В консервации используют желатину пищевую или фотографическую. Основные компоненты желатиновой проклейки: желатина, вода дистиллированная, глицерин, этанол, антисептик. В процессе работы раствор должен постоянно подогреваться до 50–60 °С.

1,5–3,0 %-ные растворы желатины используют для проклейки ослабленных листов документов; 1,5 %-ный раствор используют для фиксации акварельных красок, графитового карандаша, угля, осыпающегося мелованного слоя бумаги.

Мездровый клей

Клей получают из мездры (подкожная ткань с внутренней поверхности шкур), сухожилий и хрящей животных; выпускается в виде пластинок; имеет довольно выраженный слабобурый цвет; быстрее набухает и растворяется в воде при более низкой температуре, чем желатина; значение pH практически нейтральное. Применяется при реконструкции или реставрации переплета.

Клей из пергамена

Клей отечественной промышленностью не выпускается и может быть приготовлен в лабораторных условиях из кусочков пергамена. Применяется при реставрации рукописей на пергамене.

Рыбий клей

Сырьем для производства рыбьего клея высокого качества служат плавательные пузыри рыб семейства осетровых, поэтому клей часто называют осетровым. Более низкие его сорта изготавливают из голов, чешуи и костей рыб. Выпускается в виде пластинок так же, как мездровый. Чтобы приготовить жидкий клей, пластинки выдерживают в течение 24 ч в холодной воде. Набухшие пластины размягчают и при перемешивании варят на водяной бане, затем процеживают и добавляют антисептик.

Казеиновый клей

Казеин — белок, содержащийся в молоке. В чистом виде казеин представляет собой белый творожистый осадок, который в воде не растворяется, а лишь набухает, но хорошо растворяется в щелочных растворах с образованием вязких клеев, используемых при переплетных работах и в производстве мелованной бумаги. Обычно готовят 25 %-ный казеиновый клей. Предварительно казеину дают набухнуть в воде в течение 5–10 ч, а затем вводят щелочную добавку и растворяют кислотный казеин при нагревании до 40–50 °С и тщательном перемешивании. В качестве щелочных добавок можно применять тетраборат натрия или ам-

миачную воду. Предпочтение отдается раствору буры, который имеет стабильную и невысокую щелочность, а аммиак быстро испаряется при высыхании пленки клея. Некоторая щелочность не вредит бумаге и переплетным материалам. Не следует использовать гидроксид натрия в качестве щелочной добавки, так как отрицательное воздействие сильных щелочей на бумагу и другие материалы известны.

Клеи на основе эфиров целлюлозы

Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ)

NaКМЦ — производное целлюлозы с различной степенью замещения гидроксильных групп на карбоксильные. Представляет собой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты.

Очищенная NaКМЦ — порошкообразное вещество с величиной зерна не более 2 мм белого или слегка желтоватого цвета, не имеющее запаха, нетоксичное. В практике реставрации необходимо пользоваться химически чистым продуктом, в котором ограничено содержание примесей; со степенью замещения $\gamma=65-90$, степенью полимеризации 450–500, значением $\text{pH } 0,5$ %-ного водного раствора при 20 °С, равным 6,7–7,3. Техническая соль содержит примеси, снижающие ее вязкость и ухудшающие клеящую способность. Растворы NaКМЦ обладают высокой вязкостью. Нагревание их выше 40 °С способствует снижению вязкости. Поэтому клей готовят при комнатной температуре, а для ускорения процесса растворения — при постоянном перемешивании. В клей в качестве пластификатора добавляют глицерин, который хорошо совмещается с NaКМЦ.

Недостаток клея — его гигроскопичность. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы сама по себе гигроскопична: при 20 °С в лабораторных условиях в ней содержится около 11,5 % влаги. Если высушенную навеску NaКМЦ оставить в условиях, где относительная влажность воздуха равна 100 %, она адсорбирует количество влаги, равное собственной массе. Следовательно, чем выше концентрация клея, тем выше его гигроскопичность. Понизить гигроскопичность клея можно, уменьшив количество вводимого глицерина.

NaКМЦ образует пленки гибкие, прозрачные и непроницаемые для воды, жира, воска типографской краски, многих химических веществ и органических растворителей.

Химически чистая NaКМЦ может быть полноценным заменителем крахмала, декстрина, желатины. Клей на ее основе концентрацией от 1,0 до 10,0 % используется в различных видах реставрационных работ. Однако работать с растворами, концентрация которых выше 5 %, сложно из-за их высокой вязкости.

Упрочнение деструктированной бумаги выполняют 1,5–2,5 %–ным раствором натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы; для наложения тонкой реставрационной бумаги используют 1,0–5,0 %–ные растворы клея. Для работы с бумагой типа газетной достаточна концентрация 1,0–1,5 %; для склеивания плотной бумаги при различных работах применяют 5,0–10,0 %–ный раствор [134].

Метилцеллюлоза (МЦ)

МЦ — простой эфир целлюлозы представляет собой порошкообразное или волокнистое вещество белого или кремового цвета; не имеет цвета, запаха, не токсично.

Обладает хорошей светостойкостью, стабильна и химически инертна. Растворяется только в холодной воде, при нагревании коагулирует. Пленка, получаемая из ее водного раствора, прозрачна, бесцветна, эластична, имеет высокое сопротивление излому. Метилцеллюлоза, используемая в реставрации, должна удовлетворять следующим требованиям: значение pH 1 %–го водного раствора должно быть 6,5–7,0; содержание метокси-групп — 31,4–31,8 %; вязкость 1 %–ного раствора — 18–60 сп.

Выпускаются следующие марки метилцеллюлозы: МЦ-8, МЦ-35, МЦ-65 и МЦ-100, имеющие различную степень полимеризации и, соответственно, различную вязкость. Исследованиями различных авторов показано, что для реставрационных целей наиболее пригодна метилцеллюлоза МЦ-35.

Водный раствор метилцеллюлозы концентрацией 1,5–7,0 % применяют без каких-либо добавок для упрочнения деструктированной бумаги, в том числе, поврежденной микроорганизмами; наложения тонкой реставрационной бумаги; склеивания бумаги различных видов. Метилцеллюлоза хорошо сочетается с клеями, приготовленными на другой основе.

Отметим высокие упрочняющие свойства других эфиров целлюлозы, не столь широко распространенных в реставрационной практике: оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ), метилоксипропилцеллюлоза (МОПЦ), оксипропилцеллюлоза (ОПЦ). Положительным качеством этих эфиров является и значение pH растворов, близкое к нейтральному.

Клеи на основе поливинилацетата

Клеи широко применяются в полиграфической промышленности и именно оттуда пришли в практику переплетных работ библиотек, архивов и музеев.

Поливинилацетат — бесцветный, роговидный, прозрачный продукт полимеризации винилацетата в водной среде; термопластичный полимер. Приобретает упруго-эластичные свойства при введении пластификатора. В качестве пластификатора обычно используется дибутилфталат.

В качестве переплетного клея используется водная пластифицированная поливинилацетатная дисперсия (ТУ 2241-027-00203521) различных марок, в обозначении которых первые две цифры означают содержание полимера, последующие — содержание пластификатора; буквы Д — дисперсия, Б — дибутилфталат, С — средневязкая, В — высоковязкая, М — модифицированная, П — полиграфическая. Обычно дисперсия содержит около 50 % сухого вещества и 15 % пластификатора. Клей в виде дисперсии обладает высокой клеящей способностью, стабильностью, сравнительно быстро высыхает.

Недостаток клея — низкая морозостойкость. При температуре ниже -5°C пленка поливинилацетата становится хрупкой и растрескивается. Дисперсия замерзает при температуре ниже $+5^{\circ}\text{C}$, а после размораживания раствор коагулирует. Такой продукт уже непригоден для использования. По этой же причине клей нельзя перевозить в зимнее время без специального транспорта.

Высоковязкая пластифицированная поливинилацетатная дисперсия нашла применение в библиотеках в процессе реставрации и реконструкции переплетов. Однако клей практически не обратим и обладает сильно выраженным низким значением pH

($\text{pH} < 7$), поэтому использование его при реставрации переплетов редких и рукописных книг недопустимо.

Материалы для фиксации водорастворимых красок

Этилцеллюлоза (ЭЦ) — простой эфир целлюлозы представляет собой порошкообразное крупнодисперсное вещество белого цвета с желтоватым или сероватым оттенком; химически стойкое, тепло- и морозостойкое, достаточно светостойкое. В воде не растворяется, лишь набухает. Наиболее распространенные продукты содержат 44–50 % этокси-групп.

Важным свойством этилцеллюлозы является ее способность совмещаться с большим количеством разнообразных пластификаторов, камедей, смол и растворителей (ароматических углеводов, сложных эфиров и спиртов). Ей присуща высокая стойкость к действию щелочей, удовлетворительная — к действию разбавленных кислот.

Пленка этилцеллюлозы также устойчива к действию щелочей и разбавленных кислот; обладает высокой механической прочностью и эластичностью, хорошей водостойкостью. Благодаря этим свойствам 3 %-ный раствор этилцеллюлозы марок КК и К100 в бензоле и этаноле (4:1) используют в технологии реставрационных работ для фиксации водорастворимых красок.

Фторопласты — техническое название фторсодержащих пластических масс, получаемых полимеризацией фторпроизводных этилена, обычно трифторхлорэтилена ($\text{CF}_2 = \text{CFCl}$) или тетрафторэтилена ($\text{CF}_2 = \text{CF}_2$). Политетрафторэтилен известен в США как тефлон, в Англии — флюон, в России — фторопласт 4 или фторлон 4.

Отличительной особенностью фторопластов является высокая термическая и химическая устойчивость; высокое сопротивление атмосферному влиянию и старению.

В практике реставрации для фиксации водорастворимых красок перед водной обработкой нашли применение сополимеры тетрафторэтилена, например, сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом, так называемый фторопласт С42. Он представляет собой порошок белого цвета без запаха, нера-

створимый в воде, но хорошо растворимый в метилэтилкетоне и метилметакрилате. Для этой же цели используют фторлон марок Ф32Л, Ф42Л, растворяющийся в смеси растворителей: бутилацетат:амилацетат:ацетон (1:1:1). Пленка фторлона прозрачна, эластична, обладает стойкостью к концентрированным растворам щелочей, кислот, окислителям; повышенной стойкостью к ультрафиолетовому облучению.

Часто для закрепления красочного слоя, например нестойкой к воде акварели, используют 0,5 %-ный водный раствор желатины. Этот же раствор применяют для фиксации осыпающегося карандаша или слабой печати. С той же целью используют низкоконцентрированный (0,5 %-ный) раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы [135].

3.4. Долговечная бумага

Проблема сохранения документа возникла в середине XIX в., когда стали использовать для изготовления бумаги сырье из древесины. Ощувив как катастрофу гибель документов на бумаге, исследователи приступили к разработке бумаги длительного хранения, долговечной.

Прежде всего необходимо было изменить композицию бумаги. Исследование бумаги методами искусственного старения показало низкую долговечность бумаги из сульфитной целлюлозы и древесной массы. Значительно большую стойкость проявила бумага из сульфатной целлюлозы и еще большую — из хлопка и льна. Льняные и хлопковые волокна входили в состав тряпья, которое использовали преимущественно до середины XIX в., и в значительно меньшей степени далее, хотя еще в 60-е гг. XX в. производство бумаги из тряпья осуществлялось на бумажных фабриках. Позднее «тряпичная» бумага перестает использоваться и из-за дефицита сырья, и из-за широкого распространения синтетических тканей.

Сульфатная целлюлоза из-за сложности ее отбеливания долгое время использовалась преимущественно в производстве бумаги технических видов. Развитие технологии отбеливания позволило использовать ее для получения документной и других видов бумаги.

Помимо волокнистого сырья в состав бумаги входят проклеивающие вещества, и, как известно, канифольная проклейка, используемая в сочетании с квасцами, является одним из источников кислотности бумаги. Поэтому бумага длительного хранения должна содержать щелочную проклейку. На первых стадиях разработки требований к долговечной бумаге предлагалось использовать одно из удачных проклеивающих веществ, выпущенное под торговой маркой Aquarel [10]. Однако более широкое использование нашли щелочные проклеивающие вещества типа алюмината натрия.

Значение pH бумаги важная, но не единственная характеристика ее долговечности. Вид волокнистого полуфабриката и проклеивающих веществ, тип наполнителя, обеспечивающего щелочной резерв, потенциальные прочностные свойства — все это надо учитывать при создании долговечной бумаги.

Буферное действие щелочного наполнителя необходимо для обеспечения долговечности бумаги. Сохранение бумагой щелочного значения pH в процессе старения будет препятствовать поглощению ею из воздуха диоксидов серы, оксидов азота, диоксида углерода. Наполнители, потенциально способные образовывать кислоты, например, глинозем, ускоряют процесс старения. Идеальный наполнитель для долговечной бумаги — мел.

В 70-е гг. XX в. долговечность была определена как способность бумаги удерживать прочность и гибкость, необходимые для ее длительного использования, и химическую стабильность, при которой процесс старения максимально замедлен [136]. Американским бюро стандартов предлагались следующие уровни долговечности бумаги [137]:

- максимальный — требует присутствия щелочного наполнителя в виде карбонатов кальция или магния, срок службы такой бумаги может составлять несколько сот лет;
- высокий — определяется 100 годами жизни бумаги и более и значением pH, равным 6,5–8,5;
- средний — ограничивается 50–100 годами жизни бумаги и минимальным значением pH, равным 5,5.

Первым стандартом на долговечную бумагу стал Американский национальный стандарт по информационным наукам ANSI

Z39.48-1984 Долговечность бумаги для печатных библиотечных материалов. Исходя из опыта использования бумаги, стало понятно, что из композиции долговечной бумаги должен быть исключен лигнин. В стандарте указано, что бумага не должна содержать древесную массу и небеленую целлюлозу. Но это требование не было определено количественно.

В 1992 г. на основе первого создан Американский национальный стандарт ANSI/NISO Z39.48-1992 Долговечность бумаги для публикаций и документов в библиотеках и архивах, утвержденный в 1997 г. еще на 5 лет.

В 1994 г. появился Международный стандарт ISO 9706:1994 Информация и документация — Бумага для документов — Требования к долговечности. Работа над ним шла параллельно с работой Американского национального института стандартов, в настоящее время он существует в виде ISO 9706:2009.

Бумага, отвечающая требованиям стандартов, маркируется математическим символом бесконечности, заключенным в круг и размещаемым над номером международного стандарта. В оба стандарта введено число Каппа (медное число), количественно характеризующее наличие в бумаге веществ, способных окисляться. Состав бумаги не указан. В общей сложности стандартизируются четыре показателя:

1. Значение pH, измеренное в водном холодном экстракте по ISO 6588, — от 7,5 до 10,0. Этому требованию должны отвечать все слои бумаги.
2. Щелочной резерв (эквивалент карбоната кальция) — минимум 0,4 моля кислоты на килограмм, определяется по ISO 10716. Когда для создания щелочного резерва используется карбонат кальция, это требование выполняется при введении 20 г карбоната кальция на килограмм бумаги, т.е. 2 %.
3. Сопротивление раздиранию — минимум 350 мН для бумаги с массой выше 70 г/м² в обоих направлениях. Испытание выполняется в соответствии с ISO 174:1990 с использованием метода Эльмендорфа. Для бумаги массой от 25 до 70 г/м² приводится формула пересчета.

4. Число Каппа — менее 5. Определяется по ISO 302 с учетом модификации, приводимой в приложении к стандарту.

На основе международного стандарта ISO 9706 разработан национальный стандарт России ГОСТ Р ИСО 9706-2000 Информация документная. Бумага для документов. Требования к долговечности и методам испытаний.

В 1992 г. разработан немецкий стандарт DIN 6738 Papier und Karton. Lebensdauerklassen (Бумага и картон. Классы долговечности), в котором не устанавливаются специфические требования к прочности бумаги, но бумага разделяется на 4 класса по предполагаемому сроку жизни:

LDK 28-85 — бумага этого класса устойчива к старению,

LDK 12-80 — срок жизни бумаги несколько сотен лет,

LDK 6-70 — срок жизни бумаги по крайней мере 100 лет,

LDK 6-40 — срок жизни бумаги по крайней мере 50 лет.

В отличие от ISO 9706, в котором регламентируются только методы механического и химического тестирования, в немецкий стандарт включен тест на искусственное старение при $t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности 65 %. Однако время старения не фиксируется и выбирается 6, 12 или 24 сут в зависимости от уровня долговечности. Методика оценки долговечности достаточно проста и определяется коэффициентом f_1 .

$$f_1 = (R-M)/(I-M), \text{ где}$$

R — значение показателя после старения,

M — минимально возможное значение показателя,

I — исходное значение показателя.

Например, бумага класса LDK 28-85, характеризующаяся как наиболее долговечная, после искусственного старения в течение 24 сут имеет $f_1=0,85$. Однако механические показатели (сопротивление разрыву, относительное удлинение при разрыве, сопротивление раздиранию), регламентируемые указанным стандартом, после искусственного старения меняются незначительно. В связи с этим сложно убедительно определить степень долговечности бумаги.

Практически одновременно в Нидерландах введен в действие стандарт NEN 2728 Permanent paper — Requirements and test methods (Долговечная бумага — Требования и методы тестирования). Стандарт распространяется на бумагу, не содержащую древесную массу и предназначенную для административных и графических документов. Он определяет начальные химические и механические свойства бумаги и фиксирует максимальную потерю механических свойств (не более 20 %) после искусственного старения в течение 12 сут при $t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности 65 %. Примечательно, что среди названных стандартов это единственный, в который включен показатель сопротивления излому, наиболее резко изменяющийся в процессе искусственного старения и способный более достоверно характеризовать прочностные свойства бумаги.

В международном стандарте на архивную бумагу ISO 11108:1996 Информация и документация — Архивная бумага — Требования к прочности и долговечности — введены понятия и прочностности, и долговечности, определенные следующим образом:

- долговечность — способность оставаться химически и физически стабильной в течение долгого времени,
- прочность — способность противостоять воздействию износа и разрыва при использовании,
- долговечная бумага — бумага, которая при длительном хранении в помещениях, защищенных от воздействия окружающей среды, не изменяет или почти не изменяет своих свойств,
- архивная бумага — бумага с высокой долговечностью и высокой прочностью [138].

Кроме того, в данном стандарте введен дополнительный показатель прочности — сопротивление излому и определен тип волокон, составляющих основу композиции бумаги. Следовательно, любая бумага, изготовленная в соответствии с ISO 11108, отвечает и требованиям ISO 9706.

Термин долговечная бумага не следует интерпретировать как что-то, сохраняющееся вечно. Он не должен использоваться в смысле постоянная или неизменная, поскольку долговечная бу-

мага в процессе хранения может претерпевать незначительные изменения, но может и не изменять свои прочностные и оптические характеристики, что позволит использовать ее для длительного хранения документов в библиотеках, архивах, музеях [139]. Многие производители бумаги в Западной Европе и Америке изменили технологический цикл ее производства, перейдя от проклеивания в кислой среде к проклеиванию в щелочной. В различных странах Европы почти каждый качественный вид бумаги выпускается в соответствии со стандартом ISO 9706.

Правительство США использует бумагу, состоящую из 100 % хлопка, с водяным знаком в виде орла, окруженного четырьмя звездами, для документов президента. Бумага, содержащая 75 % хлопка с аналогичным водяным знаком, но содержащим три звезды служит для документов министерств и так далее, до бумаги, содержащей 25 % хлопка (одна звезда) для использования в правительственных учреждениях более низкого ранга [140].

В 1992 г. в Канаде объявлено решение правительства печатать на долговечной бумаге публикации, сохраняемые для информации или в исторических целях, т.е. периодические издания и монографии, многотомные издания, а также материалы, связанные с деятельностью правительства (годовые отчеты и обзоры, законы, нормативные акты и т.п.), технические и статистические отчеты, результаты исследований. Работа с издательскими агентствами по внедрению этой инициативы поручена Национальной библиотеке Канады [141].

В отличие от США и Канады во Франции пока не сумели ввести в практику действенную политику внедрения бумаги длительного срока использования. Хотя Управление архивов Франции издало циркуляр, в котором рекомендовано применение долговечной бумаги для ряда документов [142].

В какой степени понадобится стабилизация документов в будущем? По отношению к физико-химическому фактору она, очевидно, будет актуальной всегда, так как старение любых материалов происходит неизбежно. Нельзя недооценивать важность потенциального повреждения и разрушения библиотечных и архивных фондов. Например, исследование Национальной би-

блиотеки Японии показало, что среди документов, поступивших в 1992 г., меньше половины напечатаны на долговечной бумаге [143]. Понятно, что документы на кислой бумаге не могут быть оставлены без внимания, так как они печатались в течение более чем полутора веков. Но пока критерии ценности четко не определены, процент документов, находящихся под угрозой разрушения, в некоторых библиотеках может составлять более 40 %. Хотя принято считать, что среди них лишь половина заслуживает консервации [144].

Использование долговечной бумаги для создания документов, а также появление документов на каких-либо иных долговечных носителях сократит потребность в стабилизационных обработках. Что же касается условий хранения, то ожидать улучшения воздушной среды, скорее всего, не приходится. Но можно надеяться на создание более надежных хранилищ с использованием действенных мер защиты документов от влияния тепла, света, окружающей воздушной среды.

Стабилизация документов по отношению к биологическому фактору с созданием надежных хранилищ будет менее востребована. Стихийные бедствия, к сожалению, нам не подвластны, но разработанная система защиты документов от стихийных бедствий, в первую очередь от повреждения водой, должна защитить фонды от микроскопических грибов. Профилактика — основное «оружие» против воздействия микроскопических грибов, насекомых, грызунов — должна занять главенствующее положение.

Стабилизация по отношению к механическому фактору, в первую очередь к повреждению документов при читательском обращении, будет сокращаться по мере снижения читательского обращения благодаря развитию информационных технологий, а доступ к оригиналам ценнейших документов понизится (и понижается уже) в связи с предоставлением читателю не подлинника, а копии.

Но это все — предположения. А в настоящее время стабилизация документов — одна из реальных возможностей сохранить ценнейшие фонды для читателей и исследователей грядущих веков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов С. Н. Технология бумаги. М. : Лесн. пром-сть, 1970. 695 с.
2. Фляте Д. М. Свойства бумаги. СПб. : НПО «Мир и семья-95», ООО «Интерлайн», 1999. 381 с.
3. Гемицеллюлозы // Крат. хим. энциклопедия. М., 1961. Т. I. С. 834–842.
4. Лигнин // Крат. хим. энциклопедия. М., 1963. Т. II. С. 958–962.
5. Химия древесины / ред. Л. Э. Уай, Э. С. Джан ; пер. под ред. Б. Д. Богомолова. Т. 1. М. : Гослесбумиздат, 1959. 606 с.
6. Фляте Д. М. Дипломные работы студентов по вопросам борьбы со старением бумаги // Старение бумаги. Л. : Наука, 1965. С. 149–152.
7. Никитин М. В. Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы. М. : Лесн. пром-сть, 1978. 370 с.
8. Беленькая Н. Г., Алексеева Т. В. Старение бумаги под влиянием ультрафиолетового облучения // Вопросы долговечности документа. Л. : Наука, 1973. С. 18–32.
9. Добрусина С. А., Чернина Е. С. Консервация документов: наука и практика / РНБ. СПб., 2013. 191 с.
10. Stührke R. A. The development of permanent paper // Preservation of paper and textiles of historic and artificial value / ed. J. G. Williams ; Am. chem. soc. Washington, 1977. P. 24–36. (Adv. in chem. ser.; no. 164).
11. Хернади Ш. Влияние старения целлюлозы на показатели ее химических свойств // Проблемы сохранности документальных материалов. Л. : Наука, 1977. С. 16–19.
12. Barrow W. J., Sproule R. C. Permanence of books papers // Science. 1959. Vol. 129, no. 3356. P. 1075–1084.
13. Wilson W. K., Parks E. J. Comparison of accelerated aging of book papers in 1937 with 36 years natural aging // Restaurator. 1980. Vol. 4, no. 1/2. P. 1–5.

14. Алексеева Т. В., Беленькая Н. Г. Функциональные группы целлюлозы и их роль при старении бумаги. Сообщ. 1. Медное число // Старение бумаги. Л. : Наука, 1965. С. 18–29.
15. Nevel J. G. Phitate als chemische Inhibitoren von Tintenfrass auf Papier // Tintenfrassschaden und ihre Behandlung / ed. от editor. G. Banik, G. Weber. Stuttgart : Kohlhammer, 1999. P. 87–111.
16. Киреева В. Н., Писарева С. А., Шарапова И. А. Исследование графических памятников с зелеными красочными слоями для дифференцированного подхода к их реставрации // Исследования в консервации культурного наследия. М. : Индрик, 2005. С. 124–129.
17. Stefanis E., Panayiotou C. Deacidification of documents containing iron gall inks with dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoparticles // Restaurator. 2010. Vol. 3, № 1. P. 19–40.
18. Poggi G., Baglioni P., Giorgi R. Alkaline earth hydroxide nanoparticles for the inhibition of metal gall ink corrosion // Restaurator. 2011. Vol. 32, no. 3. P. 247–273.
19. Nevel J. G. Phytate: a potential conservation agent for the treatment of ink corrosion caused by iron gall inks // Restaurator. 1995. Vol. 16, no. 3. P. 143–160.
20. Henniges U., Pothast A. Phytate treatment of metallo-gallate inks: Investigation of its effectiveness on model and historic paper samples // Restaurator. 2008. Vol. 29, no. 4. P. 219–234.
21. Hahn O., Wilke M., Wolff T. Influence of aqueous calcium phytate/calcium hydrogen carbonate treatment on the chemical composition of iron gall inks // Restaurator. 2008. Vol. 29, no. 4. P. 235–250.
22. Huhsmann E., Hähner U. Work standart for the treatment of 18th-and 19th-century iron gall ink documents with calcium phytate and calcium hydrogen carbonate // Restaurator. 2008. Vol. 29, no. 4. P. 274–319.
23. Kolar J., Strlič M. The effect of phytate treatment on stability of paper containing coper and iron ions // The Iron gall ink meeting;

Conservation of fine art / The University of Northtumbria (UK).
Newcastle, 2001. 11 p.

24. Лукьянов П. М. История химических промыслов и химической промышленности России конца XIX века. М. : Химия, 1955. 530 с.
25. Писарева С. А. Медные пигменты древнерусской живописи XI–XVII вв. / ГОСНИИР. М., 1998. 100 с.
26. Киплик Д. М. Красочные материалы. М.; Л. : Искусство. 1948. Т. 2. 102 с.
27. Наумова М. М. Техника средневековой живописи / ГОСНИИР. М., 1998. 87 с
28. Dobrusina S. A., Kildushevskaja L. K. Analysis and ways of improving preservation conditions in the collection of 16–17th century foreign atlases in the National Library of Russia // Intern. J. Special Librar. 1996. Vol. 30, no. 2. P. 135–143.
29. Роос С. История и этика консервации // Теория и практика сохранения памятников культуры : сб. науч. тр. / РНБ. СПб., 1995. Вып. 17. С. 179–184.
30. Banik G., Mairinger F., Stachelberger H. Erscheinungen und Probleme des Kupferfrasses in der Buchmalerei // Restaurator. 1981–1982. Vol. 5, no. 1/2. S. 71–93.
31. Banik G. Discoloration of green copper pigments in manuscripts and works of graphic art // Restaurator. 1989. Vol. 10. P. 61–73.
32. Banik G., Stachelberger H., Mairinger F. Kupfer frass – Untersuchungen zum Chemismus – Folgerung for die Restaurierung // Intern. graphischer Restauratorentag / IADA. Copenhagen, 1983. № 5. S. 1–23.
33. Carlson L. An interim treatment for paper degraded by verdigris // The Book and Paper Group Annual / Am. Inst. for Conservation. 1997. Vol. 16. 19 p.
34. . Поиск методов реставрации и консервации нидерландских атласов XVI–XVIII вв., разрушившихся под действием зеленой краски / М. Г. Бланк, Е. И. Бойченко, С. А. Добрушина, Н. Б. Лебедева, Д. М. Фляте // Теория и практика

- сохранения книг в библиотеке : сб. науч. тр. / ГПБ. Л., 1980. Вып. 9. С. 69–87.
35. Blank M. G., Dobrusina S. A., Lebedeva N. B. A search for procedures of restoration and stabilisation of 16th and 17th century Netherlands atlases damaged by green paint // *Restaurator*. 1984. Vol. 5, no. 6. P. 127–138.
 36. Бланк М. Г., Добрусина С. А., Темкина В. Я. Стабилизация бумаги комплексными соединениями. Сообщ. 1 // *Теория и практика сохранения книг в библиотеке : сб. науч. тр. / ГПБ. Л., 1983. Вып. 11. С. 47–61.*
 37. Бланк М. Г., Добрусина С. А., Цирульников Н. И. Стабилизация бумаги комплексными соединениями. Сообщ. 2 // *Теория и практика сохранения книг в библиотеке : сб. науч. тр. / ГПБ. Л., 1984. Вып. 12. С. 5–22.*
 38. Metallic catalists in the oxidative degradation of paper / G. C. Williams, C. S. Fowler, M. S. Lyon, T. L. Merrill // *Preservation of paper and textiles of historic and artificial value / ed. J. G. Williams ; Am. chem. soc. Washington, 1977. P. 37–61. (Adv. in chem ser. ; no. 164).*
 39. Blank M. G., Dobrusina S. A. Raising of the book-paper longevity by means of chelates and Ca-chelate compound / *ICOM Committee for conservation. 7th triennial meeting. Copenhagen, 1984. 14/13.*
 40. Wultsch F., Limontschew W., Schindler G. Stabilitat der weisse gebleichter Zellstoff // *Das Papier*. 1963. Tg. 17. S. 326–330.
 41. Kelly G. B., Williams J. C. Mass deacidification with diethylzinc, large scale trials // *Prepr. 6th annual meeting / Am. Inst. for conservation of Historic and Artistic Works. Texas, 1978. P. 81.*
 42. Banik G. Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur aufklärung der Kupferfrasses in graphischen Kunstwerken // *Das Papier*. 1982. no. 36(9). S. 438–448.
 43. Wei-T'o nonaqueous deacidification solutions and sprays / Wei-T'o associates, inc. techt. Information / Matteson (Ill.). 1982/ 312-747-6610.

44. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны. М. : Химия, 1970. 416 с.
45. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш ; пер. с нем. М. : Мир, 1975. 340 с.
46. Дятлова Н. М., Ластовский Р. П. Строение комплексонов и их комплексобразующая способность // Успехи химии. 1965. Т. 34б, вып. 7. С. 1153—1184.
47. Чернявская А. П., Лепорский Д. В., Батюк В. П. Комплексообразование — эффективный метод устранения токсичности сточных вод цехов гальванопокрытий и повышения их удобрильной ценност: обзор / Укр. НИИ науч.-техн. информации и техн.-экон. исследований. Киев, 1971. 25 с.
48. Красовский Г. Н., Холдакова З. И., Дергачева Т. С. Сравнительная токсичность производных оксиэтилидендифосфоновой кислоты и неорганических комплексонатов воды, потребляемой населением // Второе Всесоюз. совещ. по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов : тез. докл. / АН СССР, ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ. М., 1983. С. 185.
49. Диэтилентриаминпентауксусная кислота и ее применение / Н. В. Цирульникова, Н. П. Демина, Е. В. Литвинова, В. Я. Темкина // Хим. пром-сть. 1977. № 6. С. 423—425.
50. Gard A. I. Some practical aspects of chelation in papermaking // TAPPI. 1964. Vol. 47, no. 1. P. 198A—201A.
51. Мехузла Н. А., Панасюк А. Л., Киреева А. Ю. Комплексное использование нитрилфосфоновой кислоты на предприятиях винодельческой отрасли // Второе Всесоюз. совещ. по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов : тез. докл. / АН СССР, ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ. М., 1983. С. 210.
52. Комплексоны как средство против известкового хлороза растений : респ. межведомст. сб. Киев : Наукова думка, 1965. 195 с.

53. Жукова М. П., Шемякин Ф. М., Яковлев П. Я. Исследование сорбции ионов кальция и молибдена (VI) катионитом в присутствии диэтилентриаминпентауксусной кислоты // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28, № 9. С. 1704–709.
54. Бланк М. Г., Добрусина С. А. Стабилизация бумаги комплексными соединениями. Сравнение методов. Сообщ. 3 // Теория и практика сохранения книг в библиотеке : сб. науч. тр. / ГПБ. Л., 1986. Вып. 13. С. 67–74.
55. Blank M. G., Dobrusina S. A. Estimation of paper stability / ICOM Committee for conservation. 8th triennial meeting. Sydney, 1987. P. 649–652.
56. Добрусина С. А., Чернина Е. С. Консервация документов: наука и практика / РНБ. СПб., 2013. 191 с.
57. Smith R. D. Design of a lignified gas mass deacidification system for paper and books // Preservation of paper and textiles of historic and arctic value / ed. J. C. Williams ; Am. chem. soc. Washington, 1977. Vol. 1. P. 149–153. (Adv. in chem. ser.; no. 164).
58. Langwell W. H. The permanence of paper in temperate climates // TAPPI. 1955. Vol. 38, no. 9. P. 190A–193A.
59. Darragh D. W. Deacidification of brittle manuscripts and documents // Restaurator. 1978. Vol. 2, no. ¾. P. 179–184.
60. Kyujin A., Banik G., Pothast A. Sustainability of mass deacidification. Part II: Evaluation of alkaline reserve // Restaurator. 2012. Vol. 33, no. 1. P. 48–75.
61. Frederkind H. Preservation of documents. Ref. // Chem. Abstr. 1932. Vol. 26, no. 19. P. 5206.
62. Яброва Р. Р. Исследование бумажной основы для произведений искусства // Сообщ. / ВЦНИЛКР. 1969. Вып. 24/25. С. 104–124.
63. Barrow W. J. An evaluation of document restoration process // American documentation. 1953. Vol. 4, no. 2. P. 52–54.
64. Barrow W. J. Permanence/Durability of the book. A two-year research program / W. J. Barrow research laboratory. Richmond (Va), 1963. 46 p.

65. Barrow W. J. Permanence/Durability of the book. Spray deacidification / W. J. Barrow research laboratory. Richmond (Va), 1964. № 3. 63 p.
66. Lienardy A., van Damme Ph. Practical deacidification // Restaurator. 1990. No. 11. P. 1–21.
67. Бельнская Н. Г. Повышение долговечности книг и документов обработкой меловой суспензией // Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей : науч. реф. сб. / Информ. центр по проблемам культуры и искусства. М., 1975. № 3. С. 7.
68. Bansa H. Wässrige Methoden der Entsäuerung // Zeitschr. Bibl.-Wes. u. Bibliogr. 1980. S.-H. 31. S. 34–45.
69. Бельнская Н. Г., Алексеева Т. В. Забуферивание и нейтрализация кислотности книг и документов // Проблемы сохранности документальных материалов. Л. : Наука, 1977. С. 39–52.
70. Brederick K., Haberditzl A., Blüher A. Paper deacidification in large workshops: effectiveness and practicability // Restaurator. 1999. No. 11. P. 165–178.
71. Anquera M. C. S. Structure of paper fibres in ancient manuscripts: acidic decomposition and deacidification // Restaurator. 1996. Vol. 17, no. 2. P. 117–129.
72. Курбатова Э. Т., Рецкер А. М., Остриков М. С. Влияние обменной адсорбции катионов щелочноземельных металлов на физико-химические свойства бумаги // Хим. переработка древесины. 1968. № 3. С. 3–6.
73. Plossi Zappala M. Conservation of acid paper // Restaurator. 1997. No. 18. P. 12–24.
74. Бланк М. Г., Добрусина С. А., Сапунджиева Ф. И. Стабилизация бумаги и пути ее достижения // Тория и практика сохранения книг в библиотеке : сб. науч. тр. / ГПБ. Л., 1982. Вып. 10. С. 18–46.
75. Stefanis E., Panayiotou C. 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. 2007. Vol. 28. P. 185–200.

76. Heywort K. B. Restoration of damaged and acidiferous paper with "Regnal 7" solution // II Internationaler Graphischer Restauratorentagung : Tagungsbericht. Wien, 1972. S. 65–68.
77. Baynes-Cope F. D. Entsäuerung ohne Wasser // Zeitschr. Bibl.-Wes. und Bibliogr. 1980. S.-H. 31. S. 55–67.
78. Middleton S. R., Scallan A. M. Method for the deacidification of paper and books // TAPPI J., 1995. Vol. 79, no. 1. P. 187–195.
79. Banik G. Mass deacidification technology in Germany and its quality control / Restaurator, 2005. Vol. 26, no. 1. P. 63–75.
80. Контактно-адсорбционный метод нейтрализации кислотности документов / Л. Г. Левашова, Е. М. Шепилова, И. Н. Кулешова, А. А. Лысенко, Н. Ф. Богдан // Исследования в консервации культурного наследия. Вып. 2. Материалы международной научно-методической конференции, посвященной 50-летию юбилею ГосНИИР. М. : Индрик, 2008. С. 166–171.
81. Walker B. P. Morpholine deacidification of whole books // Preservation of paper and textiles of historic and artificial value / ed. J. G. Williams ; Am. chem. soc. Washington, 1977. Vol. 1. P. 72–87. (Adv. in chem. ser.; no. 164).
82. Pat. 4118249 Deutschland. 5D21H25/18, B65H5/08, C08J5/04 1312, B29102. Verfahren und Vorrichtung zur Massenkonservierung von Archivalien / G. Schwarz, 4118249/9; Заявл. 4.06.91; Опубл. 10.12.92.
83. Pat. U3. 369549 U&/ S/, Cl. 427-428, C23C13/04. Deacidifying papers. J. C. Williams, G. B. Kelly. 13.07.76. Ref. // Chem. Abstr. 1976. Vol. 85, No. 18. P. 126189g.
84. Коттон Ф. А., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии / пер. с англ. М. : Мир, 1979. 677 с.
85. Havermans J., van Deventer R., Steemers T. Mass deacidification of archival materials using diethyl zinc // Restaurator. 1995. No. 16. P. 123–142.
86. Harrie K. E., Shahani Ch. J. Summary of DEZ repertory // The Abbey Newsletter. 1994. Vol. 18, no. 8. P. 108–109.

87. Kelly G. B., Tang L. C., Krasnow M. K. Methylmagnesium carbonate — an improved non aqueous deacidification agent // Preservation of paper and textiles of historic and artificial value / ed. J. G. Williams ; Am. chem. soc. Washington, 1977. Vol. 1. P. 62–71. (Adv. in chem. ser.; no. 164).
88. Smith R. D. Deacidifying library collection: Myths and realities // Restaurator. 1987. Vol. 8, no. 2/3. P. 131–138.
89. Smith R. D. Paper deacidification: a preliminary report // The Library Quarterly. 1986. Vol. 36, no. 4. P. 273–292.
90. Kaminstka E. M., Burgess H. D. The effects of mass deacidification processes on new and artificially aged modern papers // Nat. library news. 1994. Vol. 26, no. 7. P. 11–12.
91. Brandt A. Chr. La deacidification de masse du papier : Mass deacidification of paper / Bibl. Nat. de France. Paris, 1991. 69 p.
92. Оуе R., Омори K. Studies on conservation process of paper // Ками па гикеси (Japan). 1988. Vol. 42, № 8. P. 65–77.
93. Добрушина С. А. Стабилизация бумаги неводными растворами // Теория и практика сохранения книг в библиотеке : сб. науч. тр. / ГПБ. Л., 1992. Вып. 16. С. 82–93.
94. Wittekind J. The Battelle mass deacidification process: a new method for deacidifying books and archival materials // Restaurator. 1994. No. 15. P. 189–207.
95. Liers J, Schwerdt P. The Battelle mass deacidification process equipment and technology / Restaurator. 1995. No. 16. P. 1–9.
96. Porck H. J. Mass deacidification. An update of possibilities and limitations / European Commission on Preservation and Access. Amsterdam, 1996. 54 p.
97. Pauk S. The Bookkeeper mass deacidification / Koninklijke Bibliotheek. Hague, 1996. 30 p.
98. Meese L. Deacidifying books with CSC Book Saver. Preservation project of the Royal Belgian Institute of Natural Sciences // Intern. Preserv. News. 2005. No. 35. P. 4–7.

99. Mass deacidification in archives. Comparison of the Bookkeeper and CSC Book Saver methods / M. Durovic, B. Havlinova, H. Paulusova, R. Starka // The papers of "The Past for the future. The mass protection of archive and library resources" : conf., 13–14 October, 2008 / Biblioteka Jagiellonska. Krakov, 2010. P. 151–175.
100. Массовая нейтрализация бумаги книг и документов на установке CSC Book Saver / С. А. Добрусина, Н. А. Лобанова, Е. А. Попихина, Е. С. Быстрова, Э. Беккер, А. Гешке // Обеспечение сохранности памятников культуры: традиционные подходы — нетрадиционные решения : материалы V междунар. конф, 24–25 октября 2006 г. / ФАКК, РНБ. СПб., 2006. С. 236–244.
101. Добрусина С. А., Лобанова Н. А., Вовк Н. С. Нейтрализация кислотности бумаги: за и против // Сохранение культурного наследия библиотек, архивов и музеев : материалы науч. конф. / Б-ка РАН. СПб., 2008. С. 270–277.
102. Добрусина С. А., Лобанова Н. А., Подгорная Н. И. Оптимизация технологии массовой нейтрализации кислотности бумаги CSC Book Saver // Труды лаборатории консервации и реставрации Санкт-Петербургского филиала Архива РАН. Вып. 2. Актуальные проблемы сохранения архивных, библиотечных и музейных фондов : докл. междунар. науч.-практ. семинара, посвященного памяти Д. П. Эрастова // Реликвия (Реставрация. Консервация. Музеи). СПб., 2011. С. 198–214.
103. Wedinger R. S. The FMC mass preservation system // Restaurator. 1991. Vol.12, no. 1. P. 1–17.
104. Browning B. I., Wink W. A. Studies of the permanence and durability of paper. Prediction of paper permanence // TAPPI. 1968. Vol. 51, no. 4. P. 156–163.
105. Clements D. W. G. Graft copolymerization techniques for strengthening deteriorated paper: British Library developments // Paper preservation symposium. TAPPI Press. 1988. P. 155–156.

106. Foot M. The reinforce of papers by graft copolymerisationment // *Sauvegarde et conservation des photographies, dessins, imprimés et manuscrite*. Paris, 1991. P. 228–230.
107. Pat.391721 Österreich, D21425/18. Verfahren und Vorrichtung zur Konservatorischen Behandlung von Papier / O. Wächter, W. Cuhn, G. Banik (Die Österreichische National Bibliotek) №3459; Заявл. 30.12.86; Оpubл. 26.11.90.
108. Product Catalogue: Libraries, Archives and Picture Framers. Bückeburg : Neschen Documents, 2008. 66 p.
109. Bukovsky V. Yellowning of newspaper after deacidification with magnesium carbonate // *Restaurator*, 1997. Vol. 18. P. 25–38.
110. Daniel F., Flieder F., Leclerc F. The effect of pollution on deacidified paper // *Restaurator*. 1990. Vol. 11. P. 179–207.
111. Preservation of archives in tropical climates / G. Albrecht-Kunszeri, G. de Bruin, M. N. Loescher, R. Teigeler, B. H. Wassing, B. van Zanen // *Comma*. 2001. No. 3/4. P. 95–106.
112. Wills P. New directions of the ancient kind: Conservation traditions in the Far East // *The Paper Conservator*. 1987. No. 11. P. 36–38.
113. Великова Т. Д., Мамаева Н. Ю. Защита документов от резких колебаний температуры и относительной влажности воздуха посредством заключения их в микроклиматические контейнеры // *Сохранение культурного наследия библиотек, архивов и музеев : материалы науч. конф. / БАН. СПб., 2003. С. 147–151.*
114. Уотерс П. Сохранение культурного наследия библиотек. Избранные работы / пер. с англ. Н. И. Яшугина, И. М. Беляевой, Л. Г. Левашовой ; под ред. В. П. Леонова ; БАН. СПб., 2005. 129 с.
115. Беляева И. М. Сохранение фондов как научная проблема и предмет изучения (на примере БАН) // *Сохранение культурного наследия библиотек, архивов и музеев : материалы науч. конф. / БАН. СПб., 2008. С. 28–34.*

116. Леонов В. П., Беляева И. М., Нюкша Ю.П. Вчерашние проблемы и современные реалии / Библиотека Академии наук: 10 лет после пожара : материалы междунар. науч. конф. / БАН. СПб., 1999. С. 19–31.
117. Schönbohm D., Glück E., Kühner M., Banik G. Protective enclosures for art on paper, archives and library materials // Restaurator. 2010. Vol. 31, no. 3/4. P. 286–303.
118. Патент РФ 2155835 RU, C1 7D 21H 27/00/D21 H17:64,17:67, 11:04. Картон для консервации документов / В. П. Леонов, И. М. Беляева и др. (RU). №2000106859; Заявл. 22.03.2000; Опубл. 10.09.2000, Бюл. № 25.
119. Сохранение библиотечных и архивных материалов: руководство / пер. с англ. В. Р. Крыма и Ю. П. Нюкша ; под ред. Ш. Огден. СПб. : Европейский дом, 1998. 257 с.
120. Влияние инкапсулирования в полиэтилентерефталатную пленку на сохранность документов / В. И. Кобякова, С. А. Добрусина, Ю. И. Трулев, Ю. В. Пялисова // Теория и практика сохранения памятников культуры : сб. науч. тр. / РНБ. СПб., 2003. Вып. 21. С. 37–47.
121. Добрусина С. А. Материалы в библиотеке // Обеспечение сохранности библиотечных фондов в процессе использования : сб. метод. материалов / ред.-сост. Е. А. Ястржембская ; ФАКК, ГПИБ. М., 2006. С. 83–124.
122. Материалы 10-го и 11-го тематических семинаров Центральной исследовательской лаборатории объектов искусства и науки в Амстердаме / пер. Г. С. Дорофеева. СПб. : Европейский дом, 1997. 179 с.
123. Чистые помещения / под ред. А. Е. Федотова. М. : АСИНКОМ, 1999. 319 с.
124. Какие вредные газы могут появиться в квартире и как с этим бороться // Все о ремонте. URL: <http://vseoremonte.ru/sovet/gazi> (дата обращения: 05.04.2014).
125. Поливинилхлорид // Энциклопедия полимеров. Т. 2. М., 1977. С. 609–613.

126. Термопластичные фторполимеры. URL: <http://www.plastpolymer.h1.ru/tpfp.htm> (дата обращения: 05.04.2014).
127. Кто не делает евроремонт, тот не рискует. URL: <http://www.prizyv.ru/life/?y=1973&m=4&d=23> (дата обращения: 04.02.2014).
128. Eremin K., Wilthew P. The effectiveness of barrier materials in reducing emissions of organic gases from fibreboard : results of preliminary tests // Prepr. ICOM Committee for Conservation. London, 1996. Vol. 1. P. 27–35.
129. Frost M. Planning for preventive conservation // The manual of museum planning / ed. by G. Dexterford, B. Lord. London : HMSO, 1991. P. 127–160.
130. IFLA Principles for the care and handling of library materials / comp. and ed. by E. P. Adcock, M.-T. Varlamoff, V. Kremp; IFLA-PAC. 1998. 72 p. (Intern. preserv. issues ; No. 1).
131. Лаведрин Б. Руководство по профилактической консервации фотографических коллекций. Т. 1 / РОСФОТО. СПб., 1913. 186 с.
132. Papiere und Kartone fur Restaurierung und Konservierung / Firmenmitteilung der JAPICO DRISSLER FEINPAPIERGROSSHANDEL GmbH & CO. KG DIETZENBACH. Frankfurt, 1995. 9 S.
133. Теория и практика сохранения книг в библиотеке : сб. науч. тр. / ГПБ. Л., 1967. Вып. 2. 89 с.
134. Яброва Р. Р. Применение карбоксиметилцеллюлозы для укрепления бумаги, закрепления текста и в качестве клея при реставрации книг // Сборник материалов по сохранности книжных фондов / ГБЛ. М., 1961. Вып. 4. С. 4–42.
135. Реставрация произведений графики : метод. рекомендации / сост. Л. Л. Метлицкая, Е. А. Костикова / ВХНРЦ. М., 1995. 183 с.
136. Roberson D. D. The evaluation of paper permanence and durability // TAPPI. 1976. Vol. 59, no. 12. P. 63–69.

137. Wilson W. K., Parks E. J. Historical survey of research at the National Bureau of Standards on material for archival records // Restaurator. 1983. Vol. 4, no. 3/4. P.191–241.
138. Hoel I. A. L. Standards of the permanent paper / IFLA, PAC. 1998. 7 p.
139. Dahlo R. The rationale of permanent paper / IFLA Booklet. 1998. No. 6. P. 21–26.
140. Hendriks K. B. Permanence of paper in light of six centuries of papermaking in Europe // Environnement et conservation : actes des deuxièmes journées internationales d'études de l'AR-SAG. Paris, 16–20 mai 1994. P. 131–37.
141. Michaels J. Strategies for ensuring the use of permanent paper // International Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials : prepr / Istituto centrale per la patologia del libro. Roma, 1996. P. 21–31.
142. De Bogui S. Le papier permanent en France: etat des lieux en 2004 // Intern. preserv. news. 2004. No. 33. P. 20–29.
143. Yasue A. pH Survey of current publication in Japan // Conservation Administration News / The University of Tulsa Libraries. Tulsa (Okla., USA), July 1992. № 50. P. 1.
144. Cali C. L. A hidden enemy: acidity in paper // Libr. of Arch. Soc. 1985. Vol. 7, no. 3/4. P. 33–39.

С. А. Добрусина
Стабилизация бумаги документов. Учебное пособие

Редактор: *Э. Г. Вершинина*
Корректор: *Е. Г. Сербина*
Компьютерная верстка: *И. М. Горюнов*
Ответственные за выпуск: *Е. И. Кузьмин, С. Д. Бакейкин*

Издатель:
Межрегиональный центр библиотечного сотрудничества
(МЦБС)
105066, Москва, 1-й Басманный переулок, д. 2а, стр.1
Тел./факс: +7 (499) 267-33-34
E-mail: mcbs@mcbs.ru
www.mcbs.ru

Формат 60х90 1/16
Печ. л. 11,0
Тираж 500 экз.
Заказ №