

Degradacja i konserwacja papieru – kilka podstawowych faktów

Biblioteka Kongresu Stanów Zjednoczonych, czerwiec 2002

Niszczenie papieru to nie wiedza tajemna

Niszczenie papieru wciąż jest problemem. Dzięki długotrwałym badaniom, w większości zainicjowanym i prowadzonym przez biblioteki i archiwa, niszczenie papieru przestało być wiedzą tajemną. Przy opracowywaniu strategii ratowania i konserwacji księgozbiorów Biblioteka Kongresu tradycyjnie czerpała ze źródeł naukowych. Nasz program ewoluował i zmieniał swój kształt wraz z tym, jak pojawiały się nowe naukowe fakty.

Papier papierowi nie równy – czynniki wpływające na niszczenie papieru

Często sprawdza się to, że im starsza książka lub rękopis tym lepiej jest zachowany. Materiały wyprodukowane z papieru przed więcej niż 150 laty w wielu przypadkach są w lepszym stanie niż te z przed 50 lat. Dlaczego zatem niektóre gatunki papieru niszczej szybko, podczas gdy inne nie są w tym stopniu podatne na upływ czasu?

Odpowiedź tkwi w szczególnym składnikach papieru, chemii ich rozkładu oraz warunkach przechowywania papieru.

Włókna utworzone z łańcuchów celulozy ulegają degradacji, gdy są wystawione na działanie czynnika kwasowego w obecności wilgoci. W reakcji kwasowej hydrolizy łańcuchy celulozy są stopniowo rozrywane na coraz mniejsze fragmenty, dzieje się tak dopóki kwas pozostaje w papierze. W wyniku hydrolizy kwasowej powstaje jeszcze więcej substancji kwaśnych, co przyspiesza proces degradacji w postępie geometrycznym.

Im dłuższe są łańcuchy celulozy, które wchodzi w skład papieru, tym mocniejszy oraz bardziej giętki i elastyczny jest papier. Taki rodzaj papieru jest również bardziej odporny na działanie kwasów i innych czynników niszczących, nie wykazując przy tym znacznych oznak zniszczenia. Z kolei najłabsze są krótkie włókna celulozy.

Dawniej produkowano papier z bawełny i lnianych szmat. W większości papier produkowany do połowy XIX wieku jest wciąż trwały i wytrzymały, szczególnie wówczas, jeśli był właściwie przechowywany, tj. w niezbyt wysokiej temperaturze i przy małej wilgotności.

Papiery bawełniane zawdzięczają swą długowieczność głównie długim włóknom celulozy, używanym podczas ich wytwarzania. Jeśli nawet długość włókien zmniejsza się z czasem, to i tak są one prawdopodobnie znacznie dłuższe niż włókna wchodzące w strukturę młodszych papierów.

Najkrótsze włókna są obecne w papierze gazetowym produkowanym bezpośrednio ze ścieru, otrzymanego przez mechaniczne rozdrabnianie drewna, bez dalszego chemicznego oczyszczania. Papiery produkowane w takim procesie są zasadniczo słabsze od tych otrzymywanych z oczyszczonej chemicznie masy drzewnej, używanej do produkcji lepszych gatunków papieru, jakie często spotykamy w książkach.

Papier w nowszych książkach ma względnie krótki czas życia, który może być dalej skracany przez nieodpowiednie warunki przechowywania. Wyłom w obserwowanym trendzie stanowi papier alkaliczny, to znaczy taki, który posiada tak zwaną rezerwę alkaliczną. Rezerwa alkaliczna, najczęściej kreda, zobojętnia kwasy i powoduje, że papier jest bielszy.

Tak jak papiery bawełniane, papiery alkaliczne przetrwają praktycznie na zawsze. Kwasy powstające w papierze alkalicznym lub te pochłonięte z otoczenia są w nim zobojętniane zanim mogłyby rozpocząć degradację włókien celulozy. Takie papiery są opatrzone zwykle specjalnym znakiem trwałości (znak nieskończoności wpisany w okrąg).

Głównym źródłem kwasu we współczesnych papierach jest alunowo-żywiczy klej stosowany w procesie produkcji papieru. Taki klej dodawany jest po to, by nie rozlewały się tusze stosowane przy drukowaniu lub pisaniu. W obecności wilgoci, z alunu (siarczan glinu) dodawanego do klejów tworzy się kwas siarkowy.

Kwasy tworzą się w papierze również przez absorpcję zanieczyszczeń z otoczenia, głównie tlenków siarki i azotu. Papier gazetowy jest szczególnie wrażliwy na zanieczyszczenia, które szybko wnikają do niego z otoczenia. Można to stwierdzić po zbrązowiałych i poszarpanych krawędziach oprawnych tomów gazet czy tak zwanej taniej książki.

W laboratoriach badawczych Biblioteki Kongresu odkryto, że w miarę starzenia się celuloza generuje kilka kwasów takich jak mrówkowy, octowy, mlekowy oraz szczawiowy.

Mierzalne ilości tych kwasów były obecne w papierach przechowywanych w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym już po kilku tygodniach od ich produkcji. Badania wykazały również, że kwasy te akumulują się w papierze wiążąc się z włóknami celulozy silnymi wiązaniami międzycząsteczkowymi. Wyjaśnia to, dlaczego bezkwasowy papier (o pH neutralnym) również zakwasza się w miarę starzenia.

Kwasy tworzą się nawet w papierze alkalicznym, ulegają jednak zobojętnieniu zanim naruszą łańcuchy celulozy.

Prócz hydrolizy kwasowej w papierze zachodzi również degradacja fotolityczna (pod wpływem światła). Szczególnie podatne na tą formę degradacji są papiery gazetowe – papiery używane do produkcji książek i pod tym względem są trwalsze.

Uważa się, że utlenianie również odgrywa pewną rolę w degradacji papieru, jednak jego udział jest znacznie mniejszy niż hydrolizy kwasowej. Wyjątek stanowić może utlenianie w zanieczyszczonym powietrzu (w obecności tlenków azotu).

Rozwój metod konserwacji książek i papieru

Badania wpływu różnych środków chemicznych i warunków przechowywania na czas życia papieru wymagają odtworzenia w ciągu krótkich tygodni czy miesięcy warunków naturalnego starzenia papieru, które normalnie zabiera kilka dziesięcioleci. Takie „przyspieszone starzenie” odbyte w warunkach laboratoryjnych, umożliwiło zrozumienie sposobów starzenia różnych rodzajów papieru i pomogło w projektowaniu rozwiązań użytkowych wspartych na naukowych podstawach. Zanim wypracowano naukowe metody takiego testowania, metody konserwacji opierały się często na subiektywnych odczuciach opartych o osobiste zapatrywania na tą dziedzinę, co powodowało duże ryzyko błędu.

Przyspieszone testowanie trwałości jest powszechnie stosowane w przypadku większości produktów, w celu poprawy ich jakości i określenia rozsądnego okresu gwarancji przez producenta. Jeżeli test taki jest prawidłowo zaplanowany i przeprowadzony, to dany produkt, dajmy na to telewizor lub toster, nie powinien w okresie gwarancji ulegać awariom.

Przyspieszone starzenie w przypadku papieru jest jednak znacznie bardziej skomplikowane niż na przykład testowanie danego rodzaju tosterów. Wynika to głównie z tego, że ten sam rodzaj testu

musi sprawdzać się dla bardzo różnych gatunków papieru. Popsucie się tostera łatwo stwierdzić – w przypadku papieru sprawa nie jest tak oczywista. Ocena czy papier nadaje się do użytku, czy jest wciąż wystarczająco mocny i nie nazbyt kruchy, jest bardzo subiektywna.

Gromadzenie wiedzy i tworzenie naukowych podstaw przyspieszonego starzenia papieru odbywało stopniowo i zajęło wiele dziesięcioleci.

Pierwszy przyspieszony test odbył się w końcu lat dwudziestych XX wieku w Narodowym Biurze Standardów, obecnie przemianowanym na Narodowy Instytut Nauki i Technologii.

Od tego czasu wykształciły się dwa poglądy na temat przyspieszonego starzenia papieru: zgodnie z pierwszym, była to wiarygodna metoda testowania, zgodnie z drugim – przyspieszone starzenie nigdy nie jest w stanie odtworzyć starzenia naturalnego.

Przez kilka dziesięcioleci przyspieszone testy polegały na starzeniu próbek papieru w podwyższonej temperaturze. William Barrow stosował podobną metodę w latach czterdziestych w XX wieku w celu określenia trwałości próbek papieru, lecz jak się później okazało, robił to błędnie. Niestety, do dziś wyniki Barrowa są używane przez oponentów testów przyspieszonego starzenia do kwestionowania tej metody.

Przeciwnicy stosowania metod przyspieszonego starzenia nie biorą pod uwagę zmian, jakich dokonano w nich od tamtych czasów. Zasadniczą wadą poprzednich testów było pomijanie roli pary wodnej w przebiegu kwasowej hydrolizy papieru – głównej reakcji przebiegającej podczas starzenia. W ostatnich dziesięcioleciach testy starzeniowe prowadzone były już w atmosferze wilgotnej.

Pięcioletni projekt badawczy Biblioteki Kongresu, zakończony w 2000 roku, jako pierwszy postawił sobie za cel porównanie naturalnego i przyspieszonego starzenia papieru. Analizowano chemiczne produkty, które tworzyły się podczas starzenia papieru w różnych warunkach i zaobserwowano wiele zbieżności i podobieństw.

W rozstrzygającym doświadczeniu, kilka naturalnie starzonych próbek papieru poddano dodatkowemu starzeniu w laboratorium. W przypadku każdej próbki, skład i proporcje produktów w mieszaninie poreakcyjnej były identyczne do tych występujących przy starzeniu naturalnym, zwiększyła się jedynie ich ilość. Nie znaleziono żadnych innych produktów podczas starzenia przyspieszonego. Pomiaru te rozwiewają wszelkie wątpliwości dotyczące starzenia przyspieszonego. Można stwierdzić z całą stanowczością, że przyspieszone starzenie jest znakomitą aproksymacją naturalnego starzenia i że jest to właściwe i wiarygodne narzędzie do przewidywania trwałości papieru. [1]

Opisane eksperymenty jasno wykazują, że zarówno szybkość degradacji jak i kruchość papieru zwiększają się z powodu wzrostu stężenia kwasów w czasie starzenia. Ta obserwacja stoi w sprzeczności z subiektywnym doświadczeniem niektórych badaczy, którzy sugerowali, że degradacja papieru stopniowo zatrzymuje się z postępem czasu. Niestety nie ma żadnej naukowej podstawy do takich twierdzeń.

Według innych doniesień opublikowanych przez Bibliotekę Kongresu, papier ściśnięty wewnątrz książek starzeje się szybciej niż pojedyncze kartki przechowywane w przewietrzanych pudłach. Kwasy tworzące się podczas starzenia druków zwartych mają tendencję do akumulowania się i ponownego wchodzenia w reakcje.

Ta ostatnia obserwacja była potwierdzona przez dotychczas nie publikowane wyniki badań nad papierami bawełnianymi prowadzonych przez Archiwum Państwowe oraz przez podobne placówki

w Australii i Holandii, cytowanych w artykule przeglądowym przez Henka Porck'a. Według nich papier ze środka książek jest słabszy niż ten na krawędziach. [2]

Na pierwszy rzut oka wniosek ten może wydawać się sprzeczny z codziennym doświadczeniem przeciętnego czytelnika, który zauważa zniszczone krawędzie ksiąg w miękkich oprawach i oprawnych tomów gazet. Papier w tego rodzaju wydawnictwach zawiera ligninę, która znacznie chętniej absorbuje zanieczyszczenia (np. tlenki siarki i azotu) niż papiery wysokogatunkowe, na których drukuje się książki w twardych oprawach. Absorbacja tlenków siarki i azotu prowadzi do akumulacji kwasów, co katalizuje rozpad łańcuchów celulozy i w rezultacie wywołuje uszkodzenia krawędzi papieru.

Przypuszczenie, że w spiętej książce zamknięte jest również powietrze, które stabilizuje papier, rozwiewa się w obliczu cytowanych powyżej wyników badań, które wykazały, że papier spięty w książkach lub przechowywany w gazoszczelnych pojemnikach starzeje się szybciej niż pojedyncze kartki na wolnym powietrzu. Faktem jest, że ani struktura książki ani zamknięcia nie są w stanie odciąć książek od powietrza, dlatego że sam papier zawiera wilgoć, która ma wpływ na zachodzenie kwasowej hydrolizy i prowadzi do jego zniszczenia. Co gorsza, zamknięte środowisko wewnątrz książki sprzyja kumulowaniu kwasowych produktów degradacji, które dodatkowo ją przyspieszają.

Czy jest jakaś nadzieja?

Rzecz jasna, że drukowanie i wydawanie dokumentów na alkalicznych lub trwałych papierach rozwiązuje problem w przypadku współczesnych materiałów. Pozostaje jednak pytanie, co z olbrzymią ilością zgromadzonych już materiałów wykonanych z papierów kwaśnych, które rujną budżety konserwatorów w bibliotekach i archiwach na całym świecie?

Degradacja papieru spowodowana jego chemicznym składem i innymi czynnikami może być w znaczącym stopniu powstrzymana poprzez poddanie papieru procesowi zubożniającemu zawarte w nim kwasy. Wiele z materiałów, które są kwaśne a nie zdążyły się jeszcze rozpaść może być ocalonych dzięki nowej technologii znanej jako odkwaszanie masowe.

Degradacja papieru spowodowana akumulacją kwasów, bez względu na to czy pochodzących z zanieczyszczeń, czy wprowadzonych podczas produkcji papieru, czy też utworzonych podczas starzenia się papieru, może być całkowicie powstrzymana przez odkwaszanie. W ten sposób przewidywany czas życia oryginału można przedłużyć kilkakrotnie.

Obecne metody odkwaszania pozwalają bibliotekom i archiwom na znaczne przedłużenie czasu używalności i trwałości książek – aż do kilku stuleci – w porównaniu z szacowanym na pięćdziesiąt do stu lat czasem ich rozpadu w obecnym stanie. Jeżeli informacja przechowywana na tym właśnie papierowym nośniku ma być zachowana przy użyciu metod masowego odkwaszania, to bardzo ważne jest rozpocząć ją jak najszybciej, kiedy papier posiada jeszcze wymierną wytrzymałość.

Synergizm pomiędzy odkwaszaniem i poprawą warunków przechowywania

Instytucje mogą przedłużyć życie materiałów opartych na papierze o setki lat przechowując je w szczególny sposób, tak jak to robi już Biblioteka Kongresu w Fort Meade (Maryland) oraz w magazynach w Harvard. Dlaczego zatem zwracać sobie głowę odkwaszaniem masowym, które również przedłuży życie książek o kilkaset lat?

Część materiałów będzie odkwaszona i przechowywana dalej w standardowych warunkach – część będzie przeniesiona do magazynów chłodniczych bez odkwaszania. W każdym przypadku szybkość degradacji będzie zmniejszona, co zasadniczo polepszy parametry określające czas życia materiałów.

Podczas gdy mogłoby się wydawać, że te dwie metody się duplikują, w praktyce jednak się uzupełniają i stanowią komplementarne środki konserwatorskie. – masowe odkwaszanie i poprawa warunków przechowywania mają synergiczny wpływ na przedłużenie życia książek i materiałów pochodzenia papierowego.

Dla wielu cennych czy też zagrożonych kolekcji lub katalogów te nowoczesne i oszczędne metody konserwatorskie wcale się nie wykluczają. W szczególności obie metody na raz mogą być wykorzystane w przypadku książek lub manuskryptów w osłabionym lub rozpadającym się stanie – materiały takie powinny być odkwaszone, a następnie przechowywane w niskich temperaturach.

[1] Amerykańskie Laboratorium do Testowania Materiałów (American Society for Testing Materials) i Instytut Materiałoznawstwa do Badań nad Standardami (Material Institute for Standard Research, ASTM/ISR), Program badawczy nad efektami starzenia papierów do drukowania i pisanie. Raport końcowy z badań nad metodami przyspieszonego starzenia, West Conshohocken, Pensylwania: ASTM/ISR, 2001, w druku.

[2] Henk J. Porck i René Teygeler, Preservation Science Survey, Washington, DC: Council on Library and Information Resources, 2000, str. 5-6.

Źródło: <http://www.bj.uj.edu.pl/KP/index.php>