UNIWERSYTET PRZYRODNICZY W POZNANIU
WYDZIAŁ LEŚNY I TECHNOLOGII DREWNA
Aleksandra Kwiatkowska

Wykorzystanie nanocząsteczek związków magnezu oraz preparatów celulozy modyfikowanej i glutynowego do odkwaszania i wzmacniania papieru

Rozprawa doktorska

napisana pod kierunkiem

Prof. UPP dr hab. Adama Wójciaka

Poznań 2022

STRESZCZENIE

Zgromadzone w bibliotekach i archiwach bezcenne książki, dokumenty oraz rękopisy na papierze, powinny podlegać starannej ochronie. Zabytkowe papiery zazwyczaj są zakwaszone, co należy do głównych przyczyn ich postępującej destrukcji i grozi utratą znacznej części dziedzictwa kulturowego. Przeciwdziałanie katalizowanej kwasami degradacji papieru stanowi istotny problem konserwatorski. Dotychczas stosowane metody odkwaszania papieru, oparte przede wszystkim na związkach wapnia lub magnezu, nie eliminują w pełni tego zagrożenia. Na efektywność zabiegu mają wpływ nie tylko właściwości chemiczne substancji odkwaszającej, ale także użyty rozpuszczalnik, sposób nanoszenia i wielkość jej cząsteczek. Zdolność wnikania w porowatą strukturę papieru cząsteczek o rozmiarach mikrometrycznych jest ograniczona. Stosowanie zbyt wysokich ilości alkaliów powoduje dalsze osłabienie papieru. Rozwiązaniem może być wykorzystanie do odkwaszania nanocząsteczek. Badania dotyczące ich użycia prowadzone są od początku lat 2000. Literatura obejmuje głównie prace nad zastosowaniem nanoczasteczek wodorotlenku wapnia. Odkwaszanie związkami magnezu nie jest opracowane w sposób całościowy.

Celem pracy była ocena efektywności odkwaszania papieru alkoholowymi dyspersjami nanocząsteczek związków magnezu, w połączeniu z jego wzmacnianiem preparatami: glutynowym i celulozy modyfikowanej. Istotne w pracy było poznanie zjawisk fizyko-chemicznych odpowiedzialnych za opóźnienie procesów degradacji papieru w obecności nanocząsteczek związków magnezu i określenie zależności pomiędzy ilością i sposobem wprowadzania substancji odkwaszającej, a skutecznością działania opóźniającego starzenie papieru. Wyniki analiz odniesione były do efektów odkwaszania komercyjnym preparatem Bookkeeper, zawierającego cząsteczki tlenku magnezu o rozmiarach mikrometrycznych.

Zakres pracy obejmował analizy jakościowe procesu odkwaszania i ocenę wpływu ilości związku odkwaszającego na skuteczność zobojętniania kwasów w papierach modelowych (obserwacje mikroskopowe z użyciem SEM-SE/BSE, SEM-EDX i ICP-MS, analizy XPS). Sprawdzana była też skuteczność odkwaszania różnymi technikami: metodą kąpieli, nanoszenia pędzlem oraz sprayem (oznaczenia pH, analizy mikroskopowe SEM-BSE/SE/EDX). Kolejnym etapem było porównanie efektywności wzmacniającej kleju glutynowego (żelatyny) i preparatów celulozy modyfikowanej (Klucelu G, Tylozy MH-300, metylocelulozy, celulozy mikrokrystalicznej MCC w Aquazolu i nanocelulozy BNC) wzmacnianych i odkwaszanych papierów modelowych (oznaczenie lepkości granicznej, testy wytrzymałości dynamicznej oraz statycznej: oznaczenie samozerwalności, wskaźnika oporu przedarcia, liczby podwójnych zgięć, odporności na przepuklenie). Następnie oceniano wpływ zabiegu wzmacniania na właściwości chłonne i optyczne papierów modelowych (oznaczenie wsiąkliwości powierzchniowej wody, CIE L*a*b*). Analizom poddawano próbki niestarzone oraz starzone temperaturowo i światłem UV. Ostatnim etapem było planirowanie rzeczywistych papierów kwaśnych, z wykorzystaniem wybranych klejów: żelatyny i preparatów celulozy modyfikowanej.

Odkwaszanie dyspersją nanocząsteczek tlenku magnezu w izopropanolu powodowało zobojętnianie przynajmniej części kwasów obecnych w papierze. Nanocząsteczki wnikały efektywniej w porowatą strukturę papieru niż cząstki o rozmiarach mikrometrycznych, miało to jednak głównie charakter powierzchniowy. Wewnątrz struktury papieru, ich stężenie było znacząco mniejsze. Dyspersje związków magnezu w 2-propanolu zawierające nanocząsteczki charakteryzowały się większą stabilnością niż w przypadku reagentów o mikrometrycznych rozmiarach drobin. Nie stwierdzono wpływu obróbki ultradźwiękowej dyspersji na poziom odkwaszenia papieru. Wprowadzenie nanocząsteczek tlenku magnezu do kwaśnych papierów ograniczało degradację hydrolityczno-utleniającą celulozy i jej depolimeryzację. Efekt ochronny wystąpił również w papierach pokrytych atramentem żelazowo-galusowym. Zwiększenie dozowania dyspersji nanocząsteczek wzmagało efekt stabilizujący. Kąpiel była najskuteczniejszą metodą zobojętniania kwasów. Nanoszenie środka odkwaszającego sprayem dało gorsze rezultaty, a najmniej efektywnym sposobem nanoszenia cząsteczek okazała się aplikacja pędzlem. Wyniki odkwaszania poprzez nanoszenie sprayem i pędzlem poprawiało zwiększenie częstotliwości zabiegu. Nanoszenie sprayem dało najbardziej równomierną dystrybucję nanocząsteczek na powierzchni papieru. Nanoszenie pędzlem preparatów wzmacniających zawierających nanocząsteczki tlenku magnezu (żelatyna, Klucel G, celuloza mikrokrystaliczna w Aquazolu i nanoceluloza) dało podobne rezultaty w dystrybucji związków magnezu jak z użyciem wyłącznie dyspersji. Testowane preparaty odkwaszające wnikały w pory papieru, wprowadzając związki

magnezu również pod jego powierzchnię. Wyniki oznaczeń pH dowiodły możliwości równoczesnego wykonania zabiegu odkwaszania i wzmacniania papierów przy użyciu preparatów: glutynowego (żelatyna B) i celulozy modyfikowanej (Klucel G). Warunkiem zobojętnienia kwasów było stosowanie relatywnie wyższych niż w przypadku tylko odkwaszania, stężeń dyspersji nanocząsteczek związków magnezu. Wytrzymałość papierów wzmacnianych i odkwaszanych zależała od ilości dozowanych nanoczęsteczek. W największym stopniu wzrosła po wzmacnianiu papierów żelatyną, a najniższym dla preparatu nanocelulozy bakteryjnej (BNC), która wytrącała się na powierzchni papieru w czasie aplikacji pędzlem. Żelatyna odznaczała się najniższą chłonnością wody i była najmniej odporna na starzenie światłem UV. Pozostałe preparaty żółkły w nieznacznym stopniu. Zastosowane kleje okazały się skutecznymi spoiwami dublażowymi, z wyjątkiem celulozy mikrokrystalicznej w Aquazolu i nanocelulozy BNC.

SUMMARY

The use of magnesium compounds nanoparticles with modified cellulose and gelatine for paper deacidification and strengthening

In libraries an archives are gathered precious books, documents and manuscripts on paper. All of them should be treated with the most careful techniques of preservation. Historic papers are usually acidificated, and that matter of fact not only represents the most important source of paper degradation, but also jeopardizes a huge part of cultural heritage. Preventing the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose is perhaps the main issue of papers' conservation. Until now, the deacidification's methods, that where based on calcium and magnesium compounds, are only able to mitigate this dormant menace. The effectiveness of the treatment depends not only on the chemical properties of the deacidifying agent, but also on the solvent, the method of application and the size of molecules. The ability to penetrate into the porous structure of the paper by particles of micrometric size is limited. The use of too large amounts of alkali causes further weakening of the paper. This issue can be solved by using nanoparticles for deacidification. Research on their usage has been carried out since the early 2000s. The literature mainly includes works on the use of calcium hydroxide nanoparticles. Deacidification with magnesium compounds has not been researched in a comprehensive way.

The goal of the study was to assess the effectiveness of deacidification of paper with alcoholic dispersions of magnesium compounds nanoparticles, in combination with its strengthening with the solutions of animal glue and modified cellulose. The significant element of this study was to learn about the physico-chemical phenomena responsible for delaying paper degradation processes in the presence of nanoparticles of magnesium compounds and to determine the relationship between the amount and method of introducing a deacidifying substance and the effectiveness of the action delaying paper aging. The results of the analyses were compared to the effects of deacidification with the commercially available Bookkeeper spray, containing magnesium oxide molecules of micrometric sizes.

The scope of this work included qualitative analyses of the deacidification process and assessment of the impact of the amount of deacidifier on the effectiveness of acid neutralization in model papers (microscopic observations using SEM-SE/BSE, SEM-EDX and ICP-MS, XPS analysis). The effectiveness of deacidification with different application methods was also tested: washing, brushing and spraying application (pH measurements, microscopic analyses SEM-BSE/SE/EDX). The next step was the comparison of the strengthening efficiency of animal glue (gelatin) and preparations of modified cellulose (Klucel G, methylcellulose, Tylose MH-300, MCC microcrystalline cellulose in Aquazol and BNC nanocellulose) reinforced and deacidified model papers (measurement of intrinsic viscosity, dynamic and static strength tests: breaking length, tear index test, folding endurance, burst strength). Next, the effect of the reinforcement treatment on the water absorption and optical properties of the model papers was assessed (Cobb test, CIE L*a*b* measurements). Unaged samples and those artificially aged using temperature and UV light were analyzed. The last stage was the strengthening of the acidic papers, using selected adhesives: gelatin and modified cellulose solutions.

The deacidification with the dispersion of nanoparticles of magnesium oxide in isopropanol caused neutralization at least some of the acids present in the paper. Nanoparticles penetrated the porous structure of the paper more effectively than particles with micrometric sizes. Nevertheless, the effect was mainly superficial. Inside the paper structure, their concentration was significantly lower. The dispersions of magnesium compounds in isopropanol containing nanoparticles were more stable than in the case of the reactants with micrometric particle sizes. The impact of ultrasonic treatment of the dispersion was not found in terms of the paper deacidification level. Introducing nanoparticles of magnesium oxide to acid papers limited the hydrolytic and oxidative degradation of cellulose and its depolymerization. The protective effect also occurred in papers with iron-gall ink. Increasing the quantity of the dispersed nanoparticles clearly intensified the stabilizing effect. Washing was the most effective method of neutralizing acids. The application of the deacidification agent by spraying yielded worse results, and brush application proved to be the least effective way of applying the nanoparticles. The effectiveness of deacidification by spraying and brushing was improved by the increase of the frequency of the treatment. The application with spray resulted in the most even distribution of nanoparticles on the surface of the paper. Brush application of strengthening preparations containing magnesium oxide nanoparticles (gelatin, Klucel G, microcrystalline cellulose in Aquazol and nanocellulose) produced similar results in the distribution of magnesium compounds as with the use of dispersion only. The tested deacidifying dispersion penetrated into the pores of the paper, introducing magnesium compounds also under its surface. The

results of pH measurements proved that there is a possibility of simultaneous deacidification and strengthening of papers using preparations of: gelatin B and modified cellulose - Klucel G. When using combined treatment (deacidification and strengthening), the condition for effective neutralization of acids was the use of relatively higher concentrations of magnesium compounds dispersion than in the case of deacidification alone. The strength (defined as breaking length) of strengthened and deacidified papers depended on the amount of applied nanoparticles. It increased the most after strengthening the papers with gelatin, and the least with the use of bacterial nanocellulose (BNC), which precipitated on the surface of the paper during application with a brush. Gelatin showed the lowest water absorption and was the least resistant to UV light aging. The remaining tested preparations yellowed to a small extent. The used strengthening preparations (as adhesives) proved to be effective for paper lining, with the exception of microcrystalline cellulose in Aquazol and BNC nanocellulose.