

Bělení papíru archivních a knihovních sbírek světlem

1. Úvod

V průběhu 19. století nastaly ve výrobě papíru důležité změny, které výrazně ovlivnily kvalitu papíru z hlediska trvanlivosti (odolnost proti stárnutí). Především to bylo bělení hadrů i hotového papíru chlorem. Dále bylo zavedeno klížení papíru směsí přírodní pryskyřice (kalafuny) a síranu hlinitého. Hady byly postupně nahrazovány dřevovinou (vláknitá hmota připravená mechanickým zpracováním rozemletého dřeva) a později buničinou, která vzniká chemickým zpracováním dřeva. Všechny tyto změny způsobují zhoršení kvality „moderního“ papíru a zároveň se objevila i řada problémů se životností a tedy i s uchováváním papíru budoucím generacím.¹

Důvodů proč se provádí bělení papíru je mnoho. V některých případech to může být proto, že daný objekt je pokrytý prachem, špínou nebo barevnými skvrnami od plísní. Bělením lze také odstranit sloučeniny, které mohou za vhodných podmínek iniciovat degradační reakce. Některé metody bělení zároveň zvyšují odolnost papíru proti stárnutí.²

Je nutné si však uvědomit, že bělení do určité míry papírovou památku poškozuje. Proto se k bělení přistupuje pouze v nejnútnejších případech, kdy je papír silně znečištěný nebo zežloutnutý do té míry, že je nečitelný. Dále se k bělení přistupuje také v případě, kdy je barevná změna papírové podložky taková, že narušuje estetické vnímání památky.³

Pokud se restaurátor rozhodne bělit, musí vzít v úvahu charakter a míru poškození běleného papírového objektu, stejně tak jako plochu, která je určena k bělení. Je nutné také brát ohled na původní vzhled papírové podložky.³

2. Charakteristika procesu bělení světlem

Tato fyzikálně – chemická metoda se řadí také k oxidačním metodám bělení a je známa již od středověku. Jedná se o vystavení papíru slunečnímu světlu ve vlhkém nebo mokřém stavu. Bělení je pak vyvoláno zachycením energie dopadajícího fotonu záření s následnou reakcí aktivované molekuly rušící chromoforový systém. Vliv na bělení může mít také vznikající ozón nebo peroxidový radikál. Uvedené bělení má však význam pouze pro ruční hadrové papíry. Papíry, pro jejichž výrobu byla použita dřevovina, obsahují lignin a ten způsobuje ztmavnutí těchto papírů účinkem světla.^{4,5}

Již od dávných dob je známo, že vystavení papíru světlu v něm vyvolává chemické pochody vedoucí ke ztmavnutí nebo k zesvětlení v závislosti na podmínkách reakce.⁵ Podmínky této reakce mohou být rozděleny na vnější a vnitřní. Vnější podmínky jsou dány zacházením s daným objektem. Pokud se jedná o vzorky, pak jsou vnější podmínky dány pochody vedoucími k vytvoření „zestárnutého“ papíru a následným uložením vzorků. Zahrnují vlnovou délku použitého záření, teplotu a vlhkost místa, kde jsou vzorky uloženy, a tlak. Vnitřní podmínky vychází z chemického složení papíru, jeho kyselosti, množství karbonylových skupin a obsahu hemicelulóz a ligninu. Zkráceně lze tedy říci, že vnitřní podmínky vychází z typu a vlastností surovin použitých při výrobě papíru.⁶

Bělení účinkem světelné energie denního světla ve vodném roztoku splňuje mnoho požadavků, které si restaurátoři na bělicí postupy kladou. Umělecké památky nejsou v tomto případě vystaveny účinkům chemikálií, které by musely být z papíru odstraněny přídatkem dalších chemikálií, jako se to děje například u papírů bělených chloraminem, kde je nutné po bělicím procesu zařadit ještě redukční stupeň v podobě tetrahydridboritanů.³

Bylo zjištěno, že záleží na složení záření, zda převládne bělení nebo tmavnutí. Pokud je přeměna taková, že ubude skupin absorbujících ve viditelné oblasti spektra, pak dojde k vybělení, a pokud naopak těchto chromoforů přibude, dojde ke snížení bělosti papíru.⁷

Při procesu bělení světlem jsou chromofory v papíru převedeny na bezbarvé sloučeniny, které mohou ale nemusí být z papíru odstraněny.⁸

Dopadající světelná energie je absorbována chromoforovými systémy (skupinami) v papíru. Bělící reakce pokračuje přeměnou absorbované energie na reaktivní peroxidy a radikály. Peroxidy a radikály jsou příčinou chemické změny – obvykle oxidačním procesem – některých sloučenin. V tomto ohledu se bělení světlen ve vodném prostředí neodlišuje od bělení chemickými látkami.⁸

Výhodou této metody je, že působící činidlo se pro zastavení bělící reakce nemusí odstraňovat. Není nutné aplikovat další chemické sloučeniny pro redukci zbytkových chemikálií použitých při bělení. Navíc je velmi snadné tento proces řídit a kontrolovat. Také barva ošetřeného papíru je naprosto přirozená.⁸

Metoda má i své nevýhody, které souvisejí s absorpcí světelné energie. Absorpce světelné energie může způsobit vznik sloučenin zbarvujících papír. Absorbovaná energie může vyvolat vznik sloučenin (bezbarvých degradačních produktů), které mohou dále degradovat na zbarvené sloučeniny během přirozeného (vystavení objektu na výstavě, uložení objektu) nebo umělého (zkušební vzorky) stárnutí. Vznik bezbarvých nebo zbarvených degradačních produktů má také negativní vliv na mechanické vlastnosti papíru.⁸

3. Experiment

Pro přípravu zkušebních vzorků byly použity dva druhy buničiny. Jednak sulfitová buničina od firmy BIOCEL (Paskov a.s.), která byla bělena roztokem peroxidu vodíku bez použití chlornanů a jejich sloučenin a byla namleta na laboratorním holendru na 37 °SR. Druhým typem buničiny byla chemo–termomechanická buničina CTMP (výrobce Norske Skog).

3.1. Příprava vzorků

Z obou buničin byly připraveny na laboratorním listovači kruhové listy papíru o průměru přibližně 200 mm. Plošná hmotnost papíru připraveného ze sulfitové buničiny byla 73 g·m⁻². Plošná hmotnost papíru připraveného z chemo–termomechanické buničiny byla 77 g·m⁻².

3.2. Příprava vzorků pro sledování změn optických vlastností papíru

Aby bylo možné papír bělit, bylo třeba jej nejprve nějakým způsobem poškodit (resp. zežloutnout). Tento postup je dále popsán podrobněji.

Vzorky papíru ze **sulfitové buničiny** určené k bělení byly připraveny následujícím způsobem. Arch papíru byl ponořen do roztoku chlornanu sodného o koncentraci 0,3629 mol·l⁻¹ po dobu 30 minut.

Poté byly listy vytaženy na filtrační papír. Archy vysychaly volně na vzduchu rozprostřeny na filtračních papírech při laboratorní teplotě. Po vysušení byly archy vyprány v destilované vodě (30 min, po 15 min byla destilovaná voda vyměněna). Tím byly odstraněny zbytky kyseliny octové, která byla použita k neutralizaci roztoku chlornanu. Následně byly listy vloženy do klimatizační komory (sušárna OMT 150XX2.C Gallenkamp SANYO, Anglie) a 24 hodin vystaveny teplotě 103±2 °C. Tím bylo dosaženo žlutého

zbarvení listů papíru. Takto upravené listy papíru jsou v dalším textu označeny jako chlornanová oxycelulóza.

Koncentrace chlornanu sodného byla stanovena jodometrickou titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného na škrobový indikátor. Koncentrace odměrného roztoku thiosíranu sodného byla stanovena pomocí roztoku bromičnanu draselného opět na škrobový indikátor. Pomocí zředěné kyseliny octové (1:4) byla upravena hodnota pH roztoku chlornanu sodného na neutrální (pH=7,40).

Vzorky papíru z **chemo-termomechanické buničiny** určené k bělení byly připraveny následujícím způsobem. Archy byly ozařovány UV lampami 2,5 hodiny ze sítové i lícové strany, dohromady tedy 5 hodin. Ozařování bylo provedeno v ozařovací skříni s 8 UV lampami (Philips TL 20 W). Podrobné informace o zářivkách jsou uvedeny v tabulce č. 1. Následně byly listy vloženy do klimatizační komory (sušárna OMT 150XX2.C Gallenkamp SANYO, Anglie) a 72 hodin vystaveny teplotě 103 ± 2 °C. Tím bylo opět dosaženo žlutého zbarvení listů papíru. Takto upravené listy papíru jsou v dalším textu označeny jako ozářená chemo-termomechanická buničina (CTMP).

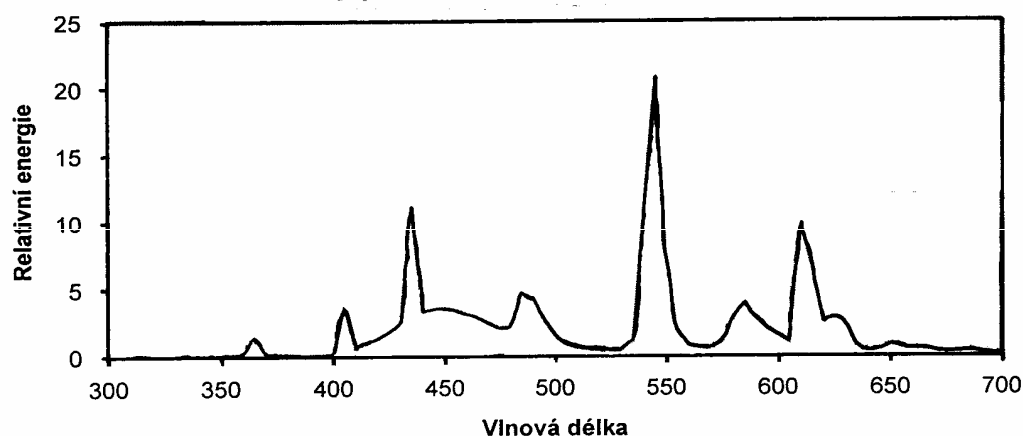
Aby bylo možné bělit zežloutnuté vzorky papíru, bylo potřeba stanovit jejich barevnou stabilitu měřením hodnot L, a, b barevného prostoru CIE $L^*a^*b^*$.

Barevné stability papírů po umělém stárnutí při teplotě 103 ± 2 °C bylo dosaženo přibližně po 8 dnech u chemo-termomechanické, a přibližně po 13 dnech u sulfitové buničiny, což vyplývalo z měření časové závislosti totální barevné difference ΔE^* .

Tabulka č. 1 – Charakteristiky zdrojů záření⁷.

Typové označení	Intenzita v rovině vzorku [$W\cdot m^{-2}$]	UVA vzorku	Podíl UVA (290 – 400 nm) [%]	Podíl modré (405 – 500 nm) [%]
Philips TL 20 W	18,6		81	cca 10
OSRAM Lumilux Plus L 18 W	1,1		2,5	38,4

Obrázek č. 1 – Energetické spektrum zářivek s denním světlem⁷.



3.3. Příprava vzorků pro sledování změn mechanických vlastností bělených papírů

Jako standardy pro zkoumání změn mechanických vlastností během bělení byly použity původní vzorky papíru (tj. neoxidované chlornanem a nevystavené působení UV záření).

3.4. Charakteristika procesu bělení

Bělení papíru probíhalo v ozařovací skříni s 8 zářivkami OSRAM Lumilux Plus L 18W (zářivky se spektrem denního světla s vysokým podílem VIS části spektra). Spektrum těchto zářivek je znázorněno na obrázku č. 1.

Bělení probíhalo za současného ponoření papírů do alkalického roztoku. Pro tento účel byl použit roztok hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého o hodnotě vodivosti $\kappa=2,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a hodnotě $\text{pH}=9,05$. Roztok byl připraven na obohacovacím přístroji AR 200 S – PH (HERCO Wassertechnik GmbH, SRN).

K udržení stálé teploty bělicí lázně i okolí byl použit přenosný elektrický ventilátor ETA 614 (ELEKTRO-PRAGA Hlinsko a.s.).

Teplota bělicí lázně se pohybovala v rozmezí hodnot 27,0-28,0 °C, teplota okolí v rozmezí hodnot 28,0-30,0 °C.

Vzorky byly běleny vždy po dvou listech papíru ve fotografické misce a byly ponořené v roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého.

Pro sledování **změn optických vlastností** byla zvolena doba bělení 1, 2, 3, 5 a 8 hodin. Pro každou hodinu bělení a typ papíru byl tomuto procesu podroben vždy jeden list. Pro sledování vlivu roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého na optické vlastnosti vzorku papíru byl proveden tzv. slepý pokus. Jeden list chlornanem upravené sulfitové buničiny byl na 8 hodin ponořen do bělicího roztoku a ponechán ve tmě.

Vzorky papíru určené ke sledování **změn mechanických vlastností** byly běleny 8 hodin. Pro zjišťování vlivu roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého na mechanické vlastnosti papíru byl proveden opět tzv. slepý pokus. Listy papíru byly ponořeny do roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého a současně uloženy ve tmě po dobu 8 hodin.

Všechny vzorky byly sušeny při teplotě 22 ± 2 °C v sušárně OMT 150XX2.C Gallenkamp (SANYO, Anglie) mezi filtračními papíry bez přístupu světla po dobu přibližně 24 hodin.

3.5. Redukční stupeň

Pro srovnávání barevné reverze vzorků chlornanové oxycelulózy bělené 8 hodin světlem byl u dvou vzorků zařazen také redukční stupeň. Jedna polovina listu byla redukována v 1 % roztoku tetrahydridoboritanu draselného (KBH_4), druhá polovina archu byla redukována v 1 % roztoku dithioničitanu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).⁹

Byla srovnávána barevná reverze vzorku bez redukčního stupně a vzorků se zařazenými výše uvedenými redukčními stupni. Byl také porovnáván vliv těchto dvou různých sloučenin použitých pro redukci papíru na barevnou reverzi.

3.6. Umělé stárnutí vzorků

Aby bylo možné postihnout změny vlastností běleného papíru při dlouhodobém stárnutí v relativně krátkém časovém období, je potřeba simulovat degradační děje pomocí tzv. umělého stárnutí.

Umělé stárnutí vzorků určených ke sledování mechanických vlastností bylo provedeno v klimatizační komoře RS – 232 Gallenkamp (SANYO, Anglie).

Vzorky sulfitové i chemo-termomechanické buničiny určených ke zkoumání mechanických vlastností byly podrobeny umělému stárnutí při teplotě $T=80$ °C a relativní vlhkosti $\text{RH}=65$ % po dobu 24 dnů podle normy ISO 5630/3.¹⁰

Listy papíru (se zařazeným redukčním stupněm i bez něj) určené ke sledování barevné reverze vybělených vzorků sulfitové buničiny byly podrobeny umělému stárnutí při teplotě $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 min (sušárna OMT 150XX2.C Gallenkamp SANYO, Anglie).⁹

4. Zkoumané vlastnosti

4.1. Mechanické vlastnosti

Byly zkoumány tyto vlastnosti: odolnost v přehýbání (přístroj podle Köhlera–Molina, AB Lorentzen a Wettre, Stockholm, Švédsko), tržné zatížení, tažnost a tržná délka (přístroj Alwetron TH₁, AB Lorentzen a Wettre, Stockholm, Švédsko).

4.2. Optické vlastnosti

Byly zkoumány tyto vlastnosti: totální barevná diference ΔE^* (Minolta CM – 2600d, Japonsko), číslo reverze bělosti PC – Post Color Number (Leukometr, Carl – Zeiss, Jena, NDR). Byla naměřena spektra: reflektanční spektra (UV/VIS spektrofotometr UV 500 UV – VISIBLE SPECTRO, UNICAM, Anglie) a infračervená spektra (infračervený spektrofotometr s Fourierovou transformací NICOLET 740). Vyhodnocení reflektančních spekter bylo provedeno s pomocí programu Vision 32 verze 1.1; pro vyhodnocení infračervených spekter byl použit program Omnic 6.1a.

4.3. Chemické vlastnosti

Byla zkoumána hodnota pH studeného vodného výluhu vzorků papíru – podle normy ISO 6588. Stanovení bylo provedeno na přístroji perpHecT LogR meter model 310 (ORION, USA) s použitím elektrody perpHecT Sure – Flow pH (ORION, USA). Stanovení hodnoty pH bylo provedeno podle normy ISO 6588.

5. Výsledky a diskuse

Tato práce se zabývala zjišťováním vlivu metody bělení papíru denním světlem v alkalickém roztoku na mechanické, optické a chemické vlastnosti.

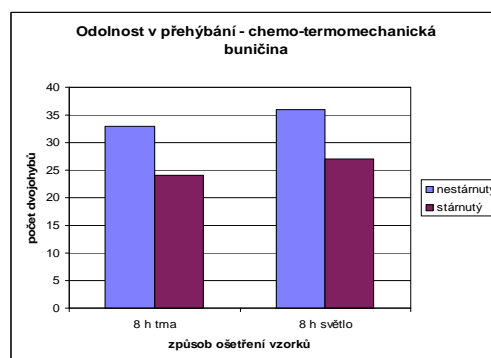
5.1. Mechanické vlastnosti Chemo-termomechanická buničina

Odlišnost počtu dvojohybů u vzorků bělených světlem v roztoku hydrogenuhličitanu hořčnatého a vápenatého a vzorků ponořených v totožném roztoku ve tmě je jen nepatrný. Pokles počtu dvojohybů umělým stárnutím je též velmi malý. Značný pokles počtu dvojohybů byl zaznamenán pouze srovnáním vzorků ponořených do roztoku hydrogenuhličitanu hořčnatého a vápenatého a vzorků výchozích.

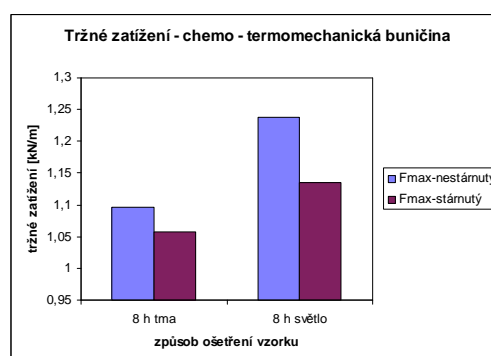
Hodnoty **tažnosti** – δ vzorků ponořených v alkalickém roztoku jsou vyšší než hodnoty tažnosti vzorku výchozího. Domníváme se, že pokles by mohl být vyvolán přerušením vodíkových můstků mezi vlákna celulózy působením roztoku hydrogenuhličitanu hořčnatého a vápenatého. Tyto vazby při vysychání archů papíru nebyly pravděpodobně obnoveny. Je také možné, že byly vytvořeny nové vazby za účasti iontů vápníku a hořčíku (Ca^{2+} , Mg^{2+}), které způsobily sesíťování celulózy. Tyto vazby sice zhoršují odolnost papíru při ohýbání – papír se stává křehčí, láme se, ale zároveň zvyšují odolnost papíru při namáhání tahem.

Hodnoty **tržného zatížení** – F_{\max} byly pro vzorky papíru vyšší v případě ponoření do alkalického roztoku za účasti světla než u vzorků, které byly ponechány v roztoku a ve tmě. Stárnutím se hodnoty tržného zatížení dostaly na téměř srovnatelnou úroveň. Důvod rozdílů v hodnotách tržného zatížení je obdobný jako u počtu dvojohybů tj. – přerušování vodíkových můstků v důsledku nabotnutí papíru, po vyschnutí se tyto vazby již neobnovily.

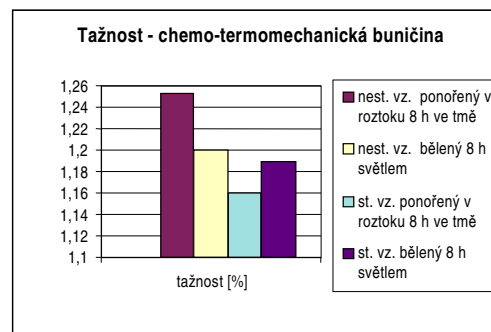
Hodnota **tržné délky** – l_t vypovídá o celkové pevnosti papíru. Z grafu č. lze vyvodit, že pevnější je vzorek papíru po bělení v alkalickém roztoku než vzorek ponořený v alkalickém roztoku ve tmě. Energie záření zřejmě napomáhá vzniku nových vazeb (přes Ca^{2+} , Mg^{2+}), které se podílí na vyšší pevnosti papíru v tahu.



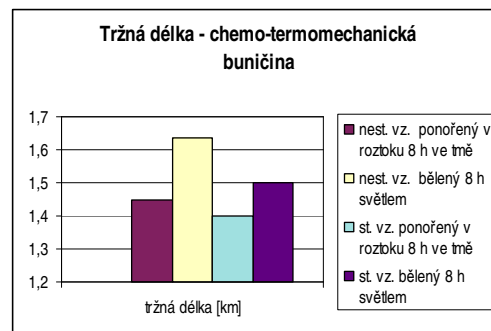
Obr. č. 2 - Graf závislosti počtu dvojohybů na způsobu ošetření archu papíru CTMP.



Obr. č. 3 - Graf závislosti tržného zatížení na způsobu ošetření vzorků CTMP.



Obr. č. 4 - Graf závislosti tažnosti na způsobu ošetření vzorků CTMP.



Obr. č. 5 - Graf závislosti tržného zatížení na způsobu ošetření vzorků CTMP.

Sulfitová buničina

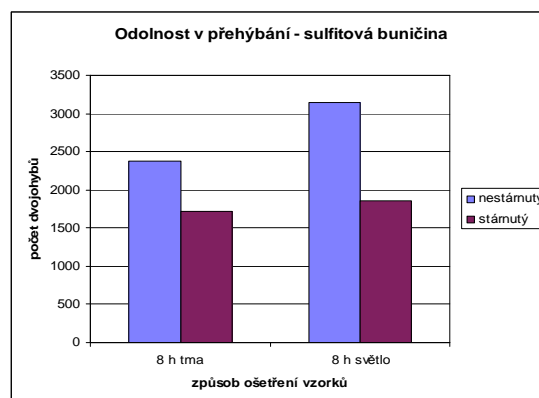
Počet dvojohybů vzorků bělených světlem v roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého je mnohem vyšší než u vzorků ponořených v totožném roztoku a zároveň uložených ve tmě. Oba typy vzorků po umělém stárnutí vykazují obdobnou hodnotu počtu dvojohybů.

Zvýšení počtu dvojohybů u vzorku běleného světlem je možné vysvětlit tak, že během bělení světlem v roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého došlo k vytvoření nových příčných vazeb mezi řetězci celulózy. Také mohlo dojít k vytvoření vazeb pomocí hořečnatých a vápenatých iontů s karboxylovými skupinami na řetězci celulózy. K tomuto závěru můžeme dojít i při vyhodnocování měření tažnosti vzorků sulfitové buničiny bělené světlem.

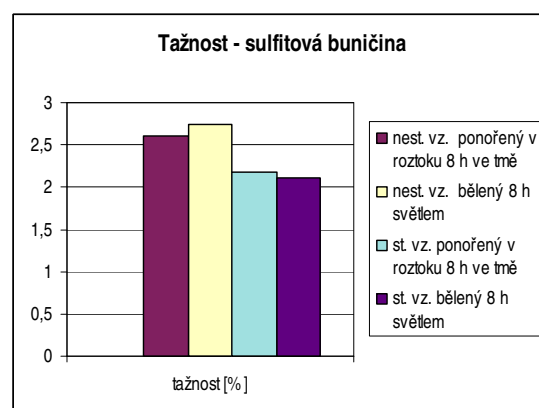
Hodnota tažnosti – δ vzorku běleného světlem byla vyšší než u vzorku ponořeného v roztoku a uloženého ve tmě. Umělým stárnutím hodnota tažnosti u těchto vzorků poklesla, ale i přesto hodnota tažnosti zůstala vyšší než hodnota tažnosti původního vzorku.

U vzorku běleného světlem byla hodnota **tržného zatížení** – F_{max} vyšší než u vzorku ponořeného v roztoku a uloženého ve tmě. Umělým stárnutím došlo k poklesu hodnoty tržného zatížení u obou typů vzorků. Pokles hodnoty tržného zatížení způsobený stárnutím je výraznější u vzorku běleného světlem. Avšak srovnáním hodnot tržného zatížení stárnutých vzorků se dostáváme na přibližně stejnou hodnotu tržného zatížení F_{max} .

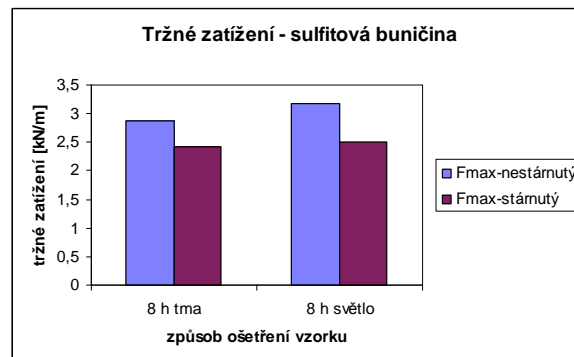
Tržná délka – l_t vzorku papíru běleného světlem byla vyšší než u vzorku ponořeného v roztoku a uloženého ve tmě. Umělým stárnutím hodnota tržné délky těchto vzorků poklesla, přičemž pokles u vzorků bělených světlem byl výraznější než u vzorků ponořených ve tmě.



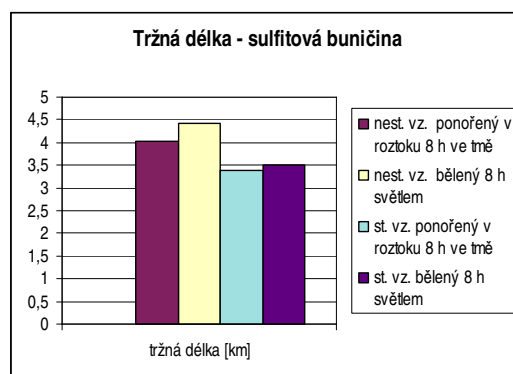
Obr. č. 6 – Graf závislosti počtu dvojohybů na způsobu ošetření vzorků sulf. buničiny.



Obr. č. 7 – Graf závislosti tažnosti na způsobu ošetření vzorků sulfitové buničiny.



Obr. č. 8 – Graf závislosti tržného zatížení na způsobu ošetření vzorků sulf. buničiny.



Obr. č. 9 – Graf závislosti tržného zatížení na způsobu ošetření vzorků sulf. buničiny.

5.2. Optické vlastnosti

Chemo-termomechanická buničina

Naměřené hodnoty L^* , a^* a b^* barevného prostoru a vypočtené hodnoty **totální barevné difference** ΔE^* jsou uvedeny v tabulce č. 2. Pomocí totální barevné difference není možné zachytit, zda se jedná o bělení nebo tmavnutí papíru. Je nutné se pak zaměřit i na ostatní hodnoty barevného prostoru CIE Lab.

Během působení světla na vzorky papíru v roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého došlo ke ztmavnutí papíru. Hodnoty totální barevné difference pro danou hodinu bělení znamenají míru ztmavnutí oproti vzorku připravenému podle metodiky v kapitole 3. Hodnoty barevného prostoru CIE Lab tohoto vzorku jsou uvedeny v tab. č. 5 v kap. 5.4. Z důvodu tmavnutí papíru během bělení nebylo pro chemo-termomechanickou buničinu stanovováno číslo barevné reverze PC.

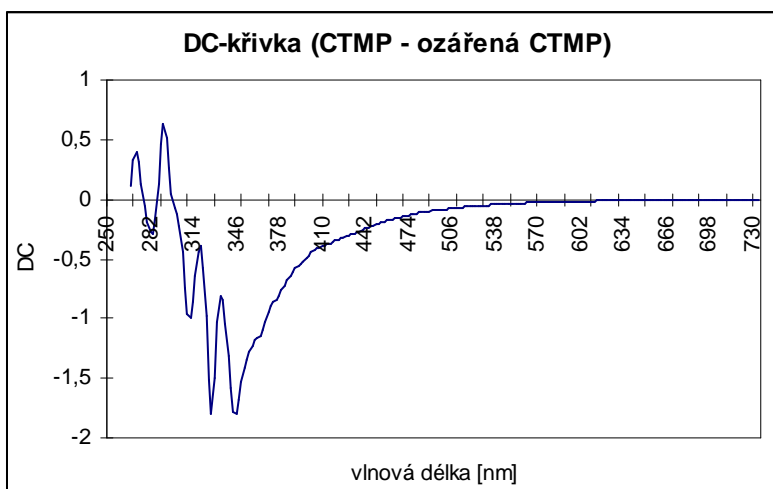
Tabulka č. 2 – Změny totální barevné difference chemo-termomechanické buničiny během bělení.

	Ozářená CTMP			Bělená 1 hodinu			Bělená 2 hodiny		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
Průměr	89,51	-0,74	19,41	86,71	-1,26	21,41	85,41	-0,99	23,27
Delta	----			-2,8	-0,52	2	-4,1	-0,25	3,86
ΔE^*	----			3,48			5,64		
	Bělená 3 hodiny			Bělená 5 hodin			Bělená 8 hodin		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
Průměr	86	-1,08	21,42	85,45	-0,96	21,88	85,47	-0,88	20,75
Delta	-3,6	-0,34	2,01	-4,06	-0,22	2,47	-4,04	-0,14	1,34
ΔE^*	4,14			4,76			4,26		

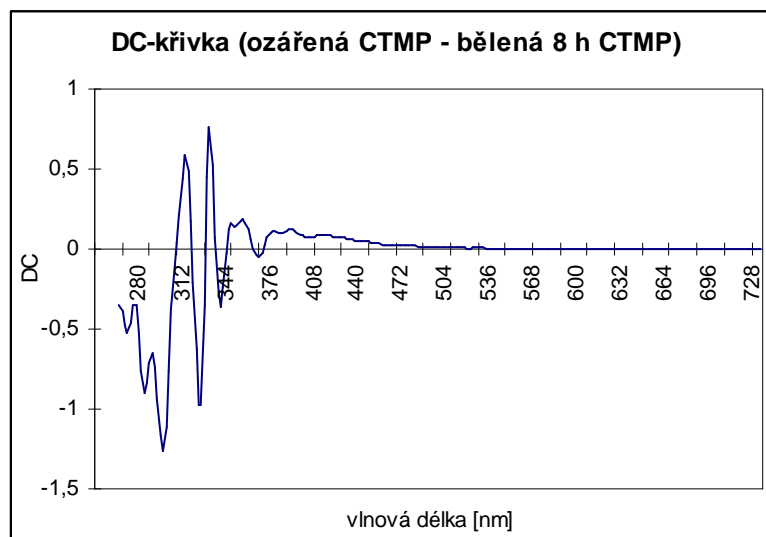
Na obrázcích č. 10 a 11 jsou zobrazeny **dekolorační křivky** buničiny po ozáření a umělém stárnutí a po bělení 8 hodin světlem.

Z grafu na obrázku č. 10 je patrné, že ozářením a umělým stárnutím vzniká řada chromoforů, které se podílí na žloutnutí papíru. Ozářením se ve spektru chemo-termomechanické buničiny objevily chromofory v oblasti přibližně 312 nm, 328 nm a 345 nm. V oblasti absorpčního pásu 312 nm pravděpodobně absorbují záření 6karbonylové skupiny v poloze α fenylypropanové jednotky ligninu. V oblasti absorpčního pásu 328 a 346 nm absorbují záření pravděpodobně nenasycené struktury například karbonylové skupiny nebo dvojně vazby, chinonové, hemichinonové a chinonmethidové struktury. Až do viditelné oblasti zasahuje pás (nevýrazné píky 366 a 378 nm), který se výrazně podílí na žlutém vzhledu ozářené chemo - termomechanické buničiny.

Po 8 hodinách bělení se ve spektru objevily nové sekundární chromofory v oblastech 272, 292, 300, 320 a 336 nm. Absorpční pás 354 nm pravděpodobně odpovídá absorpci konyferylaldehydu. V oblasti absorpčního pásu 366 nm a kolem 400 nm se projevila absorpce flavonoidů, které jsou zodpovědné za tmavnutí papíru ve viditelné oblasti záření.



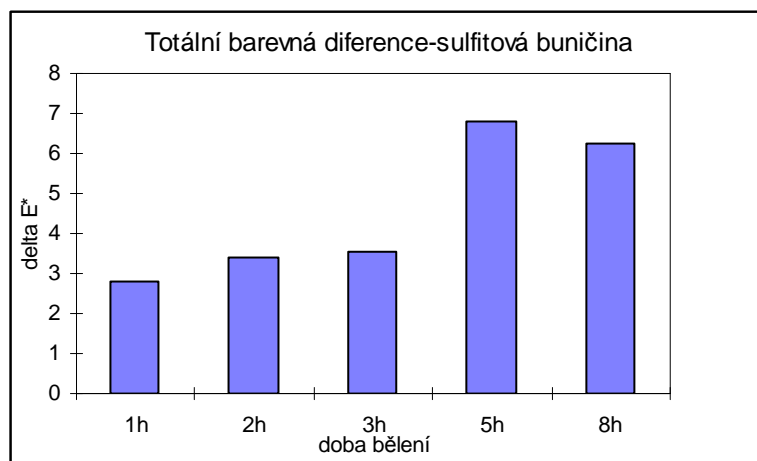
Obr. č. 10 – Dekolorační křivka, která vznikla odečtením K/S – křivky chemo-termomechanické buničiny od K/S – křivky ozářené chemo-termomechanické.



Obr. č. 11 – Dekolorační křivka, která vznikla odečtením K/S – křivky ozářené chemo-termomechanické buničiny od K/S – křivky chemo-termomechanické buničiny bělené 8 hodin světlem.

Sulfitová buničina

Z grafu na obr. 12 je patrné, že největší změna nastala při bělení vzorku papíru 5 hodin. Při bělení 8 hodin pravděpodobně začaly vznikat ve vzorku papíru chromofory, které způsobily snížení totální barevné difference ΔE^* ve srovnání se vzorkem běleným 5 hodin. Souřadnice barevného prostoru L^* , a^* , b^* a vypočtené hodnoty ΔE^* jsou uvedeny v příloze v tabulce č. 16.

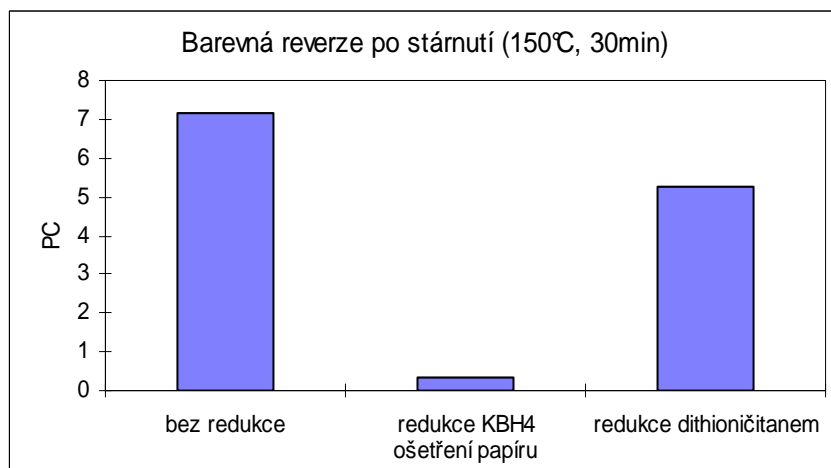


Obr. č. 12 – Graf závislosti totální barevné diference chlornanové oxycelulózy během bělení.

Číslo barevné reverze vzorků po umělém stárnutí bylo stanovováno pouze pro vzorky sulfitové buničiny (z důvodu uvedeného v kap. 5.2. – chemo–termomechanická buničina). Vzorky papíru chemo–termomechanické buničiny během bělení tmavnou. Z tohoto důvodu nebylo u těchto vzorků stanoveno číslo reverze bělosti PC.

Z garfu na obrázku č. 13 je patrné, že stárnutím dochází k návratu k původnímu zbarvení papíru.

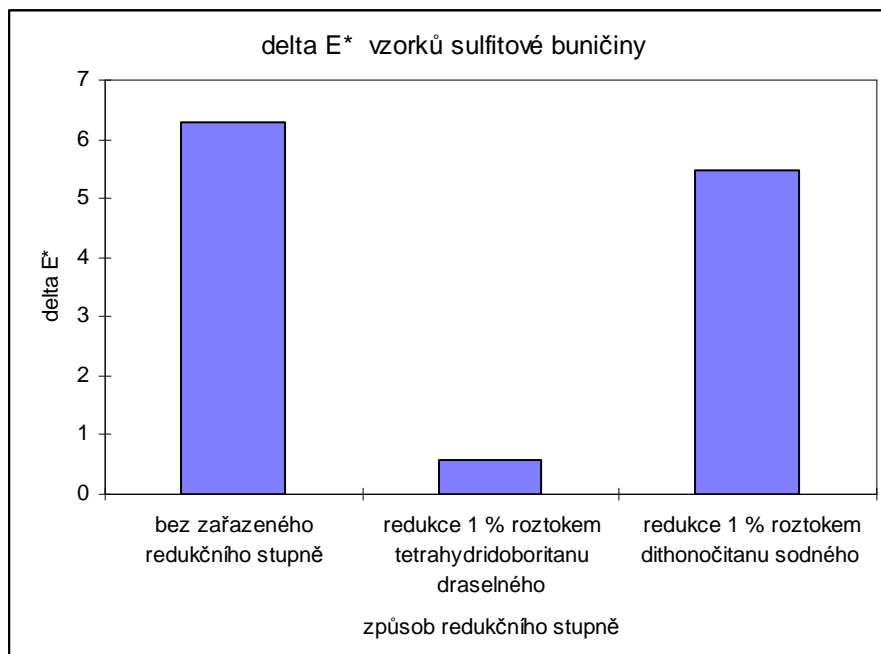
Vzorek bez zařazeného redukčního stupně vykazuje nejvyšší míru barevné reverze (nejvyšší PC). Srovnáním vzorků se zařazeným redukčním stupněm bylo zjištěno, že redukce 1 % roztokem dithioničitanu sodného nebyla účinná (vysoké PC). Míra barevné reverze se blíží vzorku bez zařazeného redukčního stupně. Naopak velmi účinná se jeví redukce 1 % roztokem tetrahydridoboritanu draselného.



Obr. č. 13 – Graf závislosti čísla barevné reverze PC na použitém redukčním stupni.

Tuto závislost můžeme vyjádřit také pomocí totální barevné diference ΔE^* (obr. č. 14). Hodnota totální barevné diference byla nejvyšší opět pro vzorek bez zařazeného redukčního stupně. Přibližně o dvě nižší hodnotu ΔE^* měl vzorek se zařazeným redukčním stupněm 1 % roztokem dithioničitanu sodného. Nejnižší hodnotu ΔE^* měl opět vzorek se zařazeným redukčním stupněm 1 % roztokem tetrahydridoboritanu draselného.

Vypočtené hodnoty čísla barevné reverze bělosti PC a totální barevné diference ΔE^* jsou uvedeny v příloze v tabulce č. 17.



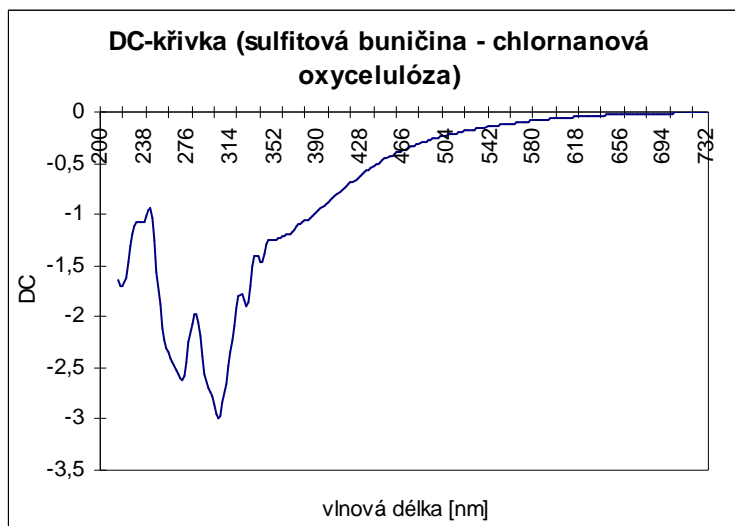
Obr. č. 14 – Graf závislosti totální barevné difference na použitém redukčním stupni.

Na obrázcích č. 15, 16 a 17 jsou zobrazeny **dekolorační křivky** buničiny po oxidaci chlornanem a stárnutí, po bělení 8 hodin světlem a po ponoření 8 hodin ve tmě.

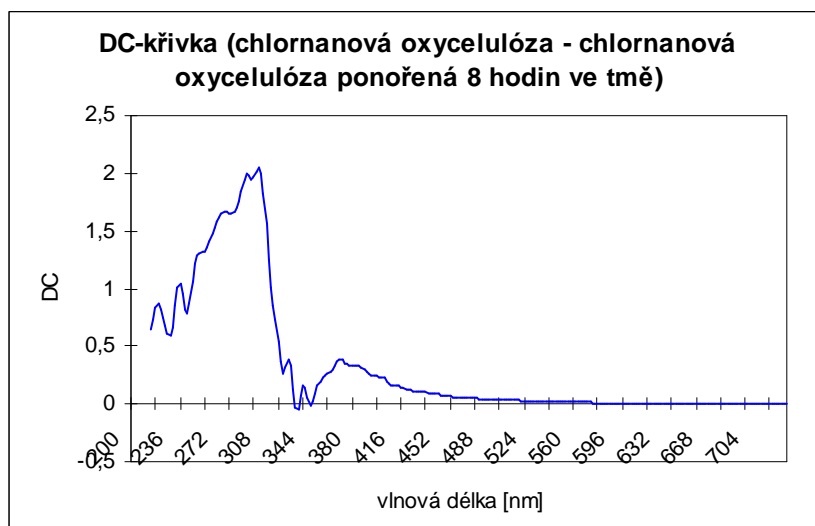
Oxidací roztokem chlornanu a následným umělým stárnutím se ve spektru objevily absorpční pásy 274 nm, který pravděpodobně odpovídá substituovanému benzenovému jádru například hydroxylovou nebo alkoxylovou skupinou. V oblasti spektra 306 nm se objevil pás odpovídající pravděpodobně karbonylové skupině v poloze α na fenylypropanové jednotce ligninu. V oblasti mezi 320 nm až 360 nm absorbují záření konjugované nenasycené struktury jako jsou například karbonylové skupiny, chinony, hemichinony a chinonmethidy. Dekolorační křivka vykázala v této oblasti dva výrazné píky 330 a 342 nm.

Ponořením chlornanové oxycelulózy do roztoku hydrogenuhličitanu hořčnatého a vápenatého na 8 hodin ve tmě došlo k vyloužení některých nízkomolekulárních chromoforů především v oblasti okolo 280 nm (pásky 278 a 298 nm) a mezi 310 až 320 nm (pás 306 nm). Přesto je však vidět srovnáním obrázků č. 26 a 27, že bělení světlem je účinnější než vyluhování ve tmě především v odstranění chromoforů absorbujících v oblasti 330 až 400 nm (jedná se především o konjugované dvojně vazby – absorpční pásy 330 nm a 342 nm). Také v oblasti absorpčního pásu 296 a 306 nm je míra odstranění chromoforů vyšší než u vzorku ponořeného na 8 hodin ve tmě.

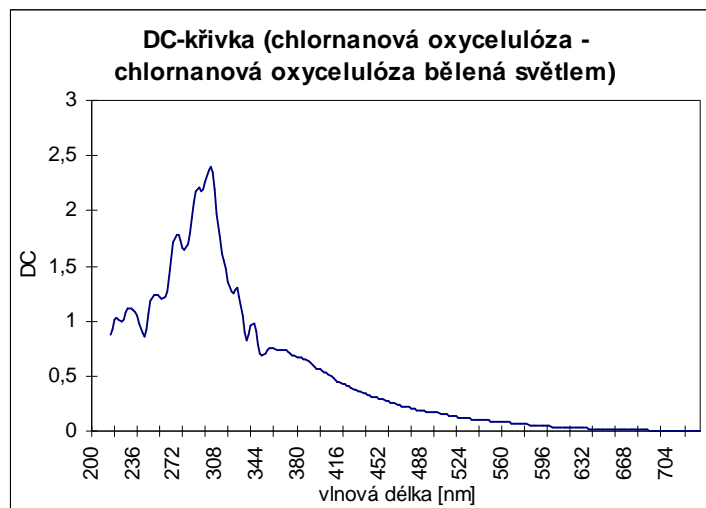
Je pravděpodobné, že během bělení světlem došlo k narušení struktury chromoforů nebo k přerušení některých vazeb v chromoforových strukturách a tím k jejich snadnějšímu vyplavení z papíru.



Obr. č. 15 – Dekolorační křivka, která vznikla odečtením K/S – křivky sulfitové buničiny od K/S – křivky chlornanové oxycelulózy.



Obr. č. 16 – Dekolorační křivka, která vznikla odečtením K/S – křivky chlornanové oxycelulózy od K/S – křivky chlornanové oxycelulózy ponořené 8 hodin ve tmě.



Obr. č. 17 – Dekolorační křivka, která vznikla odečtením K/S – křivky chlornanové oxycelulózy od K/S – křivky chlornanové oxycelulózy bělené 8 hodin světlem.

5.3. Chemické vlastnosti

Chemo-termomechanická buničina

Naměřené hodnoty pH studeného výluhu jsou uvedeny v tabulce č. 3.

Působením roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého výrazně vzrostla hodnota pH výluhu vzorků papíru ve srovnání s původním vzorkem (viz. tab. č. 5 v kap. 5.4.).

Umělým stárnutím došlo k poklesu hodnoty pH studeného výluhu, avšak pro vzorky bělené 8 hodin světlem i vzorky 8 hodin ponořené do roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého a současně uložené ve tmě tato hodnota zůstala v alkalické oblasti (viz. tab. č. 3).

Tabulka č. 3 – Hodnoty pH výluhu chemo–termomechanické buničiny.

CTMP buničina	Nestárnuté vzorky		Stárnuté vzorky	
	8 h tma	8 h světlo	8 h tma	8 h světlo
Hodnota pH	9,75	9,47	7,11	8,51

Sulfitová buničina

Naměřené hodnoty pH studeného výluhu jsou uvedeny v tabulce č. 4.

Působením roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého výrazně vzrostla hodnota pH studeného výluhu vzorků papíru ve srovnání s původním vzorkem (viz. tab. č. 6 v kap. 5.4.).

Umělým stárnutím došlo k poklesu hodnoty pH studeného výluhu, přičemž pro oba typy vzorků se tato hodnota pH blíží hodnotě původního papíru. Stárnutím pravděpodobně došlo k uvolnění většího množství kyselých látek, které reagovaly s alkalickou rezervou vytvořenou ponořením do roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého (viz. tab. č. 4).

Tabulka č. 4 – Hodnoty pH výluhu sulfitové buničiny

Sulfitová buničina	Nestárnuté vzorky		Stárnuté vzorky	
	8 h tma	8 h světlo	8 h tma	8 h světlo
Hodnota pH	9,89	9,89	6,18	5,61

Hodnota pH chemo–termomechanické buničiny zůstala po umělém stárnutí vyšší než hodnota pH sulfitové buničiny po umělém stárnutí. Pravděpodobně se během umělého stárnutí v sulfitové buničině uvolňuje více kyselých látek než v chemo–termomechanické buničině.

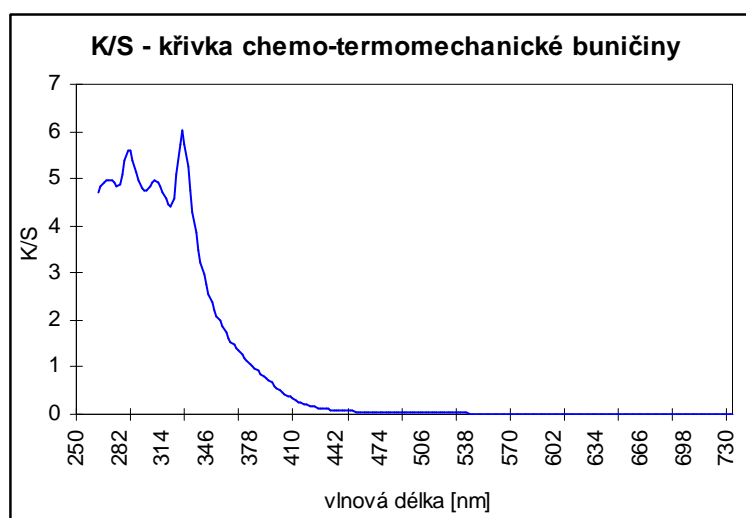
5.4. Charakteristické vlastnosti výchozích vzorků papíru

Vlastnosti vzorků papíru chemo–termomechanické buničiny a sulfitové buničiny jsou shrnuty v tabulkách č. 5 a 6 a na obrázcích č. 18 a 19.

Chemo–termomechanická buničina

Tabulka č. 5 – Vlastnosti chemo–termomechanické buničiny.

CTMP	Počet dvojohybů	F_{\max} [kN.m ⁻¹]	δ [%]	l_t [km]	Souřadnice barevného prostoru CIE Lab			pH
					L*	a*	b*	
Průměrná hodnota	330	2,454	1,10	3,249	93,58	-1,57	10,37	5,16
SMODCH	124	0,238	0,151	0,315	R_∞ [%] při 457 nm			----
Interval spolehlivosti	65	0,147	0,094	0,195	74,06			----

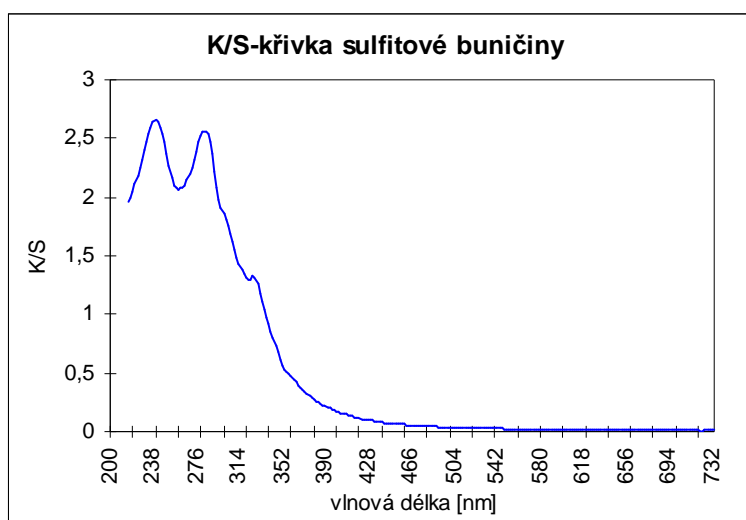


Obr. č. 18 – K/S – křivka chemo–termomechanické buničiny.

Sulfitová buničina

Tabulka č. 6 – Vlastnosti sulfitové buničiny.

Sulfitová buničina	Počet dvojohybů	F_{\max} [kN.m ⁻¹]	δ [%]	l_t [km]	Souřadnice barevného prostoru CIE Lab			pH
					L*	a*	b*	
Průměrná hodnota	2542	3,617	1,60	5,051	93,91	-0,40	5,92	5,21
SMODCH	524	0,183	0,251	0,256	R_∞ [%] při 457 nm			----
Interval spolehlivosti	284	0,114	0,155	0,159	78,39			----



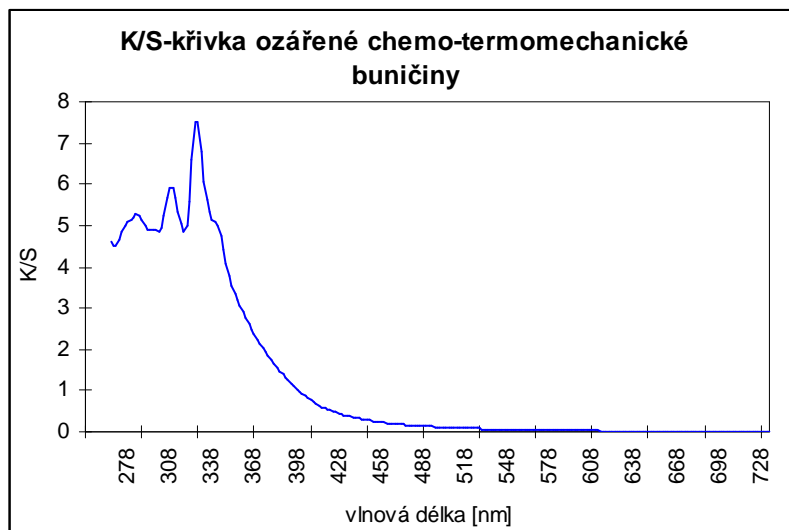
Obr. č. 19 – K/S – křivka sulfitové buničiny.

Optické vlastnosti vzorků papíru chlornanové oxycelulózy a ozářené chemo-termomechanické buničiny

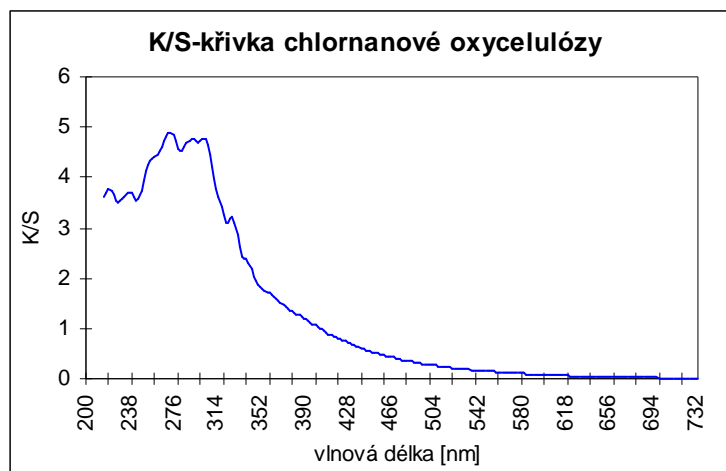
Sledované vlastnosti jsou uvedeny v tabulce č. 7 a na obrázcích č. 20 a 21.

Tabulka č. 7 – Vlastnosti ozářené chemo-termomechanické buničiny a chlornanové oxycelulózy.

	L*	a*	b*	R _∞ [%] při 457 nm
Ozářená CTMP	89,51	-0,74	19,41	58,81
Chlornanová oxycelulóza	89,07	0,65	16,91	58,56



Obr. č. 10 – K/S – křivka ozářené chemo–termomechanické buničiny.



Obr. č. 11 – K/S – křivka chlornanové oxycelulózy.

6. Shrnutí

Tato práce se zabývala zjišťováním vlivu metody bělení papíru denním světlem v alkalickém roztoku na mechanické, optické a chemické vlastnosti.

Bylo zjištěno, že metoda bělení papíru denním světlem v alkalickém roztoku má negativní vliv na mechanické vlastnosti, který se projevil převážně u chemo–termomechanické buničiny.

U chemo–termomechanické buničiny došlo ke snížení počtu dvojohybů po namočení do roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého. U sulfitové buničiny došlo ke značnému vzrůstu počtu dvojohybů po bělení světlem v roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého. To by mohlo být způsobeno tím, že hořečnaté a vápenaté ionty se zapojují přes karboxylové skupiny do vazeb mezi jednotlivými řetězci celulózy a vytváří tak příčné vazby zvyšující pevnost papíru. Umělým stárnutím došlo u obou typů buničin k poklesu počtu dvojohybů. Rozdíly v počtu dvojohybů mezi buničinami by bylo možné vysvětlit tím, že v sulfitové buničině je mnohem více vodíkových můstků než v chemo–termomechanické buničině. Namocněním do roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého a

vápenatého se vodíkové můstky přeruší, ale po vyschnutí papíru se tyto vazby již neobnoví v původním rozsahu. Tento rozdíl je pak znatelnější u chemo-termomechanické buničiny, kde vodíkových můstků bylo v původním papíru méně. Dalším důvodem může být i přítomnost vápenatých a hořečnatých iontů zapojených přes karboxylové skupiny do struktury papíru. Takto „sesíťovaný“ papír je křehčí, snadněji se láme.

Po kontaktu obou vzorků papírů s roztokem hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého nepatrně poklesla také hodnota tržného zatížení, která se dále snížila umělým stárnutím papírů. Hodnota tržného zatížení byla vyšší u vzorků bělených světlem v alkalickém roztoku než u vzorků ponořených v alkalickém roztoku za současného uložení ve tmě.

Tažnost obou vzorků papíru vzrostla ve srovnání s tažností původního vzorku. Vzrůst této hodnoty pravděpodobně souvisí s vytvořením příčných vazeb a tím zvýšení pevnosti papíru. Umělým stárnutím tažnost vzorků poklesla, ale i přesto zůstala vyšší než tažnost původních vzorků. Jedním z možných typů příčných vazeb mohou být vazby karboxylových skupin s vápenatými a hořečnatými ionty. Tyto vazby však mají na svědomí i vyšší lámavost papíru.

Tržná délka u obou vzorků papírů poklesla po kontaktu s roztokem hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého, přičemž větší pokles, oproti původním vzorkům, byl znatelnější u vzorků ponořených v roztoku za současného uložení ve tmě. Kontaktem vzorků papíru s alkalickým roztokem došlo k celkovému zhoršení mechanických vlastností. Je to pravděpodobně také způsobeno tím, že listy papíru byly sušeny volně na vzduchu bez jakéhokoli zatížení.

Bylo zjištěno, že metoda bělení papíru denním světlem v alkalickém roztoku účinkuje pouze na sulfitovou buničinu. Porovnání K/S – křivek a hodnot barevného prostoru CIE Lab lze říci, že nejvhodnější bělicí doba pro vzorky papíru byla 5 hodin. Bělení 8 hodin již v papíru vznikaly nové chromofory. Chemo-termomechanická buničina při bělení tmavla. Barevná reverze vzorků proto byla zjišťována pouze u sulfitové buničiny. Vzorek papíru bez zařazeného redukčního stupně vykázal vysoký stupeň barevné reverze, který byl srovnatelný s barevnou reverzí vzorku se zařazeným redukčním stupněm 1 % roztokem dithioničitanu sodného (vysoká hodnota PC). Jako vhodnější redukční stupeň se ukázala redukce 1 % roztokem tetrahydridiboritanu draselného, který vykázal minimální barevnou reverzi (nízká hodnota PC).

Hodnota pH chemo-termomechanické buničiny zůstala po umělém stárnutí vyšší než hodnota pH sulfitové buničiny po umělém stárnutí. Pravděpodobně se během umělého stárnutí v sulfitové buničině uvolnilo více kyselých látek než v chemo-termomechanické buničině.

Další výzkum v této oblasti by mohl být zaměřen na srovnání uměle a přirozeně stárnutých vzorků papíru. Zajímavých výsledků by mohlo být také dosaženo srovnáním nestárnutých a přirozeně stárnutých vzorků papíru. Avšak příprava přirozeně stárnutých vzorků papíru je časově náročná.

Metoda bělení papíru denním světlem v alkalickém roztoku je velmi šetrná metoda bělení pokud vezmeme v úvahu fakt, že roztok hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého použitý pro bělení se běžně používá na odkyselování dokumentů. Kromě toho reálný papírový objekt obsahuje ještě plnidla, klíždla, barviva, fixační prostředky apod., které papíru dodávají vyšší pevnost. Během bělení sice dochází k poklesu mechanických vlastností a k vyloužení určitého množství klíždla, to však lze omezit dodatečným doklizením papíru.

Metodu bělení papíru účinkem denního světla v alkalickém prostředí lze doporučit do restaurátorské praxe ovšem pouze pro papíry s nízkým nebo žádným obsahem ligninu a pro papíry s relativně dobrými mechanickými vlastnostmi.

7. Seznam použité literatury

1. Zelinger J., Heidingsfeld V., Kotlík P., Šimůnková E.: Chemie v práci restaurátora a konzervátora. 2. vyd. Československá akademie věd 1987, s.166.
2. Ďurovič M., Zelinger J.: Chemické pochody při bělení papíru archivních a knihovních sbírek. *Chemické listy* 85, 1991, s. 480 - 499.
3. Schaeffer T. T., Blyth-Hill V., Druzik J. R.: Aqueous Light Bleaching of Modern Rag Paper: An Effective Tool for Stain Removal. *The Paper Restorator* 21, 1997, s. 1-14.
4. Ďurovič M. a kol.: Restaurování a konzervování archiválií a knih. 1 .vyd. Paseka 2002, s. 17.
5. Lee S. B., Bogaard J., Feller R. L.: Concerning the Exposure of Paper to Lignin: Discoloration of Handsheets of known initial Lignin and hot-alkali-soluble content. In.: ICOM Committee for Conservation 6th Tridennial Meeting. Ottawa. 1981, s. 81/14/1-4.
6. Lee S. B., Bogaard J., Feller R. L.: Darkening of Paper Following Exposure to Visible and Near - ultraviolet Radiation. *Journal of American Institute for Conservation* 28, No. 1, 1989, s. 1 - 18.
7. Kolektiv autorů: Vliv světla a UV záření na archivní dokumenty. Závěreční zpráva grantového úkolu SÚA. Praha. 2001, s. A/150.
8. Schaeffer T. T., Baker M. T., Blyth-Hill V., Van der Reyden D.: Effects of Aqueous Light Bleaching on the subsequent Aging of Paper. *Journal of American Institute for Conservation* 31, No. 3, 1992, s. 289-311.
9. Ďurovič M.: Chemické pochody při bělení papíru archivních a knihovních sbírek. [DIS] Praha 1995. s. 4.
10. ISO 5630/3. Paper and board – Accelerated ageing – Part 3: Moist heat treatment at 80 °C and 65 % relative humidity.1986.

Zdroje použité pro vypracování diplomové práce

- Filip J. J.: Dějiny papíru. Praha, Dílo 1946, s. 5.
- Mleziva J., Kálal J.: Základy makromolekulární chemie. 1. vyd. SNTL/ALFA 1986, s. 269.
- Mikulčák J a kol.: Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro střední školy. 2. vyd. SPN Praha 1990, s. 169.
- Krčma L.: Degradace textilních vláken a ochrana proti ní. 1. vyd. SNTL Praha 1976, s. 21.

- Červinka O., Dědčák V., Ferles M.: Organická chemie. 2. vyd. SNTL/ALFA 1980, s. 148.
- Whitmore P. M.: Contribution to Conservation Science. 1. vyd. Pittsburgh 2002, s. 541.
- Schaeffer T. T., Barker M. T., van der Reyden D.: Effect of Aging on an Aqueously Light Bleached, Mixed Pulp Paper. The Book and Paper Group Annual 10, 1991, s. 10–17.
- Souček M.: Zkoušení papíru. SNTL 1977, s.72.
- ČSN 50 0409. Určenie dekoloračných čísel vlákni a papiera pomocou pomerového faktora svetelnej absorpsie a rozptylu K/S. 1978.
- Vik M: Základy měření barevnosti 1. díl. 1. vyd. Technická univerzita v Liberci 1995, s. 55.
- Matušík J.: Studium vlastností některých přírodních polymerních sloučenin. [DIPLOM] Praha 1999. VŠCHT Praha – FCHT. s. 34.
- ISO 6588. Paper, board and pulps – Determination of pH of aqueous extracts. 1981.

7. Příloha

Tabulka č. 8 – Naměřené hodnoty dvojohybů chemo – termomechanické buničiny.

Chemo-termomechanická buničina	Nestárnuté vzorky		Stárnuté vzorky	
	8 h tma	8 h světlo	8 h tma	8 h světlo
Průměr	33	36	24	27
SMODCH	13	15	6	5
Interval spolehlivosti	7	8	3	3

Tabulka č. 9 – Naměřené hodnoty dvojohybů sulfitové buničiny.

Sulfitová buničina	Nestárnuté vzorky		Stárnuté vzorky	
	8 h tma	8 h světlo	8 h tma	8 h světlo
Průměr	2375	3145	1718	1860
SMODCH	509	611	487	504
Interval spolehlivosti	267	320	255	264

Tabulka č. 10 – Tržné zatížení [kN/m] chemo – termomechanické buničiny.

CTMP	Nestárnuté vzorky		Stárnuté vzorky	
	8 h tma	8 h světlo	8 h tma	8 h světlo
Tržné zatížení [kN/m]	1,095	1,237	1,057	1,135
SMODCH	0,093	0,135	0,083	0,137
Interval spolehlivosti	0,058	0,084	0,051	0,085

Tabulka č. 11 – Tržné zatížení [kN/m] sulfitové buničiny.

Sulfitová buničina	Nestárnuté vzorky		Stárnuté vzorky	
	8 h tma	8 h světlo	8 h tma	8 h světlo
Tržné zatížení [kN/m]	2,88	3,171	2,422	2,515
SMODCH	0,313	0,135	0,170	0,283
Interval spolehlivosti	0,194	0,084	0,105	0,175

Tabulka č. 12 – Tažnost vzorků [%] chemo – termomechanické buničiny.

CTMP	Nestárnuté vzorky		Stárnuté vzorky	
	8 h tma	8 h světlo	8 h tma	8 h světlo
Tažnost [%]	1,253	1,2	1,16	1,19
SMODCH	0,183	0,177	0,138	0,155
Interval spolehlivosti	0,114	0,110	0,085	0,096

Tabulka č. 13 – Tažnost vzorků [%] sulfitové buničiny.

Sulfitová buničina	Nestárnuté vzorky		Stárnuté vzorky	
	8 h tma	8 h světlo	8 h tma	8 h světlo
Tažnost [%]	2,61	2,74	2,18	2,1
SMODCH	0,286	0,104	0,201	0,350
Interval spolehlivosti	0,177	0,064	0,125	0,217

Tabulka č. 14 – Tržná délka [km] chemo – termomechanické buničiny.

CTMP	Nestárnuté vzorky		Stárnuté vzorky	
	8 h tma	8 h světlo	8 h tma	8 h světlo
Tržná délka [km]	1,45	1,637	1,399	1,502
SMODCH	0,131	0,178	0,109	0,181
Interval spolehlivosti	0,081	0,111	0,068	0,112

Tabulka č. 15 – Tržná délka [km] sulfitové buničiny.

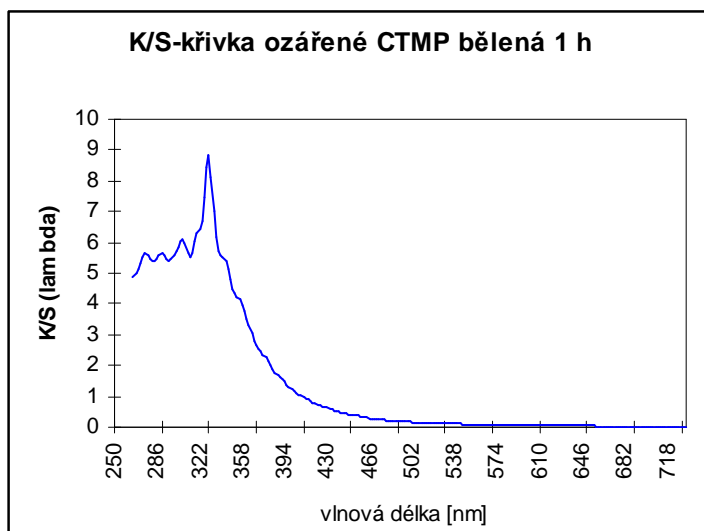
Sulfitová buničina	Nestárnuté vzorky		Stárnuté vzorky	
	8 h tma	8 h světlo	8 h tma	8 h světlo
Tržná délka [km]	4,021	4,427	3,382	3,512
SMODCH	0,437	0,189	0,237	0,395
Interval spolehlivosti	0,271	0,117	0,147	0,245

Tabulka č. 16 – Změny ΔE^* chlornanové oxycelulózy během bělení.

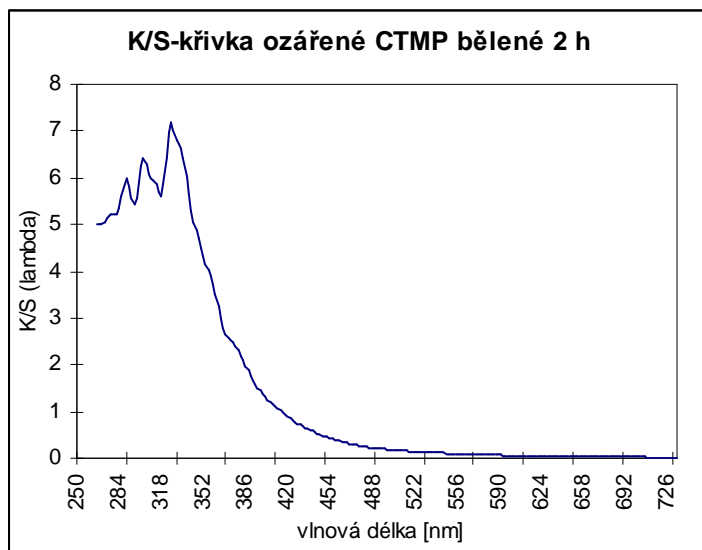
	Chlornanová oxycelulóza			bělená 1 hodinu			Bělná 2 hodiny		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Průměr	89,07	0,65	16,91	89,75	0,52	14,21	90,27	0,34	13,74
Delta	----			0,68	-0,13	-2,7	1,2	-0,31	-3,17
ΔE^*	----			2,79			3,40		
	Bělená 3 hodiny			bělená 5 hodin			Bělená 8 hodin		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Průměr	90,51	0,29	13,68	92,31	-0,15	11,00	92,29	-0,08	11,59
Delta	1,44	-0,36	-3,23	3,24	-0,8	-5,91	3,22	-0,73	-5,32
ΔE^*	3,55			6,79			6,26		

Tabulka č. 17 – Číslo barevné reverze PC a ΔE^* pro vzorky se zařazeným redukčním stupněm a bez něj.

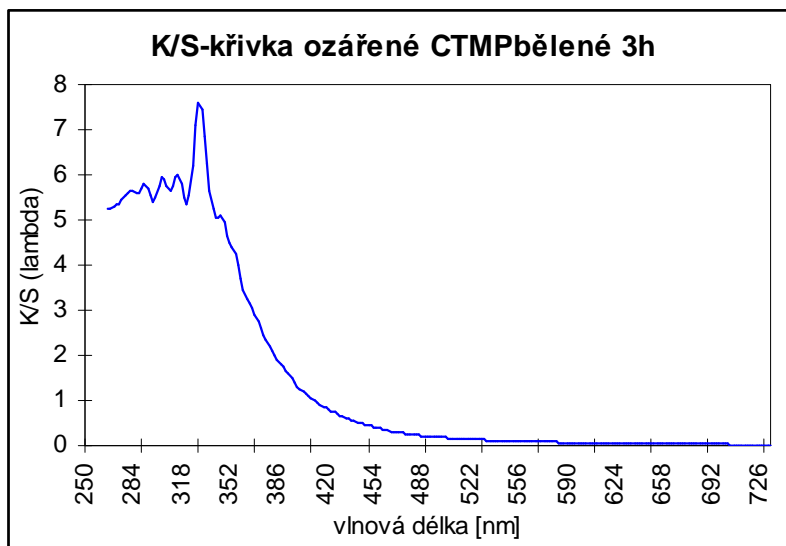
	Vzorek bělený 8 hodin světlem			Vzorek bez redukčního stupně			Redukce 1 % roztokem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$			Redukce 1 % roztokem KBH_4		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Průměr	93,06	-0,46	10,26	90,01	-0,24	17,01	90,39	-0,11	15,02	92,35	-0,37	10,5
Delta	----			-2,85	0,25	6,34	-2,47	0,38	4,35	-0,51	0,12	-0,21
ΔE^*	----			7,41			5,47			0,74		
R_∞ [%]	71,44			60,55			62,86			70,74		
K/S	0,0571			0,1285			0,1097			0,0605		
PC	----			7,143			5,263			0,343		



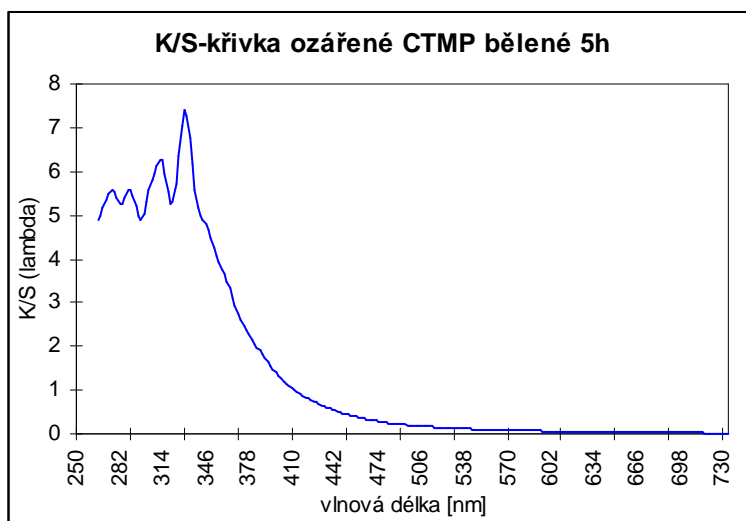
Obr. č. 22 – K/S – křivka ozářené chemo-termomechanické buničina bělené 1 h.



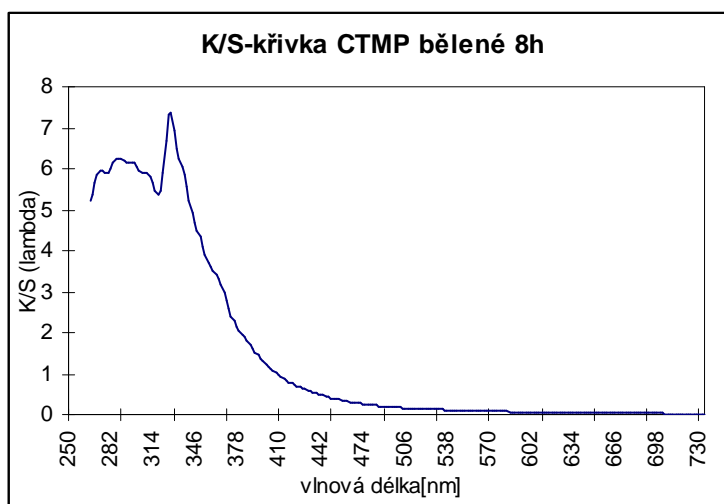
Obr. č. 23 – K/S – křivka ozářené chemo–termomechanické buničina bělené 2 h.



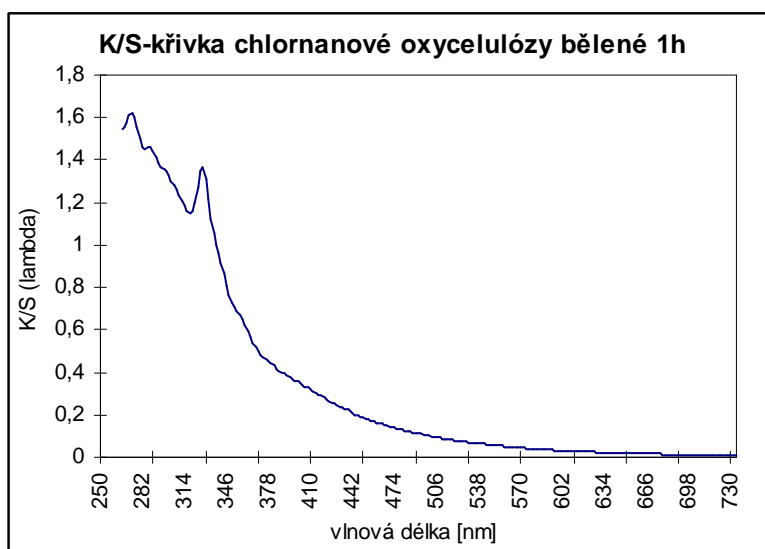
Obr. č. 24 – K/S – křivka ozářené chemo–termomechanické buničina bělené 3 h.



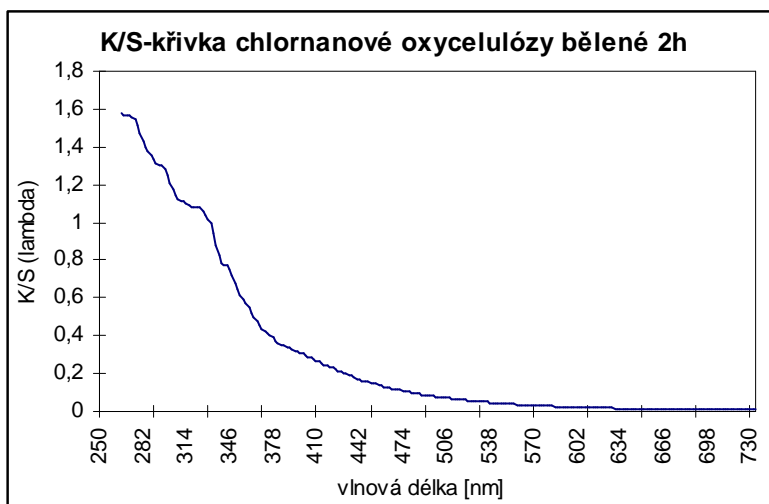
Obr. č. 25 – K/S – křivka ozáření chemo-termomechanické buničina bělené 5 h.



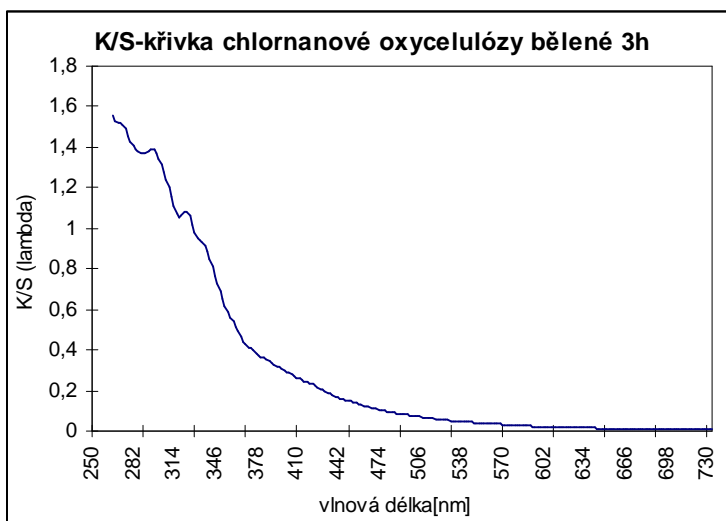
Obr. č. 26 – K/S – křivka ozáření chemo-termomechanické buničina bělené 8 h.



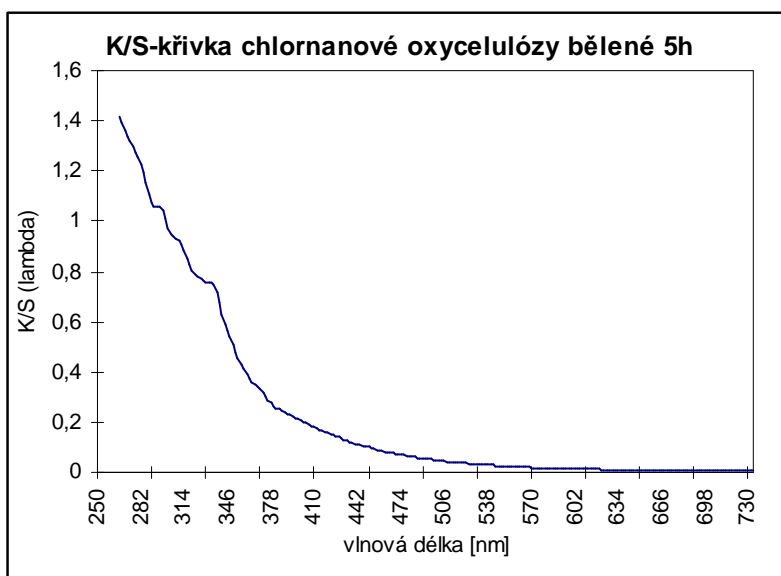
Obr. č. 27 – K/S – křivka chlornanové oxycelulózy bělené 1 h.



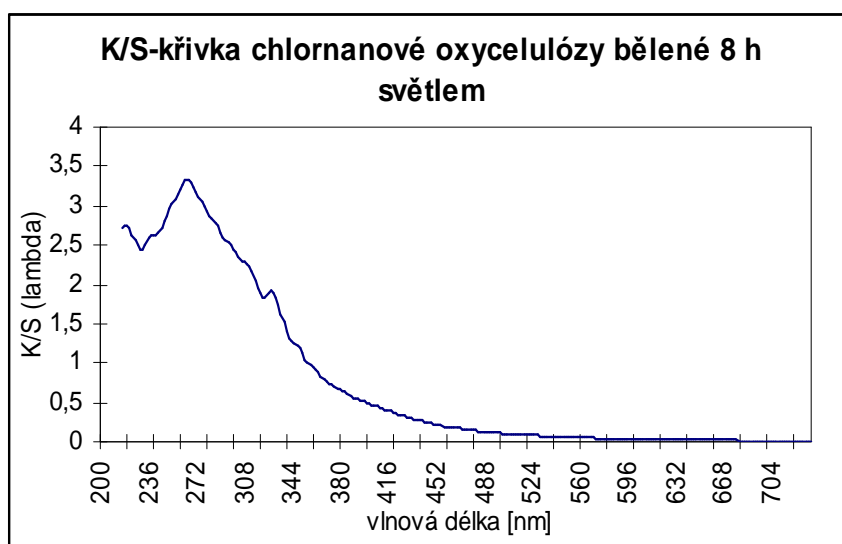
Obr. č. 28 – K/S – křivka chlornanové oxycelulózy bělené 2 h.



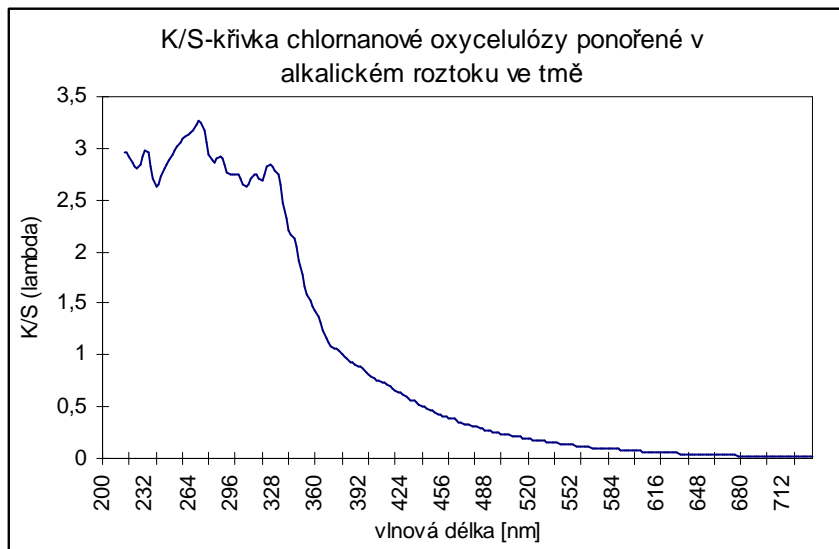
Obr. č. 29 – K/S – křivka chlornanové oxycelulózy bělené 3 h.



Obr. č. 30 – K/S – křivka chlornanové oxycelulózy bělené 5 h.



Obr. č. 31 – K/S – křivka chlornanové oxycelulózy bělené 8 h.



Obr. č. 32 – K/S – křivka chlomanové oxycelulózy ponořené v roztoku a současně uloženého ve tmě.