

Eesti Kunstiakadeemia
Restaureerimisteaduskond Muinsuskaitse ja restareerimise eriala
Õppeaine: **Konserveerimiskeemia**
Õppejõud: Heige Peets
Ennistuskoda Kanut, tel 6 44 25 63, 52 97142
heige.peets@evm.ee

Materjalide vananemine : hüdrolüüs ja oksüdatsioon

Loeng: **21.02.2006**

Teema : **Tsellulooskiudude vananemine.**

Teema käsitlemisel on kasutatud projekt THULE materjale, mis sobivad ka täiendavaks lugemiseks : *Eesti raamatu seisund*, artiklite kogumik, Eesti Rahvusraamatukogu, 2000

Tselluloos on looduslik materjal, mille molekulaarstruktuur ei ole korrapärane. Tselluloosi fibrillides vahelduvad korrapärased kristallilised piirkonnad, kus tselluloosi molekulid asetsevad paralleelselt ning on tugevasti vesiniksidemetega omavahel seotud korrapäratute amorfsete piirkondadega. Kristallilised piirkonnad on haprad ja raskesti painduvad, amorfsete piirkonnad jällegi annavad tselluloosi fibrillile painduvuse. Vesi, orgaanilised lahustid ja mitmesugused keemilised ühendid tungivad harva tselluloosi kristallilistesse piirkondadesse. Mida suurem on kristalliliste piirkondade osatähtsus tselluloosis, seda vastupidavam on ta keemilistele ja bioloogilistele lagunemistele. Tselluloosi mehhaanilised omadused sõltuvad peamiselt polümeerisatsiooniastmest ja kristallilisusest st. tselluloosiahela pikkusest ning ahelavaheliste keemiliste sidemete arvust ja tugevusest.

Paberi vananemine

Märksõnad (vt . K. Konsa Arhivaalide säilitamine, Tartu 1998):

Paberiks nimetatakse õhukest lehtmaterjali, mis koosneb peamiselt jahvatatud taimsest kiudainest, mille üksteisega korrapäratult põimunud kiude seovad kohesioonijõud.

Paber on mitmekomponendiline materjal. Paberi koostis on tema tootmise ajaloo jooksul oluliselt muutunud ning need muutused mõjutavad märkimisväärselt paberi vananemist.

Paberi koostis:

- Kiudained: lina, puuvill, kanep, dzuut, õled, okaspuude puit, lehtpuude puit, orgaanilised sünteetilised kiud, mineraalsed kiud
- Täiteained: kaoliin, kriit, savi, talk, kips, titaanoksiid
- Liimistusained: tärklis, zelatiin, taimsed liimid, kaseiin, kampil, sünteetilised polümeerid, parafiin
- Värvained: mineraalsed värvained, orgaanilised värvained
- Katteained: pigmendid, sideained, sünteetilised polümeerid, metallifoolium
- Lisaained: vesi, metallioonid, ... jt. ühendid

Paberi valmistamiseks kasutatakse peamiselt *taimse päritoluga kiudusid*, sest nende põhiliseks omaduseks on võime vastavates tingimustes seostuda üksteisega keemiliste sidemetega (vesiniksidemed, Van der Waalsi jõud) ning moodustada seostunud materjal ilma liimaine lisamiseta.

Taimsed kiudained sisaldavad: tselluloosi, teisi polüsahhariide (hemitselluloosid, pektiin), ligniini, valkaineid, vahasid, orgaanilisi happeid, värvaineid ja mineraalaineid. Kiudude koostis ning ehitus sõltuvad suurel määral taimeliigist.

Kuna **tselluloos** on paberi peamiseks struktuurseks komponendiks, määravad just tema lagunemisprotsessid suures osas pabermaterjalide säilivuse.

Paberi vananemine tähendabki eelkõige mitmesuguseid keemilis-füüsikalisi muutusi tselluloosis. Analoogsed muutused toimuvad ka puitesemetes ja taimsetest kiududest (lina, puuvill, kanep jms) tekstiilmaterjalides – rõivad, kangad, vaibad, tikandid, maalitud tekstiilid ja maalilõuendid ning arheoloogilised tekstiilid.

Keemiline vananemine

1. Tselluloosi **HÜDROLÜÜS**, mida soodustavad eelkõige kõrge RH %, happed (*happeline hüdrolyüs*), elusorganismide- bakterite ja mikrosete poolt eraldatavad ensüümid ja vananemisel tekkivad laguproduktid.

Tselluloosi hüdrolyüs algab reeglina *amorfsetest* piirkondadest ning kandub hiljem kristallilistesse regioonidesse. Hüdrolyüsi tulemusena muutub paberi reaktsioon (pH), väheneb tselluloosi polümerisatsiooniaste, millega kaasneb tema mehhaanilise vastupidavuse langus.

Paberi happelisus avaldab olulist mõju paberi säilivusele. Kvaliteetsetel pikaealistel paberitel on pH > 6,5. Happelisust vahemikus 6,0...7,0 peetakse üldjuhul paberi normaalseks happelisuseks. Paberi reaktsioon 5,0...6,0 näitab, et tegemist on keskmiselt happelise paberiga ning pH < 5,0, et paber on happeline. Happeline paber vananeb tunduvalt kiiremini, ta on mehhaaniliselt vähe vastupidav ning tundlik erinevate kahjulikult toimivate keskkonnategurite mõju suhtes.

2. OKSÜDATSIOON

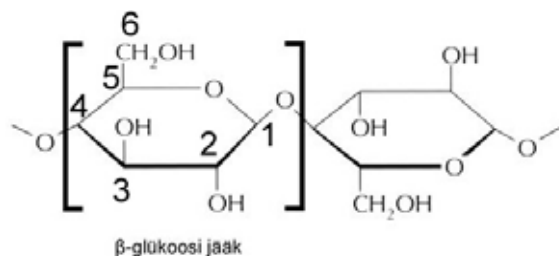
Õhuhapnik (O₂) oksüdeerib paberi ja teksti orgaanilisi komponente aeglaselt, kiiresti mõjuvad O₃ (osoon), H₂O₂ (peroksiidid) ja Cl-ühendid. Tselluloosi oksüdeerumist kiirendavad valgus (*foto-keemiline lagunemine*), õhuniiskus ning metallioonid.

Paberi vananemise üks silmaga tajutav ilming on paberi *värvuse muutus* (nn "rebaseplekid").

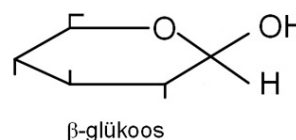
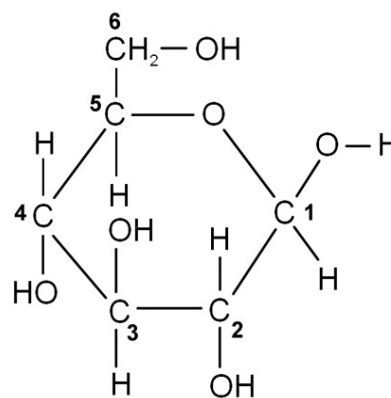
Muutused paberis sõltuvad erinevatest faktoritest: paberi toormaterjalist, valmistamise tehnoloogiast, säilitustingimustest ning ka konservaatori poolt kasutatavatest materjalidest. Osa paberis sisalduvatest värvilistest komponentidest e *kromofooridest* * kiirendavad tselluloosi fotokeemilist oksüdatsiooni ja hüdrolyüsi.

Tselluloosi kromofoorid

**Kromofoor* on värvust kandev resonantsahel, kus vahelduvad regulaarselt üksik- ja kaksiksidemed.



tselluloosi molekul



β-glükoos

Tselluloos on värvitu lineaarne polüsahhariid, mis on üles ehitatud β -D (1-4) glükoosijääkidest. Glükoosijäägid sisaldavad C₆, C₂ ja C₃ juurde kuuluvaid *hüdrosüülrühmi* (-OH), C₄ juures asub veel üks sekundaarne -OH rühm ja ahela viimase lüli C₁ juures aldehüüdrühm poolatsetaalsel kujul.

- Oksüdatsiooni või foto-keemiliste protsesside tulemusel muudetakse *hüdrosüülrühmad* tselluloosi ahelas *ketoon*-, *aldehüüd*-ja *karboksüülrühmadeks*. – täpsustav joonis saadakse loengus.

ketoon-rühmad võivad tekkida C₂ või C₃ juurde (b, c, d)
aldehüüd-rühmad võivad moodustuda C₆ (e) või C₂ ja C₃ (f) juurde.
hüdrosüülrühmad, mis asetsevad C₁, C₂, C₃ ja C₆ juures võivad oksüdeeruda *karboksüül*-rühmadeks (g, h, i).

Tselluloosis sisalduvate funktsionaalsete rühmade mõju vananemise käigus toimuvatele värvuse muutustele võib kokku võtta järgmiselt:

- β -D (1-4) glükoosijääk on väga stabiilne ega põhjusta tselluloosi värvuse muutumist.
- C₂ ja C₃ juures tekkivad *ketoon*rühmad on peamised värvuse muutumise põhjustajad. Madalatel RH % -l C₂ ja C₃ juuresolevad -OH rühmad ei põhjusta värvusemuutusi, küll aga kõrgemate RH % väärtuste korral (" veevoolujooned").
- COOH rühmad C₂ ja C₃ juures mõjutavad värvuse muutumist küllalt vähesel määral ning nende mõju ei sõltu RH %-st.
- Kui karboksüül-,ketoon- ja aldehüüdrühmad paiknevad β -D (1-4) glükoosijäägi tsükli kõrvuti C₂, C₃ ja C₆ juures, siis värvuse muutumise efekt on märgatavam kui nende funktsionaalsete rühmade toime eraldi.

Kromfooride teke paberi foto-keemilisel lagunemisel

Üheks peamiseks paberi lagunemise põhjustajaks on valgus (elektromagnetlained). Paberi lagunemise kiirus sõltub paberile langeva valguse intensiivsusest ja spektraalsest koostisest ning paberi komponentide võimest absorbeerida antud valguskiirgust.

- **Tselluloos** puhtal kujul ei oma võimet neelata intensiivselt UV-kiirgust.
- UV-kiirguse neeldumist põhjustavad eelkõige **paberis** esinevad lisandid: täidis-, liim- ja värvained; keemiliste reaktsioonide tagajärjel tekkinud vaheühendid, radikaalid ja laguproduktid; tootmisprotsessi käigus lisanduda võivad metalli-ioonid. Puidumassist paberi puhul omavad olulist tähtsust lisaks niimatuile ligniin ning valkude ja rasvade sisaldus.

Pabermaterjalide lagunemise seisukohast omab suuremat toimet UV-kiirgus ja nähtava valguse violetse ja sinise spektri piirkond - 320 - 420 nm - kuna antud kiirguse kvandid omavad suuremat energiat ning on võimelised esile kutsuma tselluloosi destruktsiooni.

Et lõhkuda keemilisi sidemeid peab elektromagnetlaineline kiirguse energia ületama keemilise sideme energia või olema vähemalt samal tasemel.

Olulisemad ühendite ja aatomirühmade neeldumispikiirkondade maksimumid paberis :

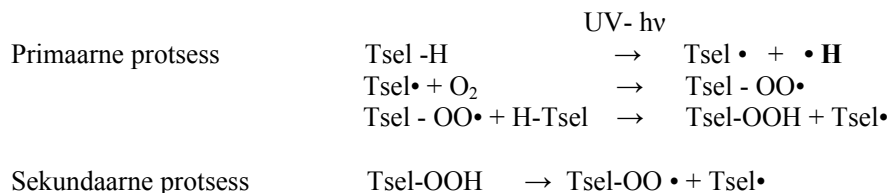
Tselluloos	180 - 190 nm
Hüdrosüülrühm - OH	330 - 360 nm
Ligniini	330 - 360 nm
Kampol nihutab neeldumisspektri vahemikku	330- 440 nm

Paberi fotokeemiline lagunemine toimub kahes osas:

- **primaarne protsess** - footoni neeldumisel aatomis või molekulis tekivad aktiivsed osakesed (aktiveeritud molekulid, vabad radikaalid, aatomid või ioonid)
- **sekundaarne protsess** -aine keemiline lagunemine /*fotolüüs*/ või ühinemine /*fotosüntees*/ primaarses protsessis tekkinud aktiivsete osakeste toimel.

Õhuhapnik moodustab tekkinud aktiivsete osakestega kiiresti sidemeid ning algab tselluloosi *fotokeemiline* oksüdatsioon.

Primaarses protsessis lõhutakse tselluloosis (Tsel-H) **O-H** side, millega kaasneb molekulaarse vesiniku (**•H**) moodustumine radikaalide (Tsel•) osavõtul ning aktiivsete osakeste (**-OO•**) teke. Tselluloosi *fotokeemilist* destruktsiooni võiks iseloomustada lihtsustatult järgmise skeemiga:



Üldse tekib tselluloosi *fotolüüsil* üle 20 erineva radikaali (**•OH**, **•CHO**, **•CH₂OH** jne), mis lõppkokkuvõttes viib peaaegu kõigi **C-H**, **C-O** ja **C-C** sidemete lõhkumiseni ja tselluloosi polümerisatsiooniastme vähenemiseni. Fotolüüsil tekivad karbonüülrühmad:

- C₆ juures moodustuvad aldehüüdrühmad.
- C₂ ja C₃ juures ketoonid, mis on fotokeemiliselt aktiivsed, moodustades seejuures üha uusi karbonüülrühmi ja soodustades tselluloosi *autokatalüütilist* lagunemist.

KOKKUVÕTTEKS:

- **Oksüdeerumise** ja **hüdrolüüsi** peamisteks mõjustajateks on paberi valmistamise tehnoloogiline protsess (eriti pleegitamise protsess), paberi struktuur ning säilitamistingimused. Ligniini ning mitmesugused lisandid paberis moodustavad lagunedes peroksiidseid ühendeid, mis on väga tugevateks oksüdeerijateks ja põhjustavad autokatalüütilisi protsesse (happeline hüdrolüüs, täiendav oksüdeerumine). Võrreldes *fotokeemilise lagunemisega on oksüdatsioon molekulaarse hapnikuga ja hüdrolüüs* aeglasemad protsessid, eriti kui on tegemist kaltsupaberiga.
- Mõlemad protsessid viivad tselluloosi ahela katkemiseni, mille käigus suureneb karbonüül- (kollase värvuse teke) ja karboksüülrühmade (happeline reaktsioon) sisaldus.
- Hüdrolüüsi ja oksüdeerumise käigus tekkinud funktsionaalsed rühmad on võimelised moodustama keemilisi sidemeid tselluloosi hüdroksüülrühmadega/ *ristsidemete teke*.
- Tselluloosi oksüdeerumisel toimub peamiselt kaks konkureerivat reaktsiooni- **destruktsioon ja ristsidemete teke**. Esimene viib polümeeri molekuli keemiliste sidemete katkemisele ja polümeeri molekulmassi vähenemisele. Ühinemisreaktsioonidel tekkivad *ristsidemed* tõstavad polümeeri mehhaanilisi omadusi kuid samas väheneb polümeeri plastilisus.
- Kuna oksüdatsioon ja hüdrolüüs toimuvad eelistatult tselluloosi amorfsetes piirkondades, siis väheneb amorfsete piirkondade sisaldus võrreldes kristalsete piirkondadega. See ongi põhjuseks, miks paber peale selle, et muutub happeliseks ja kollakamaks, muutub ka rabedaks.
- Oksüdatsiooni- ja hüdrolüüsi protsesside kiirus suureneb temperatuuri ja RH % kasvades.
- Kõik vananemisprotsessid on üksteisega tihedalt seotud. Mida kaugemale on arenenud tselluloosi hüdrolüüs, seda intensiivsem on oksüdatsioon.

Metallioonide toime paberile.

Paberi säilivust vähendavad kaaliumi(K), alumiiniumi(Al), vase(Cu) ja raua(Fe) ühendite kõrged kontsentratsioonid.

1. Rauaühendid

Käsikirjades on küllaltki levinud tintidest põhjustatud kahjustused alusmaterjalidele.

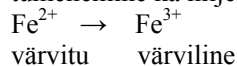
Süsinik - ja *raudgallustinte* kasutati koos 7-8. sajandini, seejärel eelistati viimast, sest süsiniktinte oli kerge pärgamendilt eemaldada.

Süsiniktint ei mõju paberile lagundavalt, aga seda ainult siis, kui tinti ei ole lisatud raud(II) sulfaati (FeSO₄). Eriti märgatav on paberi kahjustumine *raudgallustintide* korral. Paberi struktuur lõhutakse, see muutub hapraks ja tekst võib välja pudeneda.

Sellisel juhul on tegemist **tindikorrosiooniga**, mis kahjustab kõige rohkem kaltsupaberit, järgnevad sulfaat- ja sulfittselluloos.

Tavaliselt valmistatakse *gallustint* raud(II)sulfaadi ja parkainete (*gallushape*) rikaste taimemahlade (galluspähklid) segamisel. Tindi stabiliseerimiseks ja fikseerimiseks paberile lisati tindi koostisse ka liimainet ja tavaliselt oli see gummiaraabik.

Tindi must värvus tekib Fe(II) oksüdatsioonil Fe(III)-ks ja seda juba lahuses, kuid osaliselt toimub tumenemine ka hiljem tahkunud tindis paberil.

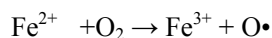


Fe(III) ioonid moodustavad gallushappega komplekse 1:1-le.

Kuid mitte kõik raud(II)ioonid ei oksüdeerita raud(III)-ks. Analüüsid on näidanud, et 15. saj. käsikirjades on reageerimata raud(II)ioone ~ 45 % ja 18. saj käsikirjades ~20 %.

Raud(II) ioonid võivad ebaühtlase RH %-ga hoiureziimil difundeeruda tindi koostisest paberisse.

Tindikorrosiooni esimene aste on nähtav kollaka oreoolina tähekontuuri ümber ja tindi pruuni jälje tekkega töö teisele poolele. See pruun jälg võib *koosneda tselluloosi värvilistest oksüdatsiooniproduktidest* või *raud(III) hüdroksiidist*, mis on tekkinud raud(II)ioonide oksüdatsioonil. Vee juuresolekul (kõrge RH%, märgtöötused) tekivad keemiliselt väga aktiivsed ning samas ebastabiilsed metallioonid ja molekulaarse hapniku kompleksid,



mis reageerivad tselluloosiga ja kutsuvad esile selle kahjustumise.

Raud(II) ioonid põhjustavad tselluloosi lagunemist kahes protsessis:

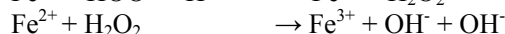
1. Tselluloosi oksüdatsioon

radikaalide teke, mis käivitab ahelreaktsiooni



3. Tselluloosi hüdrolüüs

- **peroksiidide (H₂O₂) teke** / *aluseline hüdrolüüs*



Viimast reaktsiooni nim. *Fentoni* reaktsiooniks. Tekkinud hüdroksiidrühmad on väga reaktsioonivõimelised ja seovad tselluloosist kergesti eemaldatava vesinikiooni(H⁺) moodustades radikaale.

- Teine oluline kahjustumine on *happeline hüdrolüüs*.

Gallustindi lahuse **pH = 2 -3** , seega on tindi korrosioon seotud ka tselluloosi happelise hüdrolüüsiga.

Analoogselt tindikorrosioonile põhjustavad paberi kahjustumist **Fe (II) ühendid**, mis on sattunud paberisse tootmistsükli ja/või konservimise käigus eelkõige vee ja kasutatavate kemikaalide ja töövahendite kaudu.

2. Paberi kahjustumine vasepigmentidest.

Roheliste pigmentide valik on suur ja neid on kasutatud tintide ja värvide valmistamisel. Rohelistest pigmentidest on konservatorite "murelapseks" vasesisaldusega ühendid *vaskkloriid* - CuCl_2 ja *vaskatsetaat* - $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Mõlemad põhjustavad paberi destruktsiooni, *vaskkloriid* on seejuures aktiivsem kahjustaja. Vaskioonid difundeeruvad sügavale paberisse ja moodustavad tselluloosiga kompleksi *vask-tselluloos* (kahjustunud kohal on paber hõredam ja kiud on tavaliselt värvunud roheliseks). Kuna vaseioonid lahustuvad kergesti, siis laieneb pigmendi toime ka värvivabadele pindadele. *Vaskkloriidi* sisaldusega värvainete puhul tuleks vältida pabermaterjalide märgtöötlust ja kõrgeid RH% hoiustamisel (näiteks kasutada lokaalset töötlust vaakumlaua, eelnevalt kinnitada rohelised pigmendid ja kasutada dubleerimisel ja paikamisel veevabu liime).

Uuringud on näidanud, et mittevähem oluline tselluloosi destruktsioonis on värvaine *sideaine*. Värvained, mille sideaineks on valguline materjal, olid tselluloosi vähem kahjustanud kui süsivesikulised (kummiaraabik näiteks) sideained. Valguliste sideainete korral on värvaine vesilahuse pH 6,0- 6,5 ja kummiaraabiku puhul 4,0- 4,5. Värvaine lahustumisel tekkivad Cu^{2+} ioonid katalüüsivad veelgi kummide hüdrolyüsi (lahustuvust), mille käigus tekib rida orgaanilisi happeid (komplekse), mis toimivad tselluloosile kahjustavalt. Valgulised ühendid (eelkõige *zelaatiin*) reageerivad vaseioonidega, seovad need ja vähendavad seega nende toimet paberile.

Zelaatiin liimistusega paberid on paremini säilinud (vähem kollastunud) kui liimistamata või lahja liimistusega paberid. Vanad inkunaablid, kus paberis liimistus puudus või oli väga lahja on tavaliselt väga halvas seisus, sest värvained ja tindid olid väga viskoosed ja õlised. *Zelaatiin* vastavalt oma ehitusele (aminohapetest koosnev polümeerne ahel) on võimeline reageerima erinimeliste ioonidega, omades ise nii positiivset kui negatiivset funktsionaalgruppi (vt loeng Polaarsed ühendid ja polaarsed orgaanilised reaktsioonid, 25. 03. 04). Seega töötab *zelaatiin* nagu elektrolüüt, mis võib aktiivseid *siirdemetalliioone* (Cu^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Cr^{2+}) siduda kompleksi ja sellega nende kahjustavat toimet vähendada. Seega on proteiinse liimi olemasolu paberis positiivne, kuna paberis leidub alati raud- või muid siirdemetalliioone.

Kokkuvõtteks :

Uuringud / vanandatud näidised/ on tõestanud, et *zelaatiin*liimistusega paber kollastub vähem ja tindi liikumine paberi tagaküljele väheneb. *Zelaatiin* annab paberile mehhaanilise tugevuse- *paberi pinnakihiis moodustub kile-* ja suurendab gallustintidega kirjutatud dokumentide keemilist stabiilsust- *seob rauaioonid stabiilsesse kompleksi.*

Samas katses kasutati töötlemislahusena MC (*metüültselluloosi*), mis ei seo aga nii efektiivselt rauaioone kui *zelaatiin*.

Paberi keemilised uuringud

Uurimismeetodi valikul on määravaks analüüsiks vajamineva paberi kogus. Sellest lähtuvalt saab määramismeetodeid jagada destruktiivseteks ja mittedstruktiivseteks.

- Mittedstruktiivsed meetodid:

pH määramine kontaktmeetodil, spektrofotomeetria, valgus-mikroskoopia / vaatlus suurendustel ~ 10-100 x /

- Destruktiivsed meetodid:

Ligniini määramine, kampoli määramine, paberi struktuuri- ja kiulise koosseisu uuringud (polarisatsioon- ja skanneeriv elektronmikroskoop) jms.

artikkel *Paberi analüüs ja vananemisastme määramise meetodid*, Jaan Lehtaru, M.Sc., Eesti Rahvusrhiiv

Paberi vananemisastme määramine

Tselluloosi kui polümeeri iseloomustamiseks kasutatakse kõige sagedamini **polümerisatsiooniatset**, mis näitab polümeeri moodustavate elementaarühkide arvu polümeeris. Vananemisel iseloomustab polümerisatsiooniatsete vähenemine lagunemise kiirust ja ulatust. Kaltsupaberil on polümerisatsiooniatsete algselt üle 1000, vananenud ning hapraks muutunud paberil on see juba alla 400.

Polümerisatsiooniatsete määramisel lahustatakse tselluloos ning mõõdetakse lahuse viskoossus. Minimaalne kogus üheks analüüsiks on vähemalt 1g paberit.

Värvuse muutusi mõõdetakse otse paberi pinnalt, kasutades selleks spektrofotomeetrit. Suuremad värvuse muutused on jälgitavad ka visuaalselt. Klassikaliseks aldehüüdrühmade määramise meetodiks on *vasearvumeetod* (proovi minimaalne kogus 1, 5 g).

Tselluloosi lahustumise järgi 17,5 %-lises NaOH-s eristatakse **α -, β -, ja γ - tselluloosi**.

Madalamolekulaarsemad β -, ja γ - tselluloos lahustuvad leelises, α - tselluloos seevastu ei lahustu ning tema sisalduse järgi hinnatakse paberi kvaliteetsust ja säilivusastet. Kvaliteetsel hea säilivusega paberitel on α - tselluloosi sisaldus veidi alla 100 % , kuid vananedes see väheneb.

Ligniini ja kampsol liimistuse testid ei näita otseselt paberi vananemisastet, kuid osutuvad väga oluliseks nn riskigruppide selgitamisel. Ligniini ja kampsolit sisaldavad pabermaterjalid alluvad eriti kergesti *foto-keemilisele* lagunemisele.