

ZMENY VYBRANÝCH CHARAKTERISTÍK KANCELÁRSKEHO PAPIERA V PRIEBEHU SIMULOVANÉHO STARNUTIA

CHANGES OF CHOSEN CHARACTERISTICS OF OFFICE PAPER DURING THE PROCESS OF SIMULATED AGEING

Jarmila Geffertová - Anton Geffert

ABSTRACT

The aim of the article has been to follow the changes of the chosen characteristics of office paper during the process of simulated ageing.

Simulated ageing caused the small increase of paper porosity, which was shown by the increase of air permeability by only $72 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. The breaking length values retained their stability of up to 95 %, while the stability of tear index after 24-hour ageing was only 67 %. pH value of paper surface slightly decreased by 0.62 (93 % stability). After 200-second swelling the swelling ability of paper decreased by 15 %, what represented preservation of stability only up to 57.7 %. The brightness value decreased considerably too (by 20.6 % MgO) and shifting in colour space CIE $L^*a^*b^*$ was recorded as well. The differential spectra in monitored time intervals had similar trend with minimum of reflection at 430 nm.

The biggest value changes of air permeability, tear index, pH of paper surface, swelling, brightness and reflectance were determined after 6-hour ageing. The values of the mentioned characteristics decreased only slightly in the following time intervals of ageing.

Key words: office paper, simulated ageing, mechanical characteristics, air permeability, swelling, optical characteristics.

ÚVOD

Papier je od svojho vzniku považovaný za významný nosič informácií. Z dôvodu záchrana starých kníh a dokumentov je veľká pozornosť venovaná problematike starnutia papiera. V minulosti boli knihy a dokumenty napísané na drevitých papieroach s vysokým obsahom lignínu, prípadne na papieroach vyrobených z kyslých sulfítových buničín, ktoré majú zvýšenú náchylnosť na rozpad.

V súčasnosti sa na tlač kvalitných kníh a dokumentov používajú bezdrevné grafické papiere vyrobené z bielených buničín pripravených alkalickým varným postupom, u ktorých je menšia pravdepodobnosť rozpadu v dôsledku starnutia.

Potenciálna stálosť papiera je determinovaná použitými materiálmi (druh, kvalita, chemické zloženie vlákien, obsah necelulózových zložiek), prídavnými látkami v papieri (plnivá, glejivá, pomocné prostriedky), procesom výroby a vonkajšími faktormi (teplota, relatívna vlhkosť vzduchu, mikrobiologická kontaminácia) (MATTON *et al.* 1991).

Simulované starnutie papiera sa zakladá na termickom pôsobení, vplyvom ktorého dochádza k hornifikácii (rohovateniu) vlákien. Mechanizmu hornifikácie sa venovali mnohí autori. Charakterizovali hornifikáciu ako dôsledok krehnutia vlákien (DE RUVO, HTUN 1983, TAKAYUKI 2002), ich zmrašťovania, poklesu vonkajšieho povrchu vlákien a povrchovej fibrilácie vlákien, čiastočného uzatváraní pórov (ALINCE 1997, 2002, Stone SCALLAN 1968, 1966, DE RUVO, HTUN 1983) a štruktúry vlákien. Výsledkom boli zmeny mechanických charakteristík (KHANTAYANUWONG 2002a, GEFFERTOVÁ, GEFFERT 2012), zníženie medzivláknovej väzobnej plochy, schopnosti napučiavať (GEFFERTOVÁ GEFFERT 2012) a zadržiavať vodu (WRV) (WELF *et al.* 2005), zvyšovanie kryštalinity (KHANTAYANUWONG 2002a, b, 2003, CHENN *et al.* 2009, WEISE, PAULAPURO 1996), znižovanie prístupnosti vody (ALINCE 1997, 2002, ako dôsledok tvorby „nevratných“ vodíkových väzieb (nasýtenie hydroxylových skupín), vznik laktónov v dôsledku intramolekulárnej esterifikácie hydroxylových skupín (RUFFINI 1966), degradácia celulóзовých reťazcov v dôsledku kyslej hydrolýzy (KATO, CAMERON 1999, ACKERMANN *et al.* 2000, HUBBE *et al.* 2003, DUPONT 1996, ČABALOVÁ, GEFFERT 2009, ČABALOVÁ *et al.* 2009), zmena farebnosti v dôsledku vzniku chromofórov absorbujúcich viditeľné žiarenie (SOLÁR 2001, MARGUTTI *et al.* 2001).

Vzhľadom na široké využitie papiera sa dôraz kladie na jeho stálosť a trvanlivosť, čo súvisí so zachovaním jeho základných charakteristík (mechanických, optických, fyzikálnych).

Cieľom tohto príspevku je sledovať zmeny vybraných charakteristík kancelárskeho bezdreveného grafického papiera vplyvom simulovaného starnutia.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na sledovanie vplyvu starnutia na vybrané charakteristiky sa použil papier „MAESTRO Special“, ktorý je bežne používaný v atramentových a laserových tlačiarňach pre čiernobiely a farebnú tlač. Je to bezdrevený, biely, nenatieraný, grafický papier o plošnej hmotnosti $80 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, vyrábaný z bielených sulfátových buničín.

Pri simulácii starnutia sa vychádzalo z STN ISO 5630-4, postup B, podľa ktorej majú byť vzorky papiera vystavené za sucha teplote 150°C po dobu 24 hodín. Predpísaná doba pôsobenia (24 h) bola rozdelená na 6-hodinové časové intervaly, po ktorých sa vzorky papiera podrobili stanoveniu vybraných charakteristík, za účelom zistenia rýchlosti zmien sledovaných charakteristík.

Po simulovanom starnutí sa jednotlivé série papierových skúšobných listov papiera nechali klimatizovať 24 hodín v štandardnej atmosfére pre skúšanie vlákien, papiera a lepenky (STN ISO 187:1990, EN 20187) pri teplote $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ a vlhkosti $(50 \pm 2) \%$.

Na každej sérii listov papiera boli stanovené vybrané charakteristiky v každej sérii 4-hodinového simulovaného starnutia:

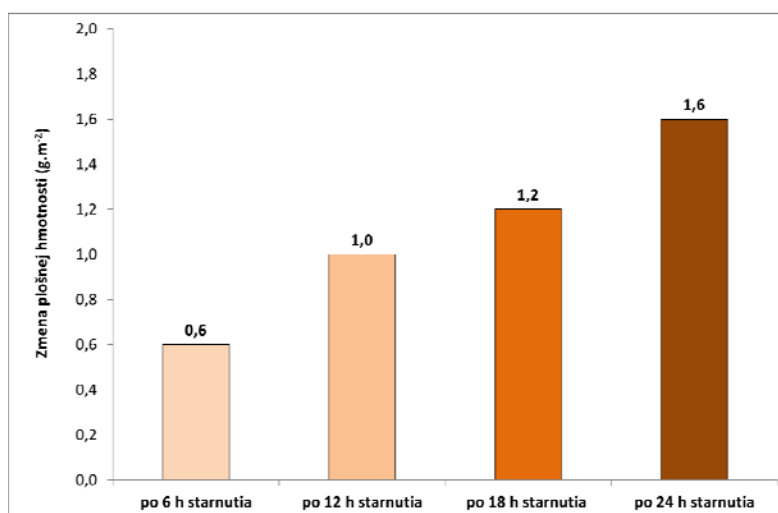
Plošná hmotnosť	STN EN 536 (50 0310)
pH povrchu papiera	STN 50 0374
Belosť	STN ISO 3688 (50 0240)
Tržná dĺžka	STN EN ISO 1924-2 (50 0340)
Index dotrhnutia	STN ISO 1974 (50 0348)
Priepustnosť vzduchu	STN ISO 5636-1 (50 0322)
Napučanie	metóda Solár <i>et al.</i> 2006
Farebnosť	spektrofotometer Minolta CM 2600d

Farebné zmeny papiera vplyvom starnutia boli sledované spektrofotometrickým meraním reflektancie povrchu papiera v rozsahu vlnových dĺžok od 360 nm do 740 nm a ich zmeny sú vyhodnotené pomocou diferenčných spektier.

Zo stanovených vybraných charakteristík pôvodnej vzorky papiera a charakteristík stanovených po 24-hodinovom simulovanom starnutí boli vyhodnotené zmeny sledovaných charakteristík papiera vplyvom starnutia.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V priebehu simulovaného starnutia papiera bol zaznamenaný pokles hmotnosti jednotlivých listov. Na obr. 1 je znázornená priemerná zmena plošnej hmotnosti, ku ktorej došlo v dôsledku teplotného pôsobenia v sledovaných časových intervaloch. Po 24 hodinách poklesla plošná hmotnosť o $1,6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, čo vzhľadom na pôvodnú plošnú hmotnosť predstavovalo necelé 2 %.



Obr. 1 Zmena plošnej hmotnosti papiera vplyvom starnutia.

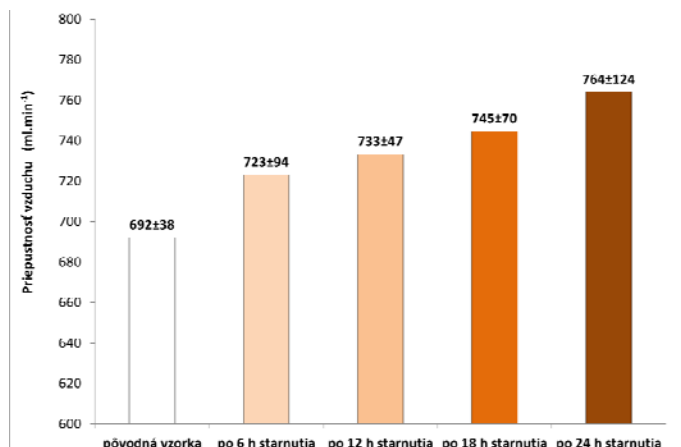
Fig. 1 Ageing influence on the change of paper basic weight.

Jednou zo sledovaných charakteristík papiera bola priepustnosť pre vzduch, ktorá je charakterizovaná veľkosťou a množstvom priechodných pórov v štruktúre papiera. Na obr. 2 sú znázornené priemerné hodnoty priepustnosti vzduchu papiera pre sledované časové intervaly.

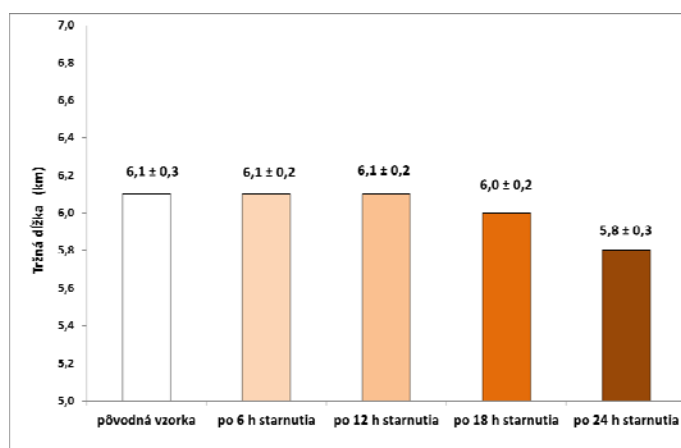
V priebehu modelového starnutia sa priepustnosť pre vzduch mierne zvyšovala z priemernej hodnoty $692 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ a po 24 hodinách s pomerne vysokou smerodajnou odchýlkou predstavovala v priemere $764 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. GEFFERTOVÁ a GEFFERT (2012) uvádzajú pre hárky iba z listnáčových buničín hodnoty priepustnosti pre vzduch až $8128 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. SOUČEK (1977) pri papieri poukazuje na ovplyvnenie tejto charakteristiky obsahom plnív a glejív. Tieto vyplňajú medzivláknové priestory a ani prípadné zrohovatenie vlákien v dôsledku vyššej teploty preto pri papieri veľmi nezvýšilo pórovitosť papiera a hodnoty priepustnosti vzduchu.

Medzi dôležité mechanické charakteristiky papiera patrí tržná dĺžka a index dotrhnutia. Na obr. 3 sú znázornené priemerné hodnoty tržných dĺžok. Z ich hodnôt vyplýva, že v priebehu modelovaného starnutia nedošlo k výrazným zmenám tržných dĺžok a kancelársky papier aj po 24-hodinovom termickom pôsobení si zachoval 95 % pôvodnej

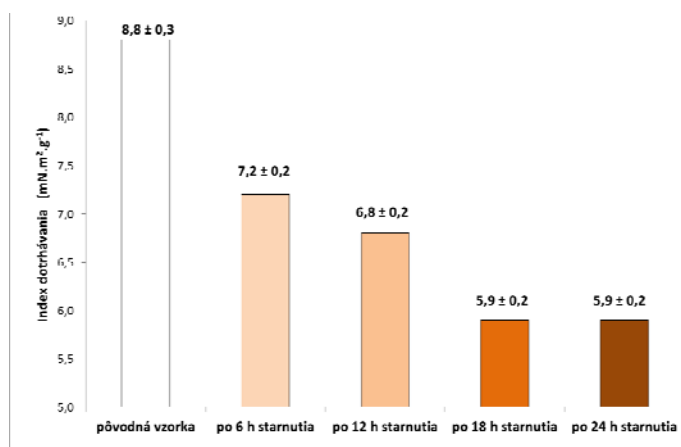
hodnoty tržnej dĺžky a jej pokles predstavoval len 0,3 km. Malá zmena tejto charakteristiky súvisí s rohovatením a zmrašťovaním buničinových vlákien v papieri vplyvom starnutia, čo sa prejavilo zvýšenou schopnosťou vlákien znášať vyššie ťahové zaťaženie papiera. Stanovené priemerné hodnoty indexu dotrhnutia sú znázornené na obr. 4.



Obr. 2 Zmena priepustnosti vzduchu papiera vplyvom starnutia.
Fig. 2 Ageing influence on the change of paper air permeability.



Obr. 3 Zmena tržnej dĺžky papiera vplyvom starnutia.
Fig. 3 Ageing influence on the change of paper breaking length.

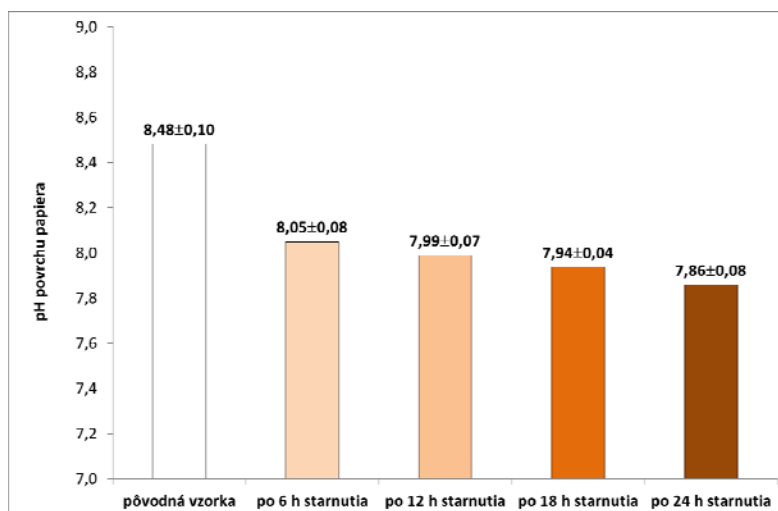


Obr. 4 Zmena indexu dotrhnutia papiera vplyvom starnutia.
Fig. 4 Ageing influence on the change of paper tear index.

Vplyv starnutia sa na tejto mechanickej charakteristike prejavil prudším poklesom ich hodnôt a po 24 hodinách starnutia zníženie indexu dotrhnutia predstavovalo až 33 %. V dôsledku teplotného pôsobenia dochádza nielen k rohovateniu vlákien, ale aj k zvýšeniu ich krehkosti, čo negatívne ovplyvnilo index dotrhnutia.

Podľa SOUČKA (1977) pevnosť v dotrhnutí je závislá na povahe použitých vlákien a na stupni ich opracovania, pričom výrazný pokles ich hodnôt je spôsobený bielením, glejením a intenzívnym sušením.

Na obr. 5 je znázornený vplyv starnutia na hodnoty pH povrchu papiera.



Obr. 5 Zmena pH povrchu papiera vplyvom starnutia.

Fig. 5 Ageing influence on the change of paper surface pH.

Dôležitou charakteristikou papiera je aj hodnota pH povrchu papiera, nakoľko v dôsledku termického pôsobenia dochádza k radikálovej depolymerizácii polysacharidov spojenou s dehydratáciou a hydrolýzou hemicelulóz a amorfného podielu celulózy. Vzniká celý rad kyslých zložiek, ako sú 2-furaldehyd, 5-hydroxymetyl-2-furaldehyd, kyselina levulová, kyselina mliečna (FENGEL a WEGENER 1984, MORAVOVÁ 1990, JABLONSKÝ *et al.* 2008), ktoré znižia pH povrchu papiera a prehlbujú degradačný proces.

Priemerná hodnota pH povrchu pôvodného grafického papiera bolo 8,48 a po 24 hodinovom simulovanom starnutí poklesla na hodnotu 7,86. Tento pokles predstavuje 7,3 % z pôvodnej priemernej hodnoty pH. Najväčší pokles hodnoty pH bol stanovený po 6 hodinách starnutia a v ďalších sledovaných úsekoch simulovaného starnutia (v priebehu 18 hodín) hodnota pH poklesla len o 2,2 % oproti pôvodnej hodnote, čo svedčí o spomalení vzniku kyslých zložiek.

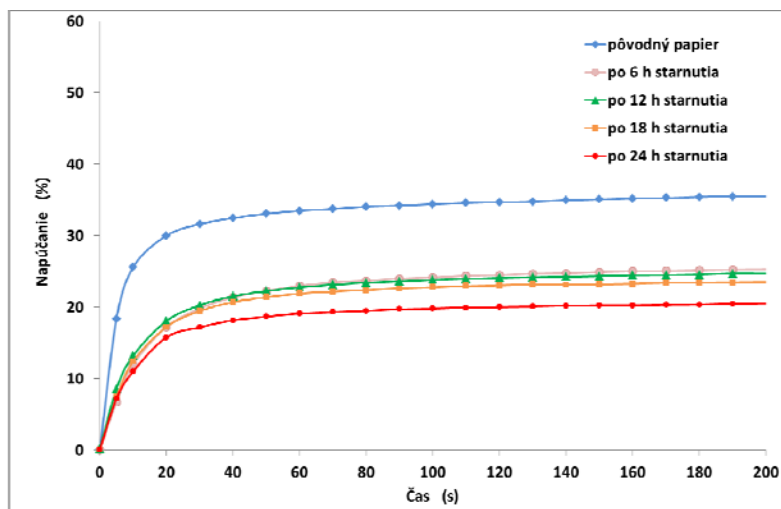
Na obr. 6 a 7 sú znázornené výsledky napúčania sledovaného grafického papiera v priebehu simulovaného starnutia v závislosti na čase. Napučiavanie predstavuje percentuálne vyjadrenie rozmerových zmien papiera vo vode medzi okamžitými a počiatočnými rozmermi vzoriek papiera.

Najväčšia schopnosť napúčania bola stanovená na pôvodnej vzorke papiera a postupne s predlžovaním doby starnutia klesala. Pritom najväčší pokles bol zaznamenaný po 6 hodinách simulovaného starnutia (obr. 6).

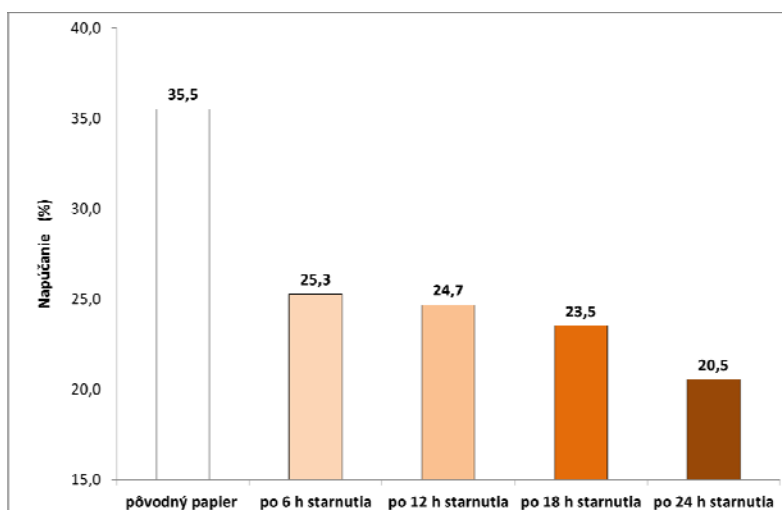
Na obr. 7 je znázornený priebeh napúčania papiera po 200 sekundovom kontakte s vodou pre jednotlivé intervaly starnutia.

Jednoznačne najväčší pokles v schopnosti napúčania bol stanovený po 6 hodinách starnutia (10,2 %). Po ďalších hodinách termického zaťaženia papier stratil schopnosť

prijímať ďalšiu vodu do štruktúry, čo svedčí o zastabilizovaní rozmerov papiera ako dôsledku uzavretia pórov vo vláknach už v prvom intervale starnutia.



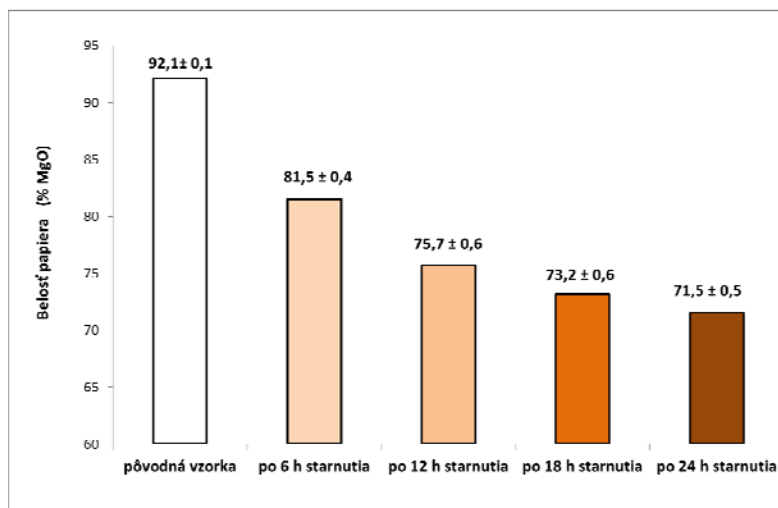
Obr. 6 Zmena napúčania papiera vplyvom starnutia.
Fig. 6 Ageing influence on the change of paper swelling.



Obr. 7 Zmena napúčania papiera vplyvom starnutia po 200 s.
Fig. 7 Ageing influence on the change of paper swelling after 200 s.

Simulované starnutie grafického papiera po 24-hodinovom termickom pôsobení vykázalo po 200-sekundovom kontakte s vodou zníženie napúčania papiera z hodnoty 35,5 % na 20,5 % a predstavuje zníženie napúčania papiera v procese starnutia o 42 % oproti napúčaniu pôvodnej vzorky pred starnutím. Rohovatenie vlákien a s ňou spojené ich zmrašťovanie v dôsledku uzatvárania pórov malo za následok zníženie napúčania, čo bolo dokladované v prácach rôznych autorov (ALINCE 1997, 2002, STONE, SCALAN 1968, GEFFERTOVÁ, GEFFERT 2012).

Medzi významné charakteristiky papiera, ktoré odrážajú kvalitu papiera patria aj optické vlastnosti, ako sú belosť prípadne farebnosť papiera. Na obr. 8. sú zaznamenané zmeny belosti papiera v intervaloch simulovaného starnutia, z ktorých možno jednoznačne konštatovať negatívny vplyv starnutia na belosť papiera.



Obr. 8 Zmena belosti papiera vplyvom starnutia.

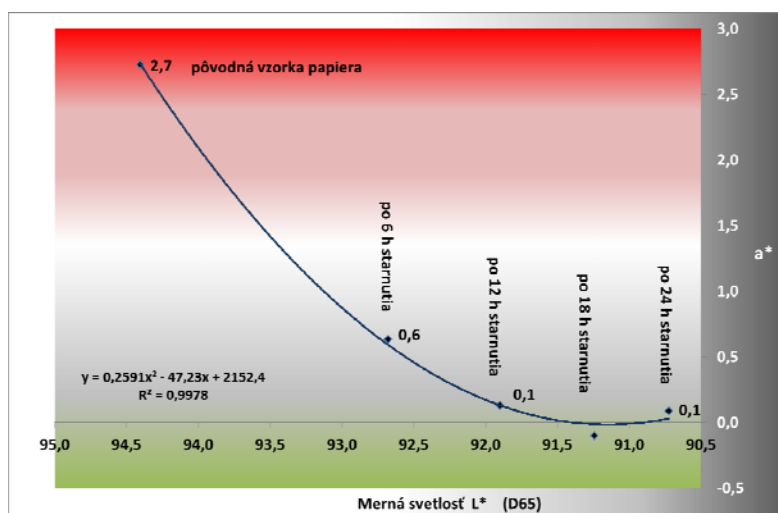
Fig. 8 Ageing influence on the change of paper brightness.

Priemerná belosť pôvodnej vzorky grafického papiera bola 92,1 % MgO a po 24 hodinovom termickom pôsobení poklesla na 71,5 % MgO. Tento pokles belosti papiera (20,6 % MgO) bol už viditeľný a aj napriek vysokej kvalite papiera stálosť belosti papiera bola len 77,6 %.

Dôsledky zníženia belosti starnutím pripisujú niektorí autori (SOLÁR 2001, MARGUTTI *et al.* 2001) oxidačným reakciám celulózy a hemicelulóz, ktoré prebiehajú na primárnych a sekundárnych hydroxylových skupinách pyranózového kruhu pri zvýšenej teplote v prítomnosti kyslíka za vzniku karbonylových a karboxylových skupín. Tieto reakcie spôsobujú žltý odtieň papiera, ako dôsledok vznikajúcich chromofórov, absorbujúcich v oblasti viditeľného spektra.

Zmeny optických charakteristík papiera sú definované Kubelkovou – Munkovou rovnicou ako synergický účinok koeficientu rozptylu svetla a koeficientu svetelnej absorpcie (BLAŽEJ, KRKOŠKA 1989).

Na obr. 9 je znázornený posun v rovine L^*a^* farebného priestoru CIE $L^*a^*b^*$ pôvodnej vzorky papiera a v jednotlivých intervaloch starnutia.



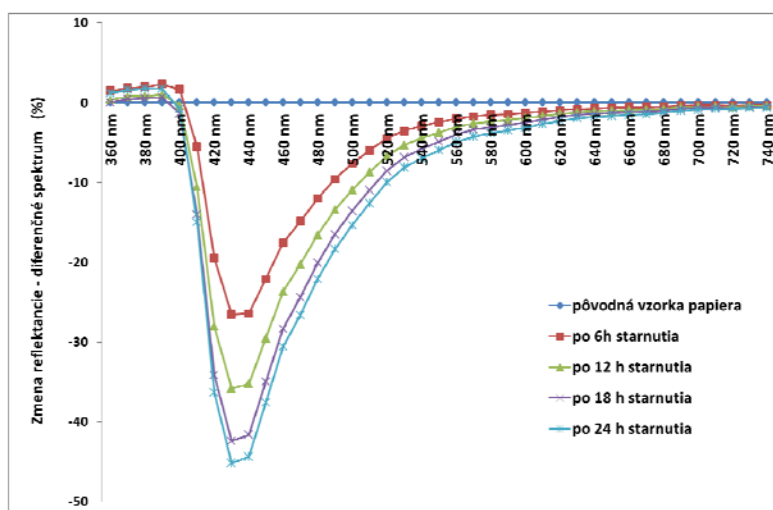
Obr. 9 Posun L^*a^* farebného priestoru v priebehu starnutia.

Fig. 9 Displacement of L^*a^* colour space during ageing.

Z uvedeného obrázka je zrejmé, že s dobou starnutia sa znižuje merná svetlosť grafického papiera a v priebehu 24-hodinového starnutia bol zaznamenaný pokles z 94,4 % na 90,7 % a vo farebnej zložke b^* bol zaznamenaný pokles z červenej oblasti spektra do zelenej z hodnoty 2,7 % na 0,1 %.

Diferenčné spektrum, ktoré je definované ako rozdiel medzi svetelným spektrom povrchu upravovanej vzorky od svetelného spektra povrchu pôvodnej neupravenej vzorky MAMOŇOVÁ (2009) je znázornené na obr. 10.

Reflektancia povrchu papiera v celom rozsahu viditeľného spektra je definovaná ako schopnosť povrchu látky odrážať dopadajúce svetlo a je určená pomerom svetelného toku odrazeného danou látkou k svetelnému toku odrazeného ideálnym povrchom štandardu (SOUČEK 1977). Najvyššiu reflektanciu (odrazivosť dopadajúceho svetla) vykázala pôvodná vzorka grafického papiera. K najprudšiemu zníženiu reflektancie došlo po 6 hodinách starnutia a s časom starnutia sa odrazivosť v jednotlivých intervaloch miernejšie znižovala.



Obr. 10 Priebeh diferenčných spektier povrchu papiera vplyvom starnutia
Fig. 10 Ageing influence on the progression of paper surface differential spectra.

Jednotlivé diferenčné spektrá v sledovaných intervaloch starnutia majú podobný priebeh a dosahujú minimálnu hodnotu odrazu svetla pri 430 nm. S časom starnutia sa prehlbuje rozdiel odrazivosti svetla vzhľadom na pôvodnú vzorku. SOLÁR (2009) uvádza, že v oblasti 340–440 nm spôsobujú absorpciu viditeľného žiarenia chromofóry tvorené z nenasýtených γ -karbonylových štruktúr so zvyškom lignínovej makromolekuly. Oblasť 420–470 nm je charakteristická pre emitáciu svetla opticky zjasňujúcich prostriedkov (SMULDERS *et al.* 2002), ktoré sa používajú pri výrobe papiera kvôli optickému zjasneniu (BLAŽEJ, KRKOŠKA 1989).

ZÁVER

Práca bola zameraná na sledovanie zmien vybraných charakteristík kancelárskeho bezdreveného grafického papiera počas simulovaného starnutia.

Vplyvom simulovaného starnutia došlo k malému zvýšeniu pórovitosti papiera, čo sa prejavilo zvýšením priepustnosti pre vzduch len o $72 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Hodnoty tržnej dĺžky si zachovali až 95 % stálosť, zatiaľ čo stálosť indexu dotrhnutia bola po 24-hodinovom

starnutí len 67 %. pH povrchu papiera mierne pokleslo o 0,62 (93 % stálosť). Schopnosť papiera napúčať poklesla po 200-sekundovom napučíavaní o 15 %, čo predstavovalo zachovanie stálosti len na 57,7 %. Značne poklesla aj hodnota belosti (o 20,6 % MgO) a bol tiež zaznamenaný posun vo farebnom priestore CIE L*a*b*. Diferenčné spektrá v sledovaných časových intervaloch mali podobný priebeh s minimom odrazu svetla pri 430 nm.

Najväčšie zmeny hodnôt priepustnosti vzduchu, indexu dotrhnutia, pH povrchu, napučíavania, belosti a reflektancie boli stanovené po 6 hodinách starnutia. V ďalších časových intervaloch starnutia hodnoty uvedených charakteristík klesali už len mierne.

Na základe dosiahnutých výsledkov možno konštatovať, že aj kvalitné grafické papiere obsahujúce okrem siete buničinových vlákien aj celý rad pomocných papierenských prostriedkov stabilizujúcich ich kvalitu, starnú a dochádza k zhoršeniu ich vlastností.

LITERATÚRA

- ACKERMANN, CH., GOTTSCHING, L., PAKARINEN, H. 2000. Papermaking potential of recycled fiber. In *Recycled fiber and deinking*, Papermaking Sci. Technol. Ser., Fapet Oy, Helsinki, Ch. 10, 2000. p. 358–438. ISBN 952-5216-07-1.
- ALINCE, B., VAN DE VEN, T.G.M. 1997. Porosity of swollen pulp fibers evaluated by polymer adsorption. In *The Fundamentals of Papermaking Materials*, Trans. 11th Fundamental Research Symposium, Cambridge, Sept. 1997, Pira International, Leatherhead, Surrey, Vol. 2, p. 771–788.
- ALINCE, B. 2002: Porosity of swollen pulp fibers revisited. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 2002, 17(1): 71–73. ISSN 0283 2631.
- BLAŽEJ, A., KRKOŠKA, P. 1989. *Technológia výroby papiera*. 1. vyd. Bratislava : Alfa, 1989. 584 s. ISBN 80-05-00119-3.
- ČABALOVÁ, I., GEFFERT, A. 2009. Zmeny priemerného polymerizačného stupňa listnáčových a ihličnáčových buničín v procese recyklácie. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*. 51(2): 79–85, ISSN 1336-3824/2009.
- ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., SIVÁK, J. 2009. Zmeny distribúcie mólových hmotností celulózy pri recyklácii buničinových vlákien. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 2009, 51(1): 11–17. ISSN 1336-3824.
- DE RUVO, A., HTUN, M. 1983. Fundamental and practical aspects of paper-making with recycled fibers. In: *The Role of Fundamental Research in Paper Making*, Brander(ed.), Mechanical Engineering Pub., Ltd., London, Vol.1, s. 195–225.
- DUPONT, A. L. 1996. Degradation of Cellulose at the Wet/Dry Interface. *Restaurator. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*. 17: 145–164. ISSN 0034-5806.
- FENGEL, D., WEGENER, G. 1984. *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reaktionen*. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 1984. 613 s. ISBN 0-89925-593-0.
- GEFFERTOVÁ, J., GEFFERT, A. 2012. Zmeny listnáčovej sulfátovej buničiny v procese recyklácie. 1. vyd. Zvolen : TU vo Zvolene, 2012. s. 63. ISBN 978-80-228-2413-2.
- HUBBE, M. A. *et al.* 2003. Changes to unbleached kraft fibers due to drying and recycling. *Prog. Paper Recycling*. 2003, 12(3): 11–20.
- CHEN, Y., WANG, Y., WAN, J., MA Y. 2009. Crystalline and pore structure of wheat straw cellulose fiber during recycling. *Cellulose*. 17(2): 329–338, www.SpringerLink.com.
- JABLONSKÝ, M. *et al.* 2008. Porovnávacie hodnotenie účinnosti a kvality deacidifikácie lignocelulózových nosičov informácií. *Knižnica*. 2008, 8(6–7): 47–51. ISSN 1335-7026/06.
- KATO, K.L., CAMERON, R. E. 1999. A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification. *Cellulose*, 6(1): 23–40. ISSN 0969-0239.
- KHANTAYANUWONG, S. 2002a. Effects of Beating and Recycling on Strength of Pulp Fibers and Paper, *Kasetsart J. (Nat. Sci.)* 36: 193–199.

- KHANTAYANUWONG, S. *et al.* 2002b. Changes in Crystallinity and Re-swelling Capability of Pulp Fibers by Recycling Treatment. *JapanTappi Journal*, 56(6): 103–106.
- KHANTAYANUWONG, S. 2003. Determination of the Effect of Recycling Treatment on Pulp Fiber Properties by Principal Component Analysis. *Kasetsart Journal. Bangkok (Nat. Sci.)* 37: 219–223.
- MAMOŇOVÁ (MASARYKOVÁ), M. 2009: Voľba vhodného náterového systému pre textúry koreniec. *Acta Facultatis Xylologiae Zvolen*. 2009, 51(2): 39–48. ISSN 1336-3824.
- MARGUTTI, S., CONIO, G., CALVINI, P., PEDEMONTE, E. 2001. Hydrolytic and oxidative degradation of paper. *Restaurator*. 2001, (22): 67–131. ISSN 0034-5806.
- MATTON, P., KRKOŠKA, P., MIŠOVEC, P., THOLTOVÁ, A. 1991. Starnutie papiera glejeného rôznymi glejivami. *Papír a celulóza*, 1991, 46(3): 41. ISSN 0031-1421.
- MORAVOVÁ, J. *et al.* 1990 K technologickým aspektům stárnutí papíru. *Papír a celulóza*. 1990, 45(6): 97. ISSN 0031-1421.
- RUFFINI, G. 1966. Improvement in bonding of wood pulps by the presence of acidic groups. *Svensk Papperstidn.* 1966, 69: 72–76.
- SMULDERS, E. *et al.* 2002. Optika brightener. Laundry Detergents. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002*, Wiley-VCH, Weinheim. Doi:10.1002/14356007.a08-315.pub2 (online) ISBN 9783527306732. <http://en.Wikipedia.org/wiki/Optical-brightener>
- SOLÁR, R. 2001. *Chémia dreva*. 1. vyd. Zvolen : TU vo Zvolene, 2001. 101 s. ISBN 80-228-1007-X.
- SOLÁR, R. *et al.* 2009. Alkaline and alkaline/oxidation pretreatments of spruce wood. Part 1: Chemical alterations of wood and its digestibility under conditions of kraft cook. *WOOD RESEARCH*. 2009, 54(4): 142. ISSN 1336-4561.
- SOUČEK, M. 1977. *Zkoušení papíru*. 1. vyd. Praha : SNTL, 1977. 339 s.
- STONE, J. E., SCALLAN, A. M. 1966. Influence of drying on the pore structures of the cell wall. Consolidation of the Paper Web, *Trans. Symp. Cambridge*, Sept. 1965, f.Bolam (ed.), Tech. Sec. British Paper and Board Makers' Assoc. Inc. London, (1): 145–174.
- STONE, J. E., SCALLAN, A. M. 1968. A structural model for the cell wall of water-swollen wood pulp fibers based on their accessibility to macromolecules. *Cellulosa Chem. Technol.* 1968, 2(3): 343–358. ISSN 0576-9787.
- TAKAYUKI O. 2002. The Effects of Recycling on Pulp and Paper Properties. *Japan TAPPI Journal*. 2002, 56(7): 986–992. ISSN 0022-815X.
- WEISE, U., PAULAPURO, H. 1996. The relationship between fiber shrinkage and hornification. *Papier* 50(6): 328–333.
- WELF, E., S. *et al.* 2005. The Effects of Heating Without Water Removal and Drying on the Swelling as Measured by Water Retention Value and Degradation as Measured by Intrinsic Viscosity of Cellulose Papermaking Fibers. *Progress in Paper Recycling*. 14(3): 5–13. ISSN 1061 1452.

Pod'akovanie

Autori ďakujú agentúre VEGA za finančnú podporu pri riešení projektu 1/0454/12, v rámci ktorého vznikol prezentovaný príspevok.

Adresa autorov

doc. Ing. Jarmila Geffertová, PhD.
 doc. Ing. Anton Geffert, CSc.
 Technická univerzita vo Zvolene
 Drevárska fakulta
 Katedra chémie a chemických technológií
 T. G. Masaryka 24
 960 53 Zvolen
geffertova@tuzvo.sk
geffert@tuzvo.sk