

DISTRIBÚCIA DĹŽKY VLÁKIEN HISTORICKÝCH PAPIEROVÝCH DOKUMENTOV

FIBRES LENGTH DISTRIBUTION OF HISTORICAL PAPER DOCUMENTS

Jan Gojný – Břetislav Češek – Ondřej Mikala – Iveta Čabalová

ABSTRACT

Basic fibre characteristic (length, width, swelling and bonding potential) have been assumed to be the source of reduction in strength properties. It is believed that the length of fibre is one of the most useful specifications in providing pulp and paper strength.

Fibre is the basic component material in paper manufacturing on which the paper properties depends. Fibre morphological characteristics play a key role to find out the suitability of any wood species or other raw materials for pulp and paper manufacturing.

The aim of the present work was to monitor length of pulp fibres from historical documents by Kajaani FS-100 (producer: Kajaani OyElectronics) and to determine type of fibres by microscopy analysis. Fibre length by Kajaani procedure is usually an average value of between 1.000 to 10.000 fibres. The Kajaani procedure is an automated method by which the weighted and arithmetic average fibre length distributions of pulp and paper can be measured. This equipment performs advanced analysis of the properties of the cellulose fibres. It is possible to analysed length and population distribution of fibres in pulp and paper samples.

The papers (books from the years 1719, 1784, 1839 and 1853) had been produced from rag pulp fibres (cotton, flax, hemp). Paper from the year 1853 contains (besides rag fibres) soft fibres, too. Paper from the year 1935 was produced from bleached soft pulp and paper from the year 2007 from bleached hard pulp primarily.

The largest share of fibres in the paper from the 18th, 19th and 20th century occurs in length range from 0.51 to 0.92 mm. Books from the years 1784, 1835 and 1935 also contain more fibres as evidenced by higher values of the weighted and arithmetic mean of the fibres, respectively.

Key words: historical documents, Kajaani FS-100, lengths of fibres, fibres microscopy.

ÚVOD

Prirodzené starnutie papierových nosičov informácií je ovplyvňované množstvom faktorov, najmä zložením samotného materiálu, časom, teplotou, vlhkosťou, prostredím a pod. Pôsobením uvedených javov dochádza k starnutiu lignocelulózových materiálov, poškodeniu reťazca makromolekuly celulózy až k jej možnému úplnému rozpadu, ktorý vedie k strate mechanických vlastností a zhoršeniu kvality papiera (KATUŠČÁK *et al.* 2004, KAČÍK *et al.* 2009).

Rozhodujúci vplyv na kvalitu papiera má aj spôsob výroby buničiny. Ak sa buničina

(papierovina) na výrobu papiera vyrábala z prvotriednych prírodných surovín, t.j. z handier, bol urobený prvý krok k ich vysokej životnosti. Papier vyrobený z handier má aj po 300–400 rokoch veľmi dobré vlastnosti. Táto surovina sa na výrobu papiera využívala do polovice 19. storočia, pričom neskôr sa prešlo na vlákninu z drevnej hmoty (BENIAČOVÁ 2011). Papier, ktorý sa začal vyrábať po roku 1850 z buničiny získanej z tejto hmoty, má podstatne horšiu kvalitu (BUČKO 2001). Parametre, ktoré sú dôležité pre charakter a trvanlivosť papiera sú predovšetkým jeho rozmerové charakteristiky (dĺžka a šírka) vlákien (WATERHOUSE, BARRETT 1991). Pre opis kvality papiera sú potrebné tiež ďalšie vlastnosti, ako napríklad: deformácia vlákien, hrúbka a prierez vlákna, jemný podiel vlákien, optické vlastnosti ako belosť a opacita. Na meranie rozmerových charakteristík je mnoho metód, známy je FQA (Fiber Quality Analyser), ktorý je prototypom IFA (Imaging Fiber Analyser) a tiež tzv. Kajaani FS-200 fiber-length analyser. Tie, podobne ako Fiber Tester (FT), merajú dĺžku, rôzne odklony vlákien a ich uhly. Koreláciu medzi metódami FQA a Kajaani FS-200 uvádzajú ROBERTSON *et al.* (1999). Pomerne novou metódou merania šírky vlákien je aj SEM (Scanning Electron Microscopy) (BENNIS *et al.* 2010). Charakter vlákien závisí od druhu dreveniny, rastových podmienok, technológie výroby buničín. Jedným z dôležitých parametrov je dĺžka vlákna, ktorej pokles môže znamenať zhoršenie mechanických vlastností papiera (SETH 2003).

Cieľom tejto práce bolo sledovať zmeny distribúcie dĺžky vlákien vo vzorkách z historických papierových dokumentov pomocou prístroja Kajaani FS 100. Vlákňinové zloženie daných papierov sa určilo mikroskopicky.

MATERIÁL A METODIKA

V experimentálnej časti bol ako vzorkový materiál použitý papier z historických kníh, roky výroby: 1719, 1784, 1839, 1853, 1935, 2007.

Príprava vzoriek

Vzorky (cca 0,1 g) boli umiestnené do PE fľaštičiek a nechali sa napučať malým množstvom vody. Následne sa rozvlákňili na trepačke. Po úplnom rozvláknení sa suspenzia niekoľkokrát nariedila tak, aby v cca 100 ml suspenzie bolo minimálne tisíc vlákien. Takto nariedená suspenzia bola následne použitá k analýze na prístroji Kajaani FS-100.

Charakteristika prístroja Kajaani FS-100

Metóda stanovenia distribúcie dĺžky vlákien spočíva v meraní počtu a dĺžky prerušenia optického lúča prechádzajúceho cez kapiláru, ktorou preteká veľmi zriedená suspenzia. Konštantný prietok suspenzie je zaistený definovaným podtlakom. Dĺžka vlákien vzoriek bola meraná v rozmedzí 0–7 mm.

Meraním sa určuje, okrem distribučných diagramov, tiež priemerná dĺžka vlákien vo vzorke.

Pre aritmetické rozloženie dĺžky vlákien platí: Pre vážené rozloženie dĺžky vlákien platí:

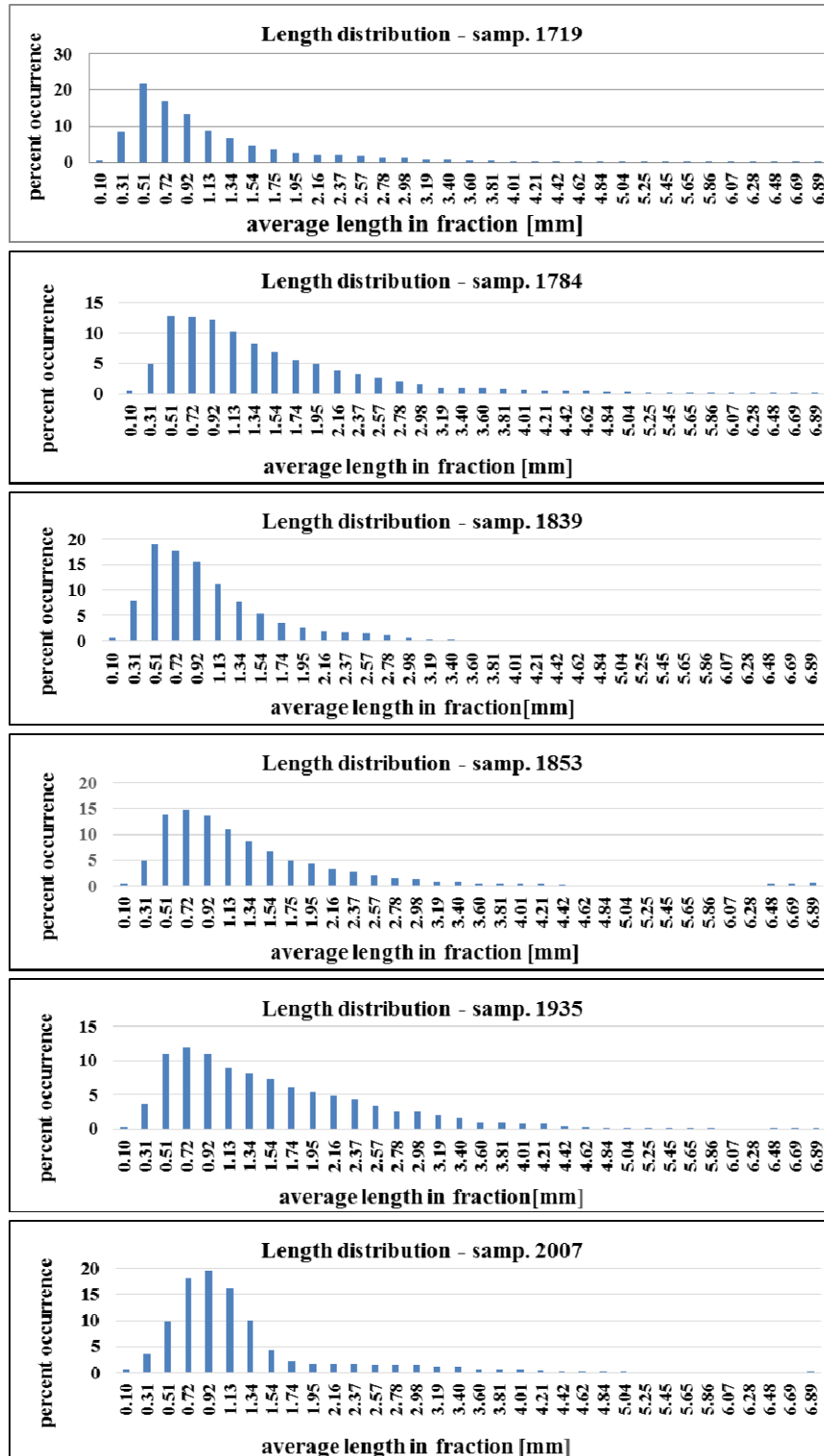
$$l = \frac{\sum n_i \cdot l_i}{\sum n_i} \qquad \bar{l} = \frac{\sum n_i \cdot l_i^2}{\sum n_i \cdot l_i}$$

kde n_i je počet vlákien vo frakcii i , l_i je priemerná dĺžka frakcie i .

Analýza vlákňinového zloženia sa prevádzala pod mikroskopom (LM 566 SP) na malom množstve vyfarbených vlákien, reprezentujúcich skúšobnú vzorku, podľa normy ČSN ISO 9184 (časť 1–5). Vlákna sa vyfarbujú pridaním 2–3 kvapiek farbiva (Herzbergovho, Graffovho a Loffton-Merrittovho).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

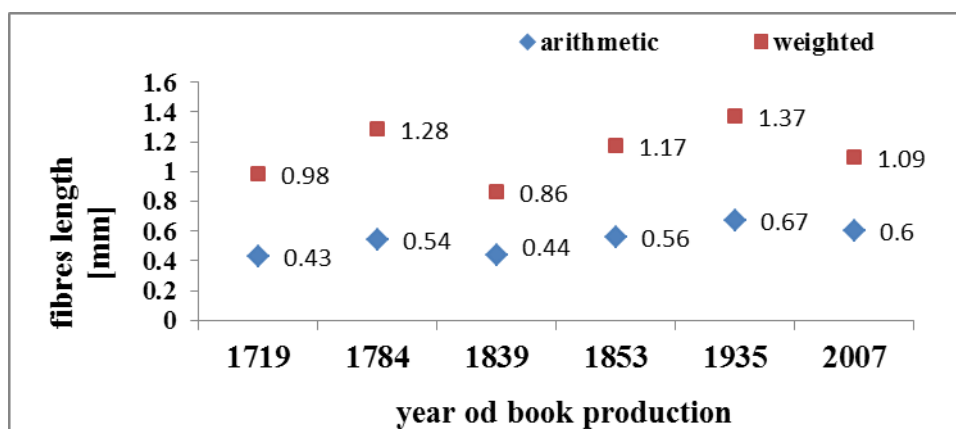
V nasledujúcich grafoch (obr.1–6) sú zaznamenané výsledky meraní distribúcie dĺžky vlákien, v rámci každej vzorky papiera z historických kníh, pričom prístroj v jednej vzorke buničiny vyhodnotil viac ako 1000 vlákien zo suspenzie danej papieroviny.



Obr. 1–6 Distribúcie dĺžky vlákien vzoriek historických papierových dokumentov.
Fig. 1–6 Length distributions of fibres from historical paper documents.

Jednotlivé papiere z 18., 19. a 20. storočia mali najväčšie zastúpenie vlákien v dĺžkovom intervale od 0,51 do 0,92 mm, 51,74 % (1719), 37,6 % (1784), 52,35 % (1839), 42,3 % (1853), 33,73 % (1935). Niektoré papiere (knihy z roku 1784, 1853 a 1935) obsahovali tiež vyšší podiel dlhších vlákien, o čom svedčia aj vyššie hodnoty ich váženého a aritmetického priemeru (obr. 7).

Papier vyrobený v roku 2007 mal 53,84 % vlákien v dĺžkovom intervale od 0,72 mm do 1,13 mm. GEFFERTOVÁ *et al.* (2012) na prístroji Fiber Tester zistili viac ako 71 % vlákien v dĺžkovej triede od 0,5–1,0 mm u 33 ročnej vŕby.



Obr. 7 Aritmetický a vážený priemer vlákien historických papierových dokumentov.
Fig. 7 Arithmetic and weighted average fibres length from historical paper documents.

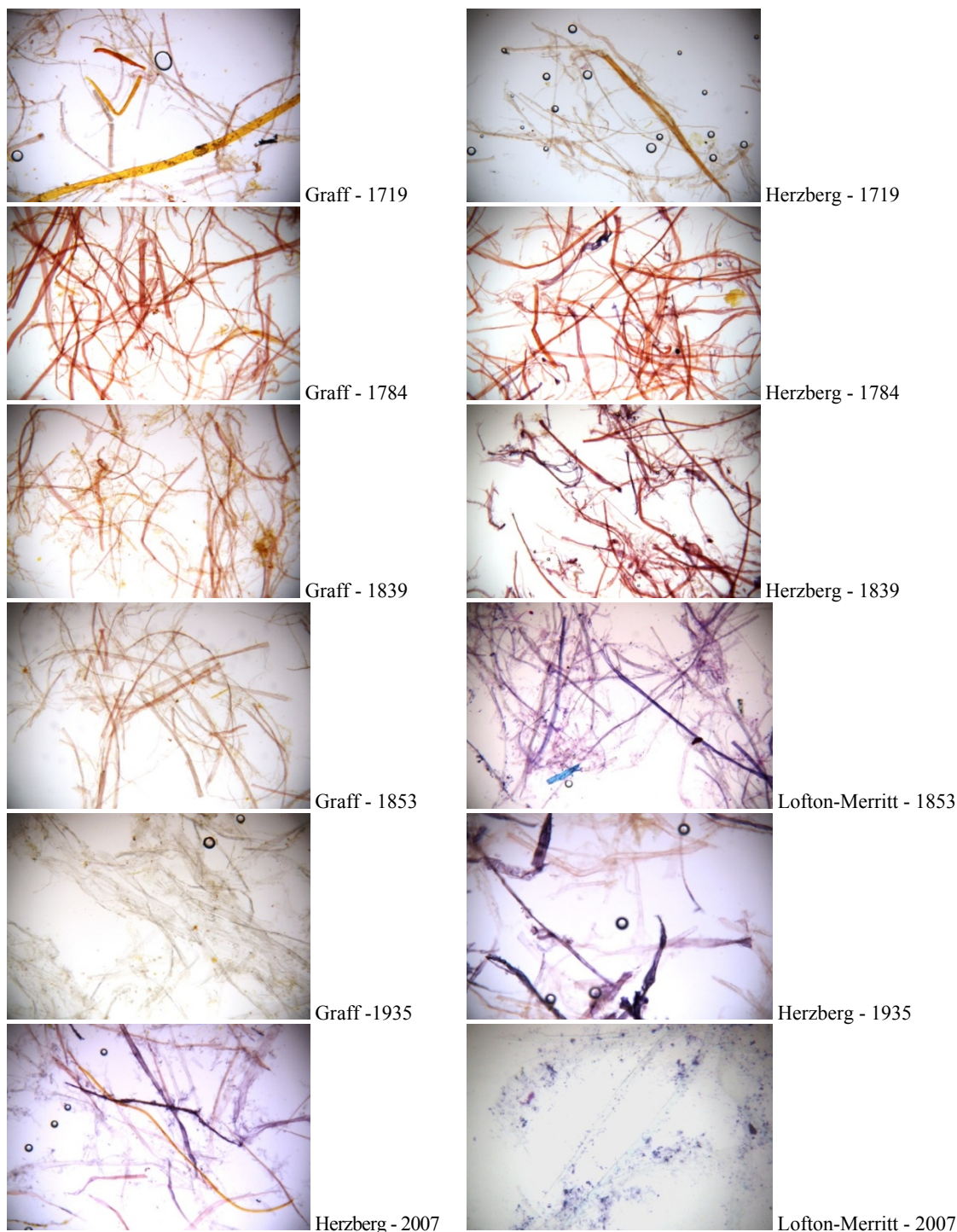
Vážený priemer dĺžky vlákna poukazuje na relatívnu zhodu medzi všetkými faktormi pre jednotlivé vzorky. Miera zhody je väčšia pre buničiny vyrobené z kratších vlákien (TURUNEN *et al.* 2005). SAWOSZCZUK *et al.* (2007) poukázali na pokles aritmetického priemeru vlákien, ktorý lineárne koreluje s poklesom hodnôt priemerného polymerizačného stupňa celulózy u vzoriek papiera, ktoré boli starnuté dlhý čas, alebo u vzoriek, u ktorých došlo k zvýšeniu miery hydrolýzy celulóзовých reťazcov. Viacerí autori (MOLTEBERG, HØIBØ 2006, NISKANEN 1998, SETH, PAGE 1988) uvádzajú závislosť medzi dĺžkou vlákna a pevnosťou papiera (tržnej dĺžky a indexu dotrhnutia). ČABALOVÁ *et al.* (2013) namerali u papiera knihy z roku 1853 o 25,68 % vyššie hodnoty tržnej dĺžky v porovnaní s papierom knihy z roku 1839.

Z uvedených výsledkov vyplýva, že najvyššie hodnoty váženého a aritmetického priemeru boli zistené u papierov knihy z roku 1935. Mikroskopická analýza potvrdila, že tento papier bol vyrobený z ihličnáčovej buničiny (obr. 8) a ihličnáčové vlákna sú dlhšie ako listnáčové (FIŠEROVÁ *et al.* 2009). Vážený priemer dĺžky vlákien knihy z roku 1719 bol 0,98 mm a aritmetický 0,43 mm (obr. 7). Podobné výsledky na Kajaani namerali BARRETT (1989), pričom vážený priemer vlákien knihy z roku 1711 bol 0,92 mm a aritmetický 0,45 mm. Podľa KILPINENA (1994) sa v minulosti na výrobu papiera používali kratšie bavlnené vlákna (3–5 mm).

CÖPÜR a MAKKONEN (2007) (FS-100) uvádzajú priemernú dĺžku vlákien z borovicovej sulfátovej buničiny 1,77 mm, MOLTEBERG, HØIBØ (2006) (FQA) dĺžku sulfátových buničinových vlákien smreka obyčajného 2,27 mm, HILDÉN *et al.* (2005) (SEM) dĺžku 2–4 mm a šírku 20–40 μm , Čabalová (2011) (FT) dĺžku zmesi ihličnáčových vlákien sulfátovej buničiny od 2,193 mm až po 2,227 mm.

Mikroskopickou analýzou vlákien bolo zistené, že papiere kníh tlačené v rokoch 1719, 1784, 1839 a 1853 boli vyrobené prevažne z handroviny (bavlna, ľan, konope),

kniha z roku 1853 obsahuje vlákna ihličnáčovej polobuničiny a podľa ČABALOVEJ *et al.* (2011) tiež zvýšený podiel D-manózy, čo potvrdzuje prítomnosť ihličnáčových vlákien v papieri. Papier knihy z roku 1935 bol vyrobený prevažne z bielenej ihličnáčovej buničiny a kniha z roku 2007 zo zmesi bielenej listnáčovej a ihličnáčovej buničiny (žlté ihličnáčové vlákno na obr. 8: Herzberg 2007).



Obr. 8 Mikroskopické snímky vlákien (príslušné farbivo podľa ČSN ISO 9184 a rok tlače knihy, zväčšenie 100 krát).

Fig. 8 Microscopic pictures of fibres (the colouring liquids according to ČSN ISO 9184 and the year of book production, magnification 100 times).

Papier z roku 2007 vykazuje vysoký podiel sacharidov xylánového typu, čo znamená, že buničina bola vyrobená prevažne z listnatých drevín (ČABALOVÁ *et al.* 2011).

ZÁVER

V predloženom príspevku sú prezentované zistené distribúcie dĺžky vlákien analyzovaných prístrojom Kaajani FS-100, doplnené o mikroskopické snímky jednotlivých druhov vlákien obsiahnutých v historických papierových dokumentoch. Najväčší podiel vlákien v papieroch z 18. a 19. a 20. storočia sa nachádza v dĺžkových intervaloch od 0,51–0,92 mm (od cca 34–52 %), v papieri z roku 2007 bolo 53,84 % vlákien v intervale medzi 0,72 mm a 1,13 mm. Papiere z rokov 1784, 1835 a 1935 obsahujú tiež určitý podiel dlhých vlákien o čom svedčia vyššie hodnoty ich váženého a aritmetického priemeru.

Mikroskopickou analýzou bolo zistené, že papiere kníh z 18. a 19. storočia boli vyrobené prevažne z handroviny (bavlna, ľan, konope). Výroba papiera krátko po roku 1850 sa vyznačovala miešaním kvalitnej handroviny a drevoviny, neskôr vlákna z dreva – drevovina a buničina nahradili handry úplne. Preto kniha z roku 1853 obsahuje okrem handroviny tiež ihličnáčové vlákna. Papier z roku 1935 bol vyrobený prevažne z bielenej ihličnáčovej buničiny, a kniha z roku 2007 z bielenej listnáčovej buničiny (obsahuje tiež určitý podiel ihličnáčových vlákien).

LITERATÚRA

- BARRETT, T. D. 1989. Early European Papers/Contemporary Conservation Papers: A Report on Research Undertaken from 1984 through 1987. *The Paper Conservator*, 13: 57–65, 1989, ISSN 0309-4227.
- BENIAČOVÁ, I. 2011. Ochrana dokumentov prehľad histórie výroby papiera a hodnotenie knižných dokumentov. *Knižnica*, 2011, 12(3).
- BENNIS, H., BENSLIMANE, R., VICINI, S., MAIRANI, A., PRINCI, E. 2010. Fibre width measurement and quantification of filler size distribution in paper-based materials by SEM and image analysis. *Journal of Electron Microscopy*, 2010, 59(2): 91–102, ISSN 0022-0744.
- BUČKO, J. 2001. Chemické spracúvanie dreva v teórii a praxi. 2. vyd. Zvolen : TU, 2001, 427 s. ISBN 674.02(075.8).
- CÖPÜR, Y., MAKKONEN, H. 2007. Precision and Accuracy Studies with Kaajani Fiber Length Analyzers. *Journal of Applied Sciences*, 2007, 7(7): 1043–1047, ISSN 1812-5654.
- ČABALOVÁ, I. 2011. Dimenzionálne zmeny recyklovaných buničninových vlákien. In *Waste Forum*, 2011, vol. 4, CEMC – České ekologické manažerské centrum, s. 253–261, ISSN 1804-0195.
- ČABALOVÁ, I., BRIŠKÁROVÁ, A., KAČÍK, F. 2011. Analýza sacharidov v procese starnutia papiera. In *Selected processes at the wood processing [CD-ROM]*. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene. 2011. 1–7. ISBN 978-80-228-2207.
- ČABALOVÁ, I., BRIŠKÁROVÁ, A., KAČÍK, F. 2013. Degradácia lignocelulóзовých materiálov a ich ochrana. 1. vyd. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2013. 82 s., ISBN 978-80-228-2444-6.
- ČSN ISO 9184 (časť 1–5): 1993. Papier lepenka a vlákniiny. Stanovení vlákninového složení, Časť 1 Obecná metoda, Časť 2 Návod k vybarvování, Časť 3 Herzbergova vybarvovací zkouška, Časť 4 Graffova “C” vybarvovací zkouška, Časť 5 Lofton-Merrittova vybarvovací zkouška.
- FIŠEROVÁ, M, GIGAC, J, BALBERČÁK, J. 2009. Relationship between fibre characteristics and tensile strength of hardwood and softwood kraft pulps. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2009, 44(7–8): 249–253, ISSN 0576-9787.
- GEFFERTOVÁ, J., GEFFERT, A. 2012. Rozmerové charakteristiky vlákien vybraných klonov dreviny *Salix viminalis* – ÚLV, ORM, RAPP. *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen*, 54(2): 15–22, ISSN 1336-3824.

- HILDÉN, L., VÄLJAMÄE, P., JOHANSSON, G. 2005. Surface character of pulp fibres studied using endoglucanases. *Journal Biotechnology*, 2005, 118(4): 386–397, ISSN 0168-1656.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., JABLONSKÝ, M., KATUŠČÁK, S. 2009. Cellulose degradation in newsprint paper ageing. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94: 1509–1514, ISSN 0141-3910.
- KATUŠČÁK, S., BAKOŠ, D., BUKOVSKÝ, V., REHÁKOVÁ, M., VIZÁROVÁ, K., RYCHLÝ, J. 2004. Záchrana, stabilizácia a konzervovanie tradičných nosičov informácií v Slovenskej republike. Štátny program výskumu a vývoja, Záverečná správa, Bratislava, marec 2009.
- KILPINEN, O. 1994. Nonwood specialty pulps. In *Tappi Nonwood Plant Fiber Progress Report*, (21): 9–18.
- MOLTEBERG, D., HØIBØ, O. 2006. Development an variation of wood density, kraft pulp yeild and fibre dimension in young Norway spruce (*Picea abies*). *Wood Sci Technol. Norway*, 2006, 40(3): 173–189, ISSN 0043-7719.
- NISKANEN, K. 1998. Paper physics. Fapet Oy, Helsinki, Finland, ISBN 952-5216-16-0.
- ROBERTSON, G., OLSON, J., ALLEN, P., CHAN, B., SETH, R. 1999. Measurement of fiber length, coarseness, and shape with the fiber quality analyser. *Tappi Journal*, 1999, 82(10): 93–98, ISSN 0734-1415.
- SAWOSZCZUK, T., WANDELT, P., BARAŃSKI, A., ŁAGAN, J.M. 2007. Degradation of paper as studied by fiber length measurements after hydrodynamical treatment. In *Durability of paper and Writing*, pp. 78–81.
- SETH, R.S. 2003. The measurement and significance of fines. *Pulp & Paper Canada*, 2003, 104(2, III): 41–44, ISSN 0316-4004.
- SETH, R.S., PAGE, D.H. 1988. Fibre properties and tearing resistance. *Tappi Journal*, 1988, 71(2): 103–107, ISSN 0734-1415.
- TURUNEN, M., LE NY, C., TIENVIERI, T., NIINIMAKI, J. 2005. Comparison of Fiber Morphology Analyzers. *Appita Journal*, 2005, 58(1): 28–32, ISSN 1038-6807.
- WATERHOUSE, J.F., BARRETT, T.D. 1991. The aging characteristics of European handmade papers: 1400–1800. *Tappi Journal*, 1991, 74(10): 207–212, ISSN 0734-1415.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla za podpory SGFChT 04/2104.

Adresa autorov

Ing. Jan Gojny, Ph.D., Ing. Břetislav Češek, CSc., Ing. Ondřej Mikala
 Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická
 Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
 Oddělení dřeva, celulózy a papíru
 Studentská 95
 532 10 Pardubice
 Česká republika
 jan.gojny@upce.cz

Ing. Iveta Čabalová, PhD.
 Technická univerzita vo Zvolene
 Drevárska fakulta
 Katedra chémie a chemických technológií
 T. G. Masaryka 24
 960 53 Zvolen
 Slovenská republika
 cabalova@tuzvo.sk