

TRŽNÁ DĚŽKA A MAKROMOLEKULOVÉ VLASTNOSTI PAPIEROV V HISTORICKÝCH KNIHÁCH

BREAKING LENGTH AND MACROMOLECULAR CHARACTERISTICS OF PAPERS FROM HISTORICAL BOOKS

Iveta Čabalová - František Kačík – Anna Briškárová

ABSTRACT

Ageing of paper is a serious problem for library and archival documents. Durability and longevity of these documents depends on the quality used paper. The reason is the process of paper ageing and its degradation that affected polysaccharide chain of cellulose macromolecules. Acid catalysed hydrolysis is an important factor causing the decrease in paper strength properties.

Molecular weight of celluloses from samples of various papers from historical books (3 samples from 18th century, 3 samples from 19th century and 1 sample from 21st century) were studied by gel permeation chromatography (GPC) and breaking length of papers according to standard STN 50 0340.

Correlation between the breaking length of paper and the degree of polymerization of cellulose chains has not been confirmed. The reason may be due to different materials from which were made the papers, pulp production methods and conditions which were exposed these books (light, heat, humidity). The lowest breaking length and the highest degree of polymerization (DP) were measured by paper from the year of 1763.

Kľúčové slová: historical books, breaking length, degree of polymerisation, GPC.

ÚVOD

Podľa LEŠIKARA (2006) bolo zaznamenaných niekoľko významných a zásadných medzníkov v histórii papiera, ktorá trvá už takmer dvetisíc rokov v jeho výrobe a spracovaní.

Od zavedenia výroby ručného papiera v Európe boli hlavnou surovinou k jeho produkcii handry (surovina: ľan, bavlna, konope, juta), ktoré tvorili zvyšky obnoseného odevu a šatstva, tkanín, v prímorských zemiach lodné plachty, rybárske siete. Nemohli byť znečistené vlnou alebo hodváhom a neskôr ani syntetickými respektíve minerálnymi vláknami. Na začiatku sa pre kvalitný papier používali výhradne biele handry, pretože do konca 18. st. neboli známe chemické bieliace prostriedky.

Pri výrobe papiera sa z handier a vody uvarila kaša, ktorú vo veľkých kadiach miešali a rozťkali drevenými kladivami na vodný pohon. Táto hmota sa glejovala a potom do nej ponárali sitá a nechali sa odkvapkať. Hárok papiera sa ešte hladil, alebo lisoval na ručnom lise a sušil (DECKER 1971, BENIAČOVÁ 2011). Neustále sa hľadali náhrady za nedostatkové handry. V roku 1840 sa na výrobu papiera začala používať drevoovina

a o 30 rokov neskôr buničiny (CEDZOVÁ, KATUŠČÁK 2006). Francúzsky fyzik Reamur navrhol, aby sa papier vyrábala z dreva. Prvé použitie dreva na výrobu papiera bolo zaznamenané v roku 1769, ale až v polovici 19. storočia sa výroba papiera z drevitej kaše dostáva do povedomia širšej verejnosti. V 18. storočí sa aktivita remeselníkov preniesla do manufaktúr. V roku 1799 si nechal N. L. Robert patentovať papierenský stroj, ktorý využíval súvislý pás drôteného sitá miesto práčneho nabrania jednotlivých listov na rám. Strojom vyrobený papier bol oveľa kvalitnejší a produktivita výroby sa zvýšila tak, že postupne vytlačila ručne vyrábaný papier. V súčasnosti sa pri výrobe papiera najprv pripravuje papierovina, ktorá nateká na sito papierenského stroja, odvodňuje sa, zbavuje sa podielu vody lisovaním, sušením a po ochladení sa navíja do kotúčov. Vyrobený papier sa upravuje na taký rozmer, v akom ho možno na žiadaný účel použiť (BUČKO 2001, LEŠIKAR 2006).

Na kvalitu papiera má rozhodujúci vplyv spôsob výroby buničiny. Ak sa buničina (papierovina) na výrobu papiera vyrábala z kvalitných prírodných surovín, t.j. z handier, bol urobený prvý krok k ich vysokej životnosti. Takto vyrobený papier aj po 300–400 rokoch má veľmi dobré vlastnosti.

V závislosti od výroby papiera sa v priebehu času menili aj vlastnosti papierových dokumentov. Z pohľadu zachovania kultúrneho dedičstva je veľmi dôležité sledovať charakter starších papierov a vyvíjať metódy na ich zachovanie.

Starnutie je vážny problém pre archívne spoločenstvá a mechanizmu starnutia sa vedci zaoberajú mnoho desaťročí s cieľom vyvinúť metódy na spomalenie prípadne zastavenie tohto procesu. Sledujú sa mnohé vlastnosti ako belosť, zmena farby a strata mechanických vlastností a ich korelácia so štruktúrnymi charakteristikami materiálov v papieri, zmena priemerného polymerizačného stupňa (PPS) celulózy, zvýšenie podielu nízkomolekulových frakcií (BANSÁ 2002, HAVERMANS 2003, REHÁKOVÁ *et al.* 2003, VIZÁROVÁ *et al.* 2003, GEFFERTOVÁ *et al.* 2004, CALVINI, GORASSINI 2006, KAČÍK *et al.* 2008, ČABALOVÁ *et al.* 2011a,c), kyslosť papiera (KAČÍK *et al.* 2010, JABLONSKÝ *et al.* 2011, ČABALOVÁ *et al.* 2011b).

Kvalita dokumentu po mnohých rokoch archivovania je výsledkom vzájomného pôsobenia všetkých faktorov. Zvlášť treba venovať pozornosť vystaveniu papiera – dokumentu – pôsobeniu svetla, čo neskôr vplýva na zmeny vlastností papiera počas archivovania, možno povedať, že svetlo pôsobí ako ich iniciátor a katalyzátor. Poškodenie papiera pôsobením svetla vyvolávajú dva procesy – fotochemická reakcia a vplyv radiačného tepla (PORCK 2000, VIZÁROVÁ *et al.* 2003).

Niektoré práce (CEDZOVÁ *et al.* 2005, KRONEK *et al.* 2005, GEFFERTOVÁ *et al.* 2008, ČABALOVÁ *et al.* 2011a,b) poukázali na súvislosť medzi pevnosťou papiera a stupňom polymerizácie celulóзовých reťazcov.

Cieľom tejto práce bolo charakterizovať mechanické a makromolekulové vlastnosti historických papierových dokumentov v závislosti od ich veku.

MATERIÁL A METODIKA

V experimentálnej časti bol ako vzorkový materiál použitý papier z historických kníh 18. a 19. storočia (obr. 1–6) a jedna vzorka papiera z 21. storočia (obr. 7).

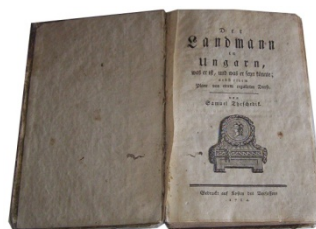
Pevnosť papiera je daná pevnosťou jednotlivých vlákien a pevnosťou väzieb medzi nimi. Tržná dĺžka, ktorá je jednou z najdôležitejších vlastností papiera sa u papierov z historických kníh merala v súlade s normou STN 50 0340. Na výpočet tržnej dĺžky bolo potrebné zistiť plošnú hmotnosť týchto papierov podľa normy STN EN ISO 536 (50 0310).



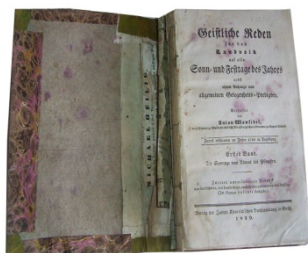
1714



1763



1784



1839

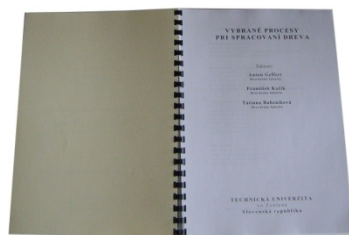


1853



1869

Obr. 1-6 Historické knihy z 18. a 19. storočia
Fig. 1-6 Historical books from 18th and 19th century



2002

Obr. 7 Kniha z 21. storočia.
Fig. 7 Book from 21st century.

Stanovenie PPS, polydisperzity (PD), hodnôt M_w (hmotnostná mólová hmotnosť), M_n (číselná mólová hmotnosť), M_z , M_{z+1} (zetové mólové hmotnosti) sa vykonalo gélovou permeačnou chromatografiou (GPC) trikarbanilátov celulózy (CTC).

Pri tejto metóde sa sleduje závislosť elučného objemu od veľkosti molekúl a z nameraných údajov sa dajú vypočítať rôzne hodnoty mólových hmotností (M_n , M_w , M_z , M_{z+1}), polydisperzita a PPS celulózy. Príprava CTC predstavovala derivatizáciu celulózy na trikarbanilát podľa KAČÍKA a KAČÍKOVEJ (2007).

Trikarbaniláty buničín sa po vysušení rozpustili v tetrahydrofuráne (THF) a analyzovali metódou gélovej permeačnej chromatografie (KAČÍK *et al.* 2009).

Namerané údaje boli vyhodnocované programom HSM – HPLC Software Manager (Hitachi). Hodnoty mólových hmotností a PPS boli vypočítané po konverzii dát do programu Clarity (DataApex). Kolóna bola kalibrovaná štandardami polystyrénov (Polymer Laboratories). Zo získaných údajov o retenčných časoch pri GPC polystyrénových štandardov bola zostrojená kalibračná závislosť $\log(M) = f(V_e)$ (KAČÍK *et al.* 2007). Na stanovenie mólových hmotností sa použila univerzálna kalibrácia s koeficientmi pre CTC: $K = 2,01 \cdot 10^{-5}$ a $\alpha = 0,92$ (VALTASSARI, SAARELA 1975).

Z jednotlivých kníh bola odobratá vzorka papiera pre mikroskopiu.

VYHODNOTENIE A DISKUSIA

Pre lepšiu charakterizáciu papierov z historických kníh boli vzorky sledované mikroskopicky, pričom cieľom bolo zistiť druh rastlinného materiálu, z ktorého boli knihy vyrobené. Z uvedených snímok (obr. 8) možno konštatovať, že knihy z rokov 1714, 1763, 1784, 1839 a 1853 boli vyrábané z ľanu resp. z konope. V niektorých krajinách (Nemecko, Francúzsko, Španielsko, Rakúsko) sa aj v súčasnosti nachádzajú papierne, ktoré vyrábajú papier z konope. Tento papier dobre odoláva rozkladu a časom nežltne. Doterajšie poznatky hovoria o väčšej pevnosti konopného vlákna, čo umožňuje viacnásobnú recykláciu vzhľadom k drevným vláknam. Z dlhších vlákien sa vyrába vysokokvalitný papier na knihy, časopisy a kancelárske potreby, zatiaľ čo kratšie vlákna slúžia na noviny, toaletné papiere a baliaci materiál. Nízky obsah lignínu v konope umožňuje ekologicky prijateľnejšie bielenie bez použitia silných zlúčenín chlóru, ktoré sa nahrádzajú peroxidom vodíka. Konopný papier odoláva rozkladu a časom nežltne ako drevnatý papier. V skutočnosti sa nedávno našiel konopný papier starý 1 500 rokov (grower.cz). Mriežkovitá štruktúra vlákna knihy z roku 1869 svedčí o tom, že papier bol vyrobený z drevoviny a papier z roku 2002 z buničiny.

Plošná hmotnosť papiera sa chápe ako hmotnosť papiera na plochu. Najčastejšie používanou jednotkou je g/m^2 . Charakteristiky ako pevnosť, hrúbka papiera a špecifický objem závisia na plošnej hmotnosti.

V súčasnej dobe majú **plošnú hmotnosť** 80 g/m^2 papiere kancelárske, farebné papiere vyrábané z recyklovaných vlákien, xeroxový recyklovaný papier, obálky, Plotterové role, pauzovací papier a iné. Tabuľka č. 1 uvádza priemerné hodnoty plošných hmotností papierov analyzovaných kníh.

Tab. 1 Plošná hmotnosť papierov z kníh

Tab. 1 Basic weight of paper from books

vek kníhy	1714	1763	1784	1839	1853	1869	2002
plošná hmotnosť (g/m^2)	96,2	91,3	81,7	87,9	85,7	99,4	79,4

Najvyššiu plošnú hmotnosť mali papiere v knihe z roku 1869. Priemerná plošná hmotnosť papierov z historických kníh bola vysoká, používali sa rôzne spôsoby výroby, papier nebol vo všetkých miestach rovnako hrubý. Uvedením papierenského stroja do výroby, roku 1799 Francúzom Luis Robertom, sa tento problém výrazne eliminoval.

Sledovanie zmien mechanických vlastností poukazuje na použiteľnosť materiálu. Mechanické vlastnosti sú úzko prepojené so stratou PPS počas starnutia (ZOU *et al.* 1996, ZERVOS 2010). Najviac stanovovaná je odolnosť proti prehýbaniu, teda stanovenie počtu dvojohybov, aj napriek vysokej citlivosti tejto metódy a nízkym počtom opakovaní (ZERVOS 2007, SHANANI *et al.* 2000, ZERVOS, MOROPOULOU 2006). Z ďalších významných mechanických vlastností sa stanovuje tržná dĺžka, nulová tržná dĺžka, pevnosť v ťahu a pevnosť za mokra, ktorá je dôležitým ukazovateľom pri sieťovaní a kryštalinite celulózy. Všetky mechanické vlastnosti počas starnutia klesajú.

Z uvedených výsledkov (obr. 9) vyplýva, že najnižšie pevnosti mali papiere najstaršie až po rok 1839. V prípade vytvárania poloacetálových väzieb dochádza v bavlnených papieroch k rýchlej strate pevnosti v ťahu alebo môže dôjsť k zvýšeniu pevnosti za mokra v prípade papierov vyrobených z krátkej bavlny (NEVELL 1985).



1714



1763



1784



1839



1853



1869a

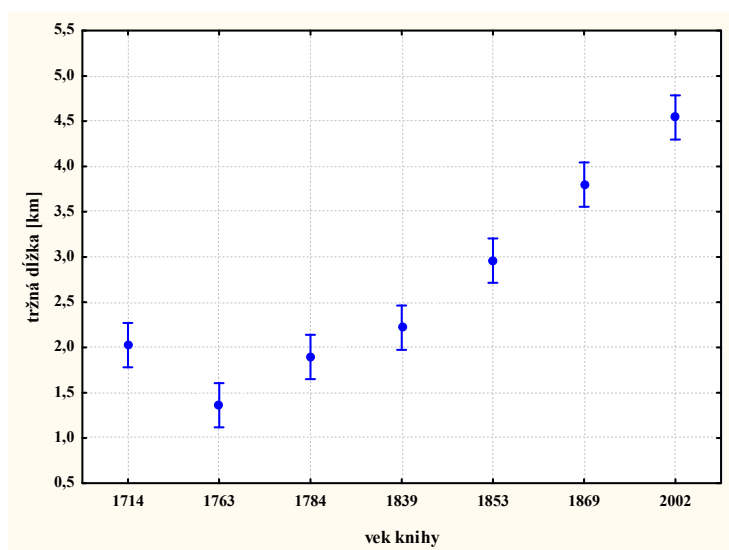


1869b



2002

**Obr. 8 Mikroskopické snímky papierov z historických kníh.
Fig. 8 Microscopic photos of papers from historical books.**

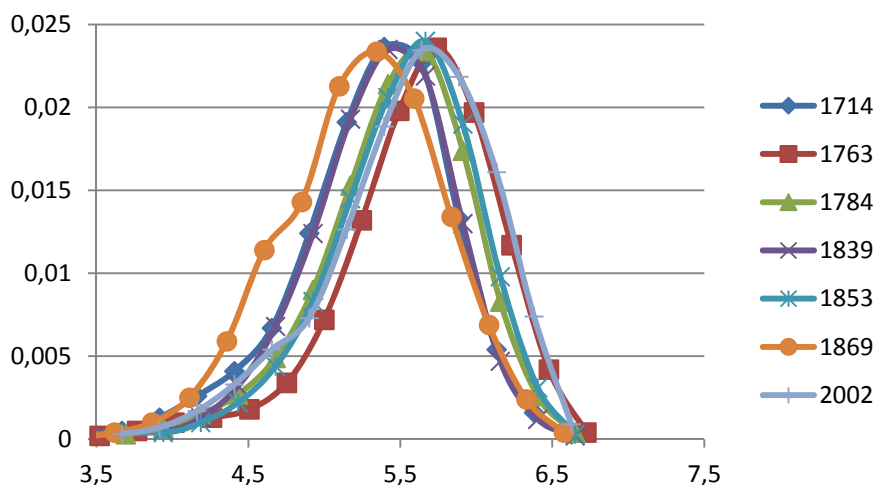


Obr. 9 Tržná dĺžka papierov z kníh.
Fig. 9 Breaking length of papers from books.

Zavedením výroby buničiny v polovici 19. storočia malo za následok výrobu kvalitnejších druhov papierov, čo sa prejavilo zvýšením tržnej dĺžky papierov v roku 1853 a nárast pevnosti papiera pokračuje až do súčasnosti (rok 2002).

Z pohľadu štatistiky je vplyv faktora veku papiera na jeho tržnú dĺžku (TD) jednoznačný. Duncanov test hladín významnosti poukázal na štatisticky signifikantnú závislosť medzi tržnými dĺžkami papierov z jednotlivých kníh navzájom.

Starnutie, ktoré je výsledkom hydrolýzy a oxidácie celulózy, spôsobuje zmeny vo vlastnostiach papiera. Jedným z ukazovateľov významných zmien je aj sledovanie distribúcie mólových hmotností celulózy a **priemerného polymerizačného stupňa** (PPS), ktoré majú významný vplyv na mechanické vlastnosti, čo sa prejaví aj na pevnosti papiera.



Obr. 10 MWD (distribúcie mólových hmotností) papierov z kníh.
Fig. 10 MWD (molecular weight distribution) of papers from books.

Z uvedených výsledkov vyplýva, že najväčší PPS majú papiere z roku 1763 (Tab. 5). Dĺžka celulóзовých reťazcov závisí aj spôsobu výroby papiera. V tomto období sa pre

výrobu papiera používal textilný odpad, staré handry, ale aj rastlinné vlákna. ČABALOVÁ *et al.* (2011d) pri analýze sacharidov zaznamenali práve u papierov z tohto roku najvyšší podiel glukózy z celulózy a veľmi nízky obsah ostatných sacharidov (čo znamená, že vplyvom degradácie sa odbúral takmer všetok hemicelulózový podiel). Porovnateľná hodnota PPS celulóзовých reťazcov je u papierov vyrábaných v súčasnosti, rok 2002, kde spôsoby výroby papiera sú omnoho dokonalejšie. Papier, pochádzajúci z tohto obdobia bol vyrobený z buničiny. Analýza sacharidov poukázala na pomerne vysoký obsah D-xylózy, čo znamená, že daný papier bol vyrobený z listnáčovej buničiny. Pre tento papier je charakteristický tiež vysoký podiel hemicelulóz, čo značí, že u neho nedošlo k tak významnej degradácii ako u ostatných sledovaných papierov. Konkrétny zborník bol zhotovený vo vydavateľstve Technickej univerzity vo Zvolene a uchovávaný v suchých podmienkach bez pôsobenia svetla.

Od polovice 19. storočia sa začali používať iné spôsoby výroby papiera. Okrem drevoviny, to boli aj kyslé sulfitové, neskôr aj sulfátové postupy a naďalej prebiehalo glejenie prírodnými glejivami. Technológie výroby papiera sa stále zdokonaľovali a snaha výrobcov bola vyrobiť papier z kvalitného materiálu s dobrou pevnosťou o čom svedčí aj nárast PPS zo 725 (rok 1839) na 1019 (rok 1853). Kniha z roku 1853 sa vyznačuje vyšším obsahom D- glukózy a tiež D- manózy, teda papier mohol byť vyrobený z ihličnáčových drevín (ČABALOVÁ *et al.* 2011d).

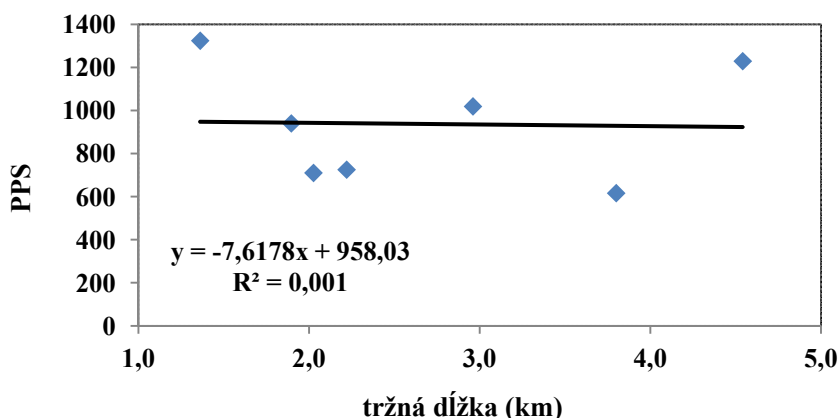
Tab. 2 Výsledné hodnoty M_n , M_w , M_z , M_{z+1} , PD, PPS vzoriek papiera z kníh.
Tab. 2 Results of M_n , M_w , M_z , M_{z+1} , PD, DP on samples of papers from books.

Vek papiera	M_n	M_w	M_z	M_{z+1}	PD	PPS
1714	27077	115086	269349	486196	4,25	710
1763	45199	214407	433151	664394	4,74	1324
1784	40542	152308	325877	543250	3,76	940
1839	39040	117466	259453	480063	3,01	725
1853	50650	165046	336313	536748	3,26	1019
1869	22172	99853	284157	515219	4,50	616
2002	39259	199126	423645	618778	5,07	1229

Priemernú hodnotu PPS celulózy 710 sme zaznamenali u knihy z roku 1714 a podobnú 725 u knihy z roku 1839. Nízka hodnota PPS je dôsledkom mnohých chemických reakcií, ktoré za 300 rokov prebehli v papieri. Degradčné reakcie v papieri môžu byť urýchľované vyššou teplotou a vlhkosťou (KRKOŠKA *et al.* 1992).

Na grafe mólových hmotností možno pozorovať pri vzorke papiera z roku 1869 dvojité píky. Pri vyšších mólových hmotnostiach maximum zodpovedá celulóze, píky pri nižších mólových hmotnostiach zodpovedá hemicelulózam. Kniha z tohto roku vykazuje vysoký podiel hemicelulóz xylánového typu, ktoré sú náchylnejšie na degradáciu najmä teplom, oxidáciou a hydrolýzou. Z toho dôvodu je nutné venovať zvýšenú pozornosť pri jej ochrane (ČABALOVÁ *et al.* 2011d). Zrejme aj v dôsledku používania kyslých glejív došlo k výraznej degradácii makromolekulových reťazcov, v dôsledku čoho môžeme pozorovať výrazné zníženie hodnoty PPS celulózy. Taktiež podľa ČABALOVEJ *et al.* (2011d) klesol podiel glukózy u papierov z tohto roku o cca 10 % v porovnaní s ostatnými papiermi.

Z pohľadu štatistiky je vplyv veku papiera na jeho PPS jednoznačný. Duncanov test hladín významnosti poukázal na štatisticky významnú závislosť medzi PPS jednotlivých kníh navzájom.



Obr. 11 Korelácia medzi tržnou dĺžkou a PPS.
Fig. 11 Correlation between breaking length and DP.

Korelácia medzi sledovanými vlastnosťami sa nepotvrdila (obr. 11).

ZÁVER

Z uvedených výsledkov vyplýva jednoznačný signifikantný vplyv veku knihy na tržnú dĺžku a priemerný polymerizačný stupeň celulózy. V tejto práci sa nepotvrdila vzájomná závislosť medzi pevnosťou papiera a stupňom polymerizácie celulóзовých reťazcov. Dôvodom môžu byť rôzne materiály, z ktorých boli papiere vyrobené, spôsoby výroby buničiny, podmienky, ktorým boli tieto knihy vystavené (svetlo, teplo, vlhkosť). Tržná dĺžka papierov z kníh vyrobených do roku 1839 mala najnižšiu hodnotu. Po tomto roku, po zavedení papierenského stroja do výroby, sa tržná dĺžka papierov zvyšuje. Pravdepodobne v dôsledku používania menej kvalitných materiálov, alebo materiálov, ktoré ľahko podliehajú degradácii, prípadne v dôsledku používania kyslých prídavných prostriedkov mali papiere z rokov 1714, 1839 a 1869 nízky PPS. Naproti tomu papier z roku 1763 s najvyšším PPS mal najnižšiu tržnú dĺžku. V tomto prípade sa nepotvrdila korelácia medzi tržnou dĺžkou papiera a priemerným polymerizačným stupňom zrejme v dôsledku rôzneho pôvodu kníh.

LITERATÚRA

- BANSA H. 2002. Accelerated Ageing of Paper : Some Ideas on its Practical Benefit. *Restaurator*. 2002, 23(2): 106–117.
- BENIAČOVÁ I. 2011. Prehľad histórie výroby papiera a hodnotenie knižných dokumentov. *Knižnica*. 2011, 12(3): 18–24.
- BUČKO J. 2001. Chemické spracúvanie dreva v teórii a praxi. Vysokoškolská učebnica. 2. vyd. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2001, s. 427, ISBN 674.02(075.8)
- CALVINI P., GORASSINI A. 2006. On the Rate of Paper Degradation : Lessons From the Past. *Restaurator*. 2006, 27: 275–290.
- CEDZOVÁ M., KATUŠČÁK S. 2006. Porovnanie deacidifikačných metód novinového papiera s rôznou hodnotou pH. *Papír a celulóza*, 2006, 61(1): 10–12.
- CEDZOVÁ M., VRŠKA M., SZEIFFOVÁ G. 2005. The comparison of deacidification of the pre-aged degraded newsprint paper and new newsprint paper. *Chemické Listy*, 2005, 99: 442–444.

- ČABALOVÁ I., KAČÍK F., GEFFERT A., KAČÍKOVÁ D. 2011a. The effects of recycling and its environmental impact. (Elżbieta Broniewicz, ed.). In: Environmental management in Practice. INTECH, 2011, s. 329–350. ISBN 978-953-307-686-7.
- ČABALOVÁ I., KAČÍK F., HODULOVÁ J. 2011b. Stanovenie karboxylových kyselín lignocelulózových materiálov. In: Selected processes at the wood processing [elektronický zdroj]. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2011. s. 23–29. ISBN 978-80-228-2207-7.
- ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., SIVÁK, J. 2009. Zmeny distribúcie mólových hmotností celulózy pri recyklácii buničínových vlákien. *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen*, 2009, 51(1): 11–17.
- ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., SIVÁK, J. 2011c. The changes of polymerization degree of softwood fibers by recycling and ageing process. *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen*, 2011, 53(1): 61–64.
- ČABALOVÁ I., BRIŠKÁROVÁ A., KAČÍK F. 2011d. Analýza sacharidov v procese starnutia papiera. In: Selected processes at the wood processing. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2011. s. 1–7. ISBN 978-80-228-2207-7.
- DECKER V. 1982. Dejiny ručnej výroby papiera na Slovensku. Martin : Matica slovenská, 1982, 224 s., ISBN 95-048-82.
- GEFFERTOVÁ J., GEFFERT A., ČABALOVÁ I. 2008. Hardwood sulphate pulp in the recycling process. *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen*, 2008, L(1): 73–81.
- GEFFERTOVÁ J., GEFFERT A., VACEK V. 2004. Vplyv vybraných faktorov na starnutie buničínových vlákien. In: Vybrané procesy pri spracovaní dreva. Zvolen : Technická Univerzita vo Zvolene. (CD – ROM). ISBN 80–228–1329–X.
- HAVERMANS J. 2003. The impact of European research on paper ageing and preventive conservation strategies. In: Protection and treatment of paper, leather and parchment. [online] 2003, s. 87–91. [cit. 2011.03.4.] Dostupné na internete: <http://www.heritage.xtd.pl/pdf/full_havermans.pdf>.
- JABLONSKÝ M., KATUŠČÁK S., KAČÍK F., KAČÍKOVÁ D. 2011. Changes in newsprint paper during accelerated ageing. *Cellulose Chem. Technol.*, 2011, 45(5–6): 405–411.
- KAČÍK F., ČABALOVÁ I., LAUROVÁ M., SIVÁK J. 2010. ATR-FTIR A HPLC charakterizácia historických papierových dokumentov. *Chemické listy*. 2010, 104(6): 455.
- KAČÍK F., KAČÍKOVÁ D. 2007. Charakteristika a analýza celulózy a jej derivátov. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2007, 92 s. ISBN 978-80-228-1819-3.
- KAČÍK F., KAČÍKOVÁ D., JABLONSKÝ M., KATUŠČÁK S. 2009. Cellulose Degradation in the Process of Newsprint Paper Ageing. In: *Polymer Degradation and Stability*, 2009, roč. 94, č. 9, s. 1509–1514
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., VACEK, V. 2008. Kinetika degradácie celulózy pri urýchlennom starnutí papiera. In: *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen*, 2008, 50(1): 83–90.
- KRONEK J., RYCHLÝ J., CZOMOROVÁ K., KLEINOVÁ A., KIRSCHNEROVÁ S., VIZÁROVÁ K., VRŠKA M. 2005. Vplyv chemickej modifikácie papiera na mechanické vlastnosti a termooxidačnú stabilitu. *ChemZi*, 2005, 1(1): 217.
- LEŠIKAR M. 2006. Základní operace zpracování papíru – řezání. *Papír a celulóza*, 2006, 61(9): 290–291.
- MARŠALA M., KUKA I., BUKOVSKÝ V., ŠVEHLOVÁ D. 2009. Najdôležitejšie parametre hodnotenia stálosti papierových dokumentov. *Knižnica*, 2009, 10(10): 35–38.
- PORCK H. J. 2000. Principles and techniques of artificial aging, Rate of Paper Degradation, European Commission on Preservation and Access. Amsterdam, 2000, s. 13–15.
- REHÁKOVÁ M., MIKULA M., ČEPPAN M., MALEC B. 2003. Proces starnutia a hodnotenie stability grafických zobrazení. *Chemické listy*, č. 1, zv. 97, str. 140–145, 2003.
- SHAHANI, C. J. *et al.* 2000. Accelerated aging of paper: I: Chemical analysis of degradation products, II: Application of Arrhenius relationship, III: Proposal for a new accelerated aging test. Final report. Preservation Research and Testing Division, Library of Congress. Washington. 2000. s. 411.
- STN 50 0340: 1998: Papier a lepenka. Určenie ťahových vlastností
- STN EN ISO 536 (50 0310): 1999: Papier a lepenka. Stanovenie plošnej hmotnosti.
- VALTASSARI L., SAARELA K. 1975. Determination of chain length distribution of cellulose by gel permeation chromatography using the tricarbanilate derivate. *Paperi ja Puu*. 1975, (1): 5–10.

VIZÁROVÁ K., CEDZOVÁ M., REHÁKOVÁ M., ŠUTÝ Š. 2003. Vplyv svetelnej expozície na zmeny vlastností súčasných papierov v priebehu urýchleného starnutia. *Papír a celulóza*. 2003, 58(9): 264–266.

ZERVOS S. 2007. Accelerated ageing kinetics of pure cellulose paper after washing, alkalization and impregnation with methylcellulose. *Restaurator*. 2007, 28: 55–69 ISSN: 0034-5806.

ZERVOS S. 2010. Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: A literature review. In: A. Lejeune, T. Deprez: *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses*. New York: Nova Science. ISBN: 978-1-60876-388-7. 2010. s. 155–203

ZERVOS S., MOROPOULOU A. 2006. Methodology and criteria for the evaluation of paper conservation interventions. Literature review. *Restaurator*. 27: 219–274. ISSN: 0034-5806. 2006.

ZOU, X. UESAKA T., GURNAGUL N. 1996. Prediction of paper permanence by accelerated aging I. Kinetic analysis of the aging process. *Cellulose*. 1996. 3: 243–267 ISSN: 09690239.

Pod'akovanie

Táto štúdia/publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Dobudovanie centra excelentnosti: Adaptívne lesné ekosystémy, ITMS: 26220120049, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.“ a projektu VEGA 1/0272/11.

Adresa autorov

Ing. Iveta Čabalová, PhD.

Prof. RNDr. František Kačík, PhD.

Ing. Anna Briškárová

Katedra chémie a chemických technológií

Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene

T. G. Masaryka 24

962 21 Zvolen

Slovenská republika

cabalova@tuzvo.sk

kacik@tuzvo.sk

anna.briskarova@tuzvo.sk