

VPLYV MODIFIKAČNÝCH ČINIDIEL NA DEGRADÁCIU CELULÓZY PRI URÝCHLENOM STARNUTÍ PAPIERA

INFLUENCE OF MODIFICATORY REAGENTS ON CELLULOSE DEGRADATION AT ACCELERATED AGEING

Anna Briškárová – František Kačík

ABSTRACT

Preservation of cultural heritage is an actual global problem. A great deal of culture heritage is formatted by information stored on lignocellulosic carriers. In present, treatment of these materials is realized by deacidification to eliminate main degradation mechanism - acid hydrolysis. Several new processes have been developed for complex protection of lignocellulosics to influence of various degradation mechanisms simultaneously. In this work three series of modified and one series of control (unmodified) samples were undergone to accelerated ageing at 98 °C for 0, 3, 5, 10 and 15 days. We compared the efficiency of multifunction modification system to effect of particular conservation substances (deacidification agent - magnesium ethoxide and titanium ethoxide (METE) and an antioxidant - 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (DAO3)) on samples of pure cellulose - Whatman paper. Degree of polymerization (DP) and molecular weight distribution (MWD) of cellulose samples were determined by gel permeation chromatography (GPC) as their cellulose tricarbonylates (CTC). DP of cellulose is linear function of time: $DP = A_0 + K \cdot DAY$ ($R^2 = 0.82-0.99$) in the investigated interval of accelerated ageing. Degradation rate of DP decreases 1.5-fold with application of DAO3; 5-fold with METE+DAO3 and 6-fold with METE as compared to unmodified sample.

Keywords: accelerated ageing, cellulose, degradation, gel permeation chromatography (GPC), modifying agents.

ÚVOD

Starnutie papiera je komplexný dej, zahrňujúci viacero mechanizmov prebiehajúcich súčasne. Deje sa môžu navzájom podporovať alebo si konkurovať v závislosti od skladby papiera a množstva vonkajších faktorov. Degradácia celulózy ako zložky papierenského vlákna je dôležitý jav v celulózo-papierenskom priemysle, pričom stálosť určuje životnosť papiera (ZOU *et al.* 1994). Veľká pozornosť je venovaná starnutiu papiera ako nosiča informácií, tvoriacich značnú časť kultúrneho dedičstva. K porozumeniu degradačných procesov je potrebné poznať degradačné mechanizmy hlavnej zložky papiera – celulózy (ZERVOS 2010, ČABALOVÁ 2012a).

Pre zachovanie papierových nosičov informácií boli vyvinuté stabilizačné technologické postupy, ktorých úlohou je zachovanie vlastností materiálu alebo zlepšenie jeho jednotlivých vlastností z hľadiska trvanlivosti (VIZÁROVÁ 2011) V súčasnosti sa

využíva najmä proces deacidifikácie. V súvislosti s obrovským množstvom papierových nosičov informácií, ktoré je potrebné ochrániť je činnosť v reštaurátorských a konzervačných laboratóriách nedostačujúca. Preto sa vyvíjajú postupy a technológie masovej deacidifikácie, pomocou ktorých sa zabezpečí konzervácia a účinná stabilizácia týchto materiálov naraz (CEDZOVÁ 2004, KIRSCHNEROVÁ 2009). Najviac využívané deacidifikačné činidlá sú založené na báze prvkov horčíka a vápnika, požívajú sa však aj dietylzinok, amoniak v kombinácii s etylénoxidom, deriváty metakrylátu, či oxid hlinitý (BUKOVSKÝ *et al.* 2005, BUKOVSKÝ, TRNKOVÁ 2005). Z hľadiska komplexnosti procesu starnutia a degradácie lignocelulóзовých materiálov sa vyvíjajú viacfunkčné modifikačné procesy, ktoré by inhibovali viaceré degradačných reakcií (kyslá hydrolýza, oxidácia a pod.) naraz alebo súčasne zlepšili niektoré vlastnosti papierových nosičov informácií (spevnenie) naraz (CEDZOVÁ 2004, KIRSCHNEROVÁ 2009, Jablonský *et al.* 2008, BOGAARD 2005).

Väčšina súčasných poznatkov o degradácii papiera a vplyvoch naň boli získané z experimentov urýchleného starnutia. Urýchlené starnutie je používané najmä pre hodnotenie konzervačných zásahov, ďalej pre testovanie vplyvu určitých parametrov vytvorených v papieri, a taktiež pre prípravu vzoriek, ktoré napodobujú zostarnutý papier pre kontrolu metodiky (PORCK 2000, ZERVOS 2007, 2010, ZERVOS, MOROPOULOU 2006, CALVINI, GORASSINI 2002, ČABALOVÁ 2012b).

Stupeň polymerizácie celulózy je najdôležitejší chemický ukazovateľ hodnotenia degradácie papiera. Jeho stanovenie je možné viacerými spôsobmi. Analýza pomocou gélovej permeačnej chromatografie má viaceré výhody, popri stanovení polymerizačného stupňa sa charakterizuje distribúcia mólových hmotností a určia sa aj viaceré priemery mólových hmotností (KAČÍK *et al.* 2009a, ČABALOVÁ, GEFFERT 2009). Priemerný polymerizačný stupeň je často spájaný s kinetikou degradácie celulózy (ZOU *et al.* 1996, ZERVOS, MOROPOULOU 2005, KOLAR *et al.* 2005, DING, WANG 2008, CALVINI 2008).

Cieľom práce bolo sledovanie vplyvu rôznych modifikačných sústav (deacidifikačná látka, antioxidant, kombinácia deacidifikačnej aj antioxidačnej látka) na spomalenie degradácie celulózy pri urýchlenom starnutí papiera.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V práci bola použitá vzorka Whatman predstavujúca najjednoduchší typ papiera zloženého z čistých celulóзовých vlákien bez obsahu lignínu a prídavných látok. Chromatografický papier, Whatman Chr1 papier je strojovo vyrobený z bavlnenej celulózy vysokej čistoty, s plošnou hmotnosťou 88g/m², dodaný firmou Whatman International Ltd.

Vzorka bola modifikovaná tromi modifikačnými sústavami:

1. METE - modifikačná sústava tvorená deacidifikačnou látkou: 10% hm. podvojný etanolát horečnato-titaničitý (METE) rozpustený v hexametyldisiloxáne (HMDO).
2. DAO3 - modifikačná sústava tvorená antioxidantom: 1% hm. 4-Amino-2,2,6,6-tetrametylperidín (DAO3) rozpustený v hexametyldisiloxáne (HMDO).
3. METE+DAO3 - modifikačná sústava zložená z deacidifikačnej aj antioxidačnej zložky: 10% hm. podvojný etanolát horečnato-titaničitý (METE) a 1% hm. 4-Amino-2,2,6,6-tetrametylperidín (DAO3) rozpustený v hexametyldisiloxáne (HMDO).

Blok papierov bol sušený 24 hodín v cirkulačnej sušiarňi (RH < 0,5 wt. %). Následne vložený do laboratórneho reaktora s inertnou atmosférou a modifikovaný 3 minúty príslušným modifikačným roztokom. Po sušení opäť v inertnej atmosfére boli testovacie modifikované bloky/vzorky kondicionované a klimatizované podľa normy ISO 187 pri

teplote (23 ± 1) °C a RV (50 ± 1) % a vystavené urýchlenému tepelnému starnutiu (VIZÁROVÁ *et al.* 2013).

Proces tepelného urýchleného starnutia prebiehal podľa normy ASTM D 6819-0242 v hermeticky uzavretom priestore. Metóda bola upravená použitím sklenených fliaš o objeme 500 cm³ s vylievacím krúžkom s PTFE tesnením namiesto sklenených uzatvárateľných trubíc. Vzorky uložené v cirkulačnej sušiarňi boli vystavené teplote 98 ± 1 °C po dobu 0, 3, 5, 10 a 15 dní. Po urýchlenom starnutí sa klimatizovali v súlade s normou ISO 187 (23 ± 1 °C, 50 ± 1 % RV) minimálne 24 hodín.

Stanovenie PPS, polydisperzity, hodnôt M_w , M_n , M_z , M_{z+1} bolo vykonané gélovou permeačnou chromatografiou (GPC), metódou derivatizovanej celulózy vo forme trikarbanilátov (CTC). Derivatizácia celulózy na trikarbaniláty (CTC) prebiehala podľa modifikovanej metódy publikovaných prác (EVANS *et al.* 1989, JOSEFSSON *et al.* 2002, FOSTON, RAGAUSKAS 2010). Zmes 50 mg celulózy, 8 ml pyridínu a 1 ml fenyilizokyanátu sa zahrieva 70 hodín v sušiarňi pri teplote 70 °C za občasného miešania. Po ochladení roztoku sa pridali 2 ml metanolu. Obsah banky sa za intenzívneho miešania pomaly po kvapkách vylieval do 150 ml roztoku metanol – voda (7 : 3). Zmes sa prefiltrovala, vzniknutá zrazenina sa premyla 50 ml roztoku metanol – voda (7 : 3) a 2-krát 50 ml vody. Trikarbaniláty sa vysušili voľne na vzduchu, potom vo vákuu pri teplote 50 °C. Vzorky trikarbanilátov celulózy sa rozpustili v tetrahydrofuráne (THF) a analyzovali za podmienok uvedených v práci KAČÍK *et al.* (2009b). Kinetický model degradácie papiera Whatman počas urýchleného starnutia bol vyhodnotený pomocou programu STATISTIKA 7.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Práca je zameraná na zhodnotenie a porovnanie účinku modifikačných sústav aplikovaných na štandardný model papierových nosičov informácií na základe stanovenia priemerného polymerizačného stupňa (PPS) a distribúcií mólových hmotností (MWD) celulózy získaných metódou GPC. Pri jednotlivých modifikačných sústavách bol vyhodnotený dlhodobý stabilizačný, ako aj okamžitý spevňujúci účinok.

Vzorka papiera Whatman bola modifikovaná tromi sústavami (METE, DAO3 a METE+DAO3), ktoré boli porovnávané s nemodifikovanou vzorkou (KONTROLA). Následne sa vzorky podrobili urýchlenému starnutiu počas 0, 3, 5, 10 a 15 dní.

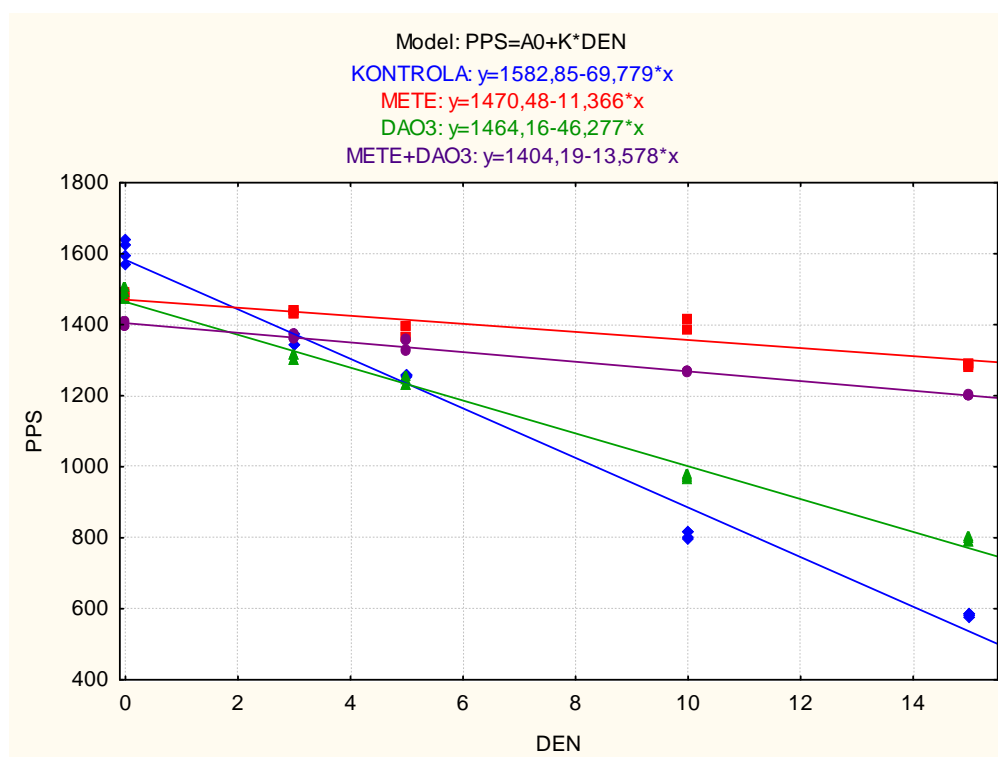
V tab. 1 sú uvedené priemerné hodnoty priemerného polymerizačného stupňa, polydisperzity a mólových hmotností celulózy pre jednotlivé vzorky a časy urýchleného starnutia.

Z nameraných údajov (Obr. 1) je zrejмый pokles PPS celulózy s časom urýchleného starnutia. Najvyšší pokles sa prejavil pri nemodifikovanej vzorke, čo poukazuje na stabilizačný účinok modifikačných sústav. Aplikácia samotnej antioxidačnej zložky dosahuje len miernu stabilizáciu vzorky oproti kontrole. Potvrďuje to doterajšie poznatky o dominantnom poškodení lignocelulózových materiálov kyslou hydrolýzou (ĎUROVIČ *et al.* 2002, ZERVOS 2010). Sústavy obsahujúce deacidifikačnú zložku dosahujú pozitívne stabilizačné výsledky pri neskorších časoch urýchleného starnutia. Distribúcie mólových hmotností celulózy kontrolnej a modifikovaných vzoriek v 15-tom dni urýchleného starnutia (Obr. 4) poukazujú na vyšší obsah celulózových reťazcov s vyšším PPS pri vzorkách modifikovaných deacidifikačnou zložkou oproti kontrolnej vzorke.

Tab. 1 Priemerné hodnoty polymerizačného stupňa, polydisperzity a mólových hmotností celulózy pre kontrolnú a modifikované vzorky papiera Whatman pre časy urýchleného starnutia 0, 3, 5, 10 a 15 dni.

Tab. 1 Average values of degree of polymerization, polydispersity and molecular weights of cellulose for control and modified samples of Whatman paper for accelerated ageing time: 0, 3, 5, 10 and 15 days.

VZORKA	Čas starnutia (dni)	PPS	M _n	M _w	M _z	M _{z+1}	PD
KONTROLA	0	1607	49539	260353	482566	697614	5,27
	3	1356	41884	219734	416555	624288	5,25
	5	1256	40609	203534	389926	592365	5,01
	10	809	36409	130980	242299	377734	3,61
	15	583	30148	94469	174549	281857	3,14
METE	0	1483	42511	240248	461319	686959	5,65
	3	1434	42634	232281	438276	644862	5,45
	5	1377	42741	223153	434214	657857	5,22
	10	1399	43415	226597	430430	645119	5,22
	15	1285	44478	208107	393146	590187	4,77
DAO3	0	1486	41091	240661	466923	690933	5,86
	3	1307	35694	211692	422193	639315	5,93
	5	1239	35958	200714	394544	600567	5,58
	10	969	32954	157039	304796	473352	4,77
	15	793	30151	128465	245091	382567	4,26
METE+DAO3	0	1400	41423	226786	442147	663389	5,48
	3	1365	43010	221098	422878	636805	5,14
	5	1341	45888	217252	416270	630791	4,74
	10	1268	40671	205346	392134	595521	5,05
	15	1199	41205	194250	370893	570599	4,71



Obr. 1 Závislosť priemerného polymerizačného stupňa celulózy (PPS) od času urýchleného starnutia pre nemodifikovanú vzorku (KONTROLA) a modifikované vzorky (METE; DAO3 a METE+DAO3).
Fig. 1 Plot of degree of polymerization (DP) against accelerated ageing time for unmodified sample (KONTROLA) and modified samples (METE, DAO3 a METE+DAO3).

Kinetika degradácie papiera Whatman, a teda pokles PPS celulózy, v časoch urýchleného starnutia experimentu, sa riadi podľa modelu: $PPS=A_0+K \cdot DEN$. A_0 je odhadovaná hodnota počiatočného stavu PPS celulózy, K je rýchlostná konštanta a DEN je čas urýchleného starnutia. Tieto hodnoty a ich štandardné odchýlky sú uvedené v tabuľke 2. Hodnoty sú štatisticky významné, o čom svedčí p-hodnota nižšia ako 0,05. Kinetický model bol stanovený metódou najmenších štvorcov. Hodnoty R^2 (koeficienta determinácie) sa pohybujú od 0,819 po 0,992.

Tab. 2: Hodnoty parametrov A_0 a K s ich štandardnými odchýlkami, p hodnoty a koeficienty determinácie pre jednotlivé vzorky pre model: $PPS=A_0+K \cdot DEN$.

Tab. 2: Values of parameters A_0 and K with standard deviations, p-values and coefficient of determination for individual samples at model: $PPS = A_0 + K \cdot DEN$.

MODEL: $PPS=A_0+K \cdot DEN$					
VZORKA		HODNOTA	ODCHÝLKA	p-HODNOTA	R^2
KONTROLA	A_0	1582,85	17,18	0,00	0,985
	K	-69,779	2,03	0,00	
METE	A_0	1470,48	10,64	0,00	0,819
	K	-11,37	1,26	0,00	
DAO3	A_0	1464,16	8,92	0,00	0,991
	K	-46,28	1,05	0,00	
METE+DAO3	A_0	1404,19	3,46	0,00	0,992
	K	-13,58	0,41	0,00	

Z nameraných údajov vyplýva, že najvýraznejší stabilizačný účinok sa prejavil pri aplikácii modifikačnej sústavy METE, kde rýchlosť degradácie PPS celulózy oproti kontrolnej vzorke je až 6-násobne pomalšia. Pri aplikácii sústavy METE+DAO3 je pomalšia 5-násobne. Aplikáciou čistej antioxidačnej zložky na Whatman sa dosahuje spomalenie procesu len minimálne a to 1,5-násobné. Výsledky potvrdzujú potrebu deacidifikačného činidla na kvalitnú stabilizáciu materiálu.

Pri degradácii celulózy vplyvom urýchleného starnutia dochádza k štiepeniu glykozidových väzieb, čo spôsobuje skracovanie pôvodného reťazca celulózy a pokles hodnôt PPS. Na charakterizáciu degradácie celulózy sa v literatúre najčastejšie používa stanovenie počtu rozštiepených väzieb - Chain Scission Number (CSN) alebo frakcia rozštiepených celulóзовých jednotiek - Scission Fraction of Cellulose Unit (SFCU) (DING, WANG 2008, CALVINI 2008).

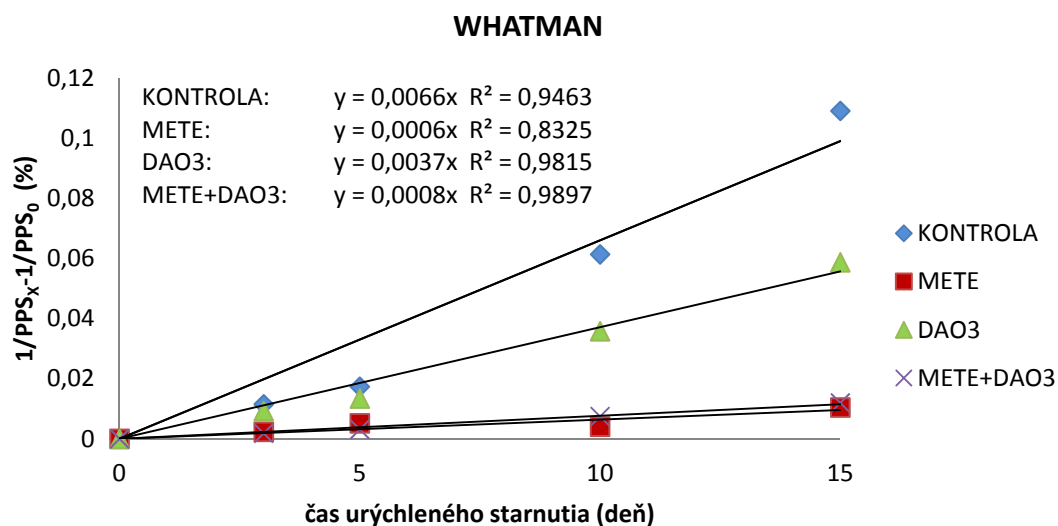
Hodnota SFCU predstavuje pomer rozštiepených glukózových jednotiek k celkovému počtu molekúl glukózy v celulóзовom reťazci a vypočíta sa podľa vzťahu (CHEN, LUCIA 2003, JABLONSKÝ *et al.* 2011)

$$SFCU = \frac{CNS}{PPS_0} = \frac{1}{PPS_x} - \frac{1}{PPS_0}$$

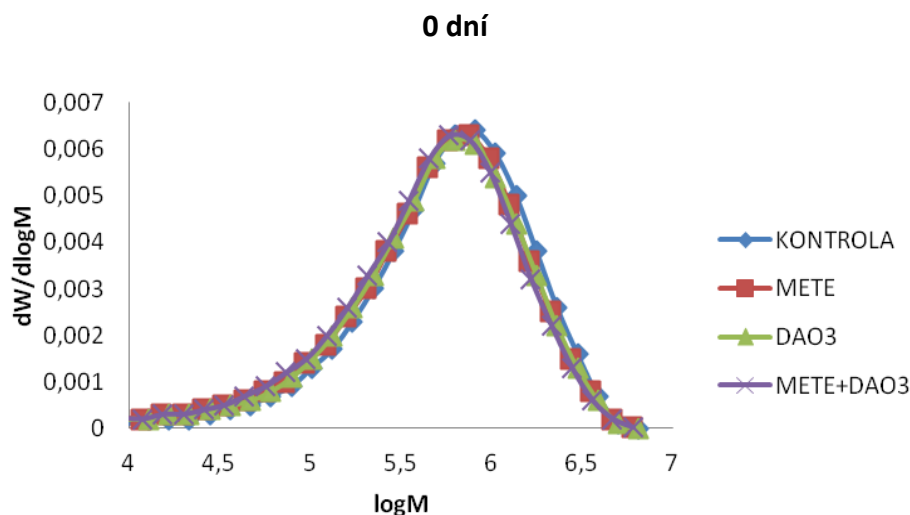
Na obr. 2 sú uvedené závislosti hodnôt SFCU od času starnutia, z ktorých vyplýva, že najrýchlejšie dochádza k štiepeniu glykozidových väzieb pri neošetrenej vzorke (KONTROLA), najpomalšie prebiehalo štiepenie pri vzorke modifikovanej s deacidifikačným činidlom. Z porovnania jednotlivých závislostí je zrejmé, že samotný antioxidant síce spomaľuje degradáciu celulózy pri jej urýchlenom starnutí, oveľa väčší vplyv však dosahuje deacidifikačné činidlo buď samostatne alebo v kombinácii s antioxidantom.

Aplikáciou modifikačných sústav na vzorky sa prejavilo mierne zvýšenie hodnôt PD, čo v súvislosti s miernym poklesom PPS indikuje, že samotnou aplikáciou modifikačných sústav dochádza k nárazovej krátkodobej degradácii celulózy. Porovnanie

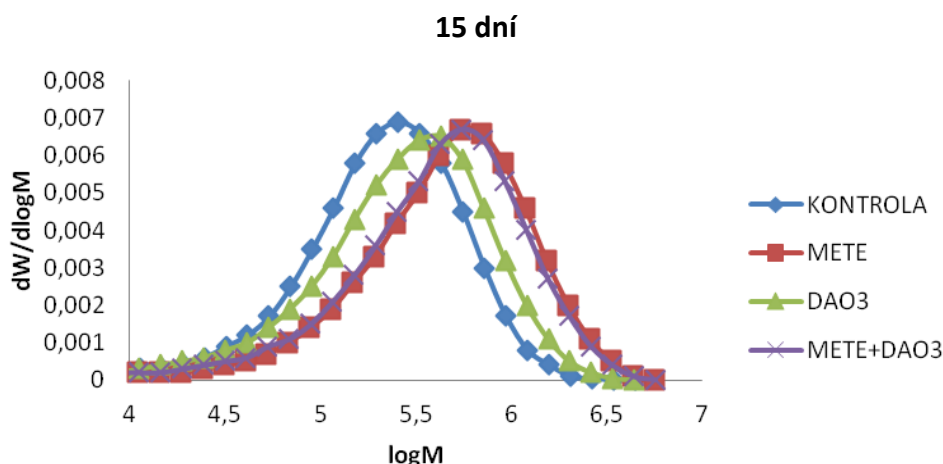
MWD nemodifikovanej a modifikovaných vzorkách v čase urýchleného starnutia 0 (Obr. 3) poukazuje najmä na mierny pokles reťazcov celulózy s vyšším PPS. JABLONSKÝ *et al.* (2012) uvádza, že samotnou aplikáciou deacidifikačných činidiel na papier sa zvýši alkalita, ale zároveň sa zvýši aj obsah kyselín. Tieto kyseliny sú pravdepodobne príčinou vyššie uvedených zmien bezprostredne po modifikácii vzorky.



Obr. 2 Závislosť $1/PPS_x-1/PPS_0$ od času urýchleného starnutia.
 Fig. 2 Plot of $1/PPS_x-1/PPS_0$ against accelerated ageing time.



Obr. 3 Distribučné krivky molekulových hmotností trikarbanilátov celulózy papiera Whatman v čase urýchleného starnutia 0 dní analyzovaných vzoriek.
 Fig. 3 Molecular weight distribution (MWD) of cellulose tricarbanilates of Whatman paper at the time 0 days of accelerated ageing of analyzed samples.



Obr. 4 Distribučné krivky molekulových hmotností trikarbanilátov celulózy papiera Whatman v čase urýchleného starnutia 15 dní analyzovaných vzoriek.

Fig. 4 Molecular weight distribution (MWD) of cellulose tricarbonylates of Whatman paper at the time 15 days of accelerated ageing of analyzed samples.

ZÁVER

Proces degradácie papiera Whatman bol ovplyvňovaný prítomnosťou modifikačných zložiek (antioxidant – DAO3, deacidifikačná látka – METE), pričom sa preukázalo, že samotný antioxidant síce spomaľuje degradáciu celulózy, oveľa väčší vplyv však má deacidifikačné činidlo buď samostatne alebo v kombinácii s antioxidantom. Kinetika degradácie papiera Whatman v časoch urýchleného starnutia sa riadi podľa lineárneho modelu, kde rýchlosť poklesu PPS vzorky modifikovanej sústavou METE oproti kontrolnej neupravovanej vzorke je 6-násobne pomalšia, pri sústave METE+DAO3 5-násobne pomalšia, pri sústave DAO3 1,5-násobne pomalšia.

Aplikáciou modifikačných sústav na vzorky sa prejavilo mierne zvýšenie hodnôt polydisperzity, čo spolu s poklesom priemerného polymerizačného stupňa indikuje, že samotnou aplikáciou modifikačných sústav dochádza k miernej degradácii celulózy v počiatočnom štádiu. Ošetrované vzorky sú však podstatne odolnejšie voči následnej degradácii pri ich urýchlenom starnutí a hodnoty PPS klesajú oveľa pomalšie. Okamžitý spevňujúci účinok modifikačných prostriedkov v našich experimentoch nebol potvrdený, dlhodobý stabilizačný účinok je však evidentný a jeho efektívnosť závisí od druhu použitej sústavy (METE, DAO3 A METE+DAO3)

Priaznivý účinok antioxidantu je možné predpokladať najmä pri dlhodobom starnutí, nakoľko spomalením oxidačných procesov sa zhoršia podmienky pre kyslú hydrolyzu celulózy.

LITERATÚRA

- ASTM 6819-02: 2002. Standard test method for accelerated temperature aging of printing and writing paper by dry oven exposure apparatus.
- BOGAARD J., MORRIS H.R., WHITMORE P. 2005. A Method for the Aqueous Deacidification of Oxidized Paper. *Journal of the American Institute for Conservation*. 2005. 44: 63–74.
- BRIŠKÁROVÁ A. 2010. Overenie účinnosti modifikačnej sústavy obsahujúcej antioxidant na stabilizáciu reálnych dokumentov: Diplomová práca. Bratislava: STU, FCHPT 2010. 73 s.
- CALVINI P. 2008. Comments on the article „On the degradation evolution equations of cellulose“ by Hongzhi Ding and Zhongdong Wang. *Cellulose*. 2008. 15: 225–228. ISSN: 09690239.

- CALVINI P., GORASSINI A. 2002. FTIR-deconvolution Spectra of Paper Documents. *Restaurator* 23, 48–66 s. ISSN: 0034-5806. 2002.
- CEDZOVÁ M. 2004. Deacidifikácia a stabilizácia lignocelulózových nosičov informácií. Projekt dizertačnej práce. Bratislava: FCHPT STU, 2004.
- ČABALOVÁ I. 2012a. Vplyv teploty a recyklácie na dĺžku reťazcov celulózy v buničinových vláknach. 2012. *Acta Facultatis Forestalis Zvolen*, 54(2): 121–128, 2012. ISSN 0231-5785.
- ČABALOVÁ, I. 2012b. Vplyv teploty sušenia, recyklácie a starnutia na belosť papiera. 2012. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 54(2): 95–105, 2012. ISSN 1336-3824.
- ČABALOVÁ, I., GEFFERT, A. 2009. Zmeny priemerného polymerizačného stupňa listnáčových a ihličnáčových buničín v procese recyklácie. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*. 2009. 51: 79–85. ISSN 1336 – 3824.
- DING, H. Z., WANG, Z. D. 2008. On the degradation evolution equations of cellulose. *Cellulose*. s. 205–224. ISSN: 09690239. 2008.
- ĐUROVIČ, M. *a kol.* 2002. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. Praha: Paseka. 2002. 517 s. ISBN: 80-7183-383-6.
- EVANS R., WEARNE R.H., WALLIS A.F.A. 1989. Molecular weight distribution of cellulose as its tricarbonylate by high performance size exclusion chromatography. *Journal of Applied. Polymer Science*. 1989. 37: 3291–3303.
- FOSTON M., RAGAUSKAS A. J. 2010. Changes in lignocellulosic supramolecular and ultrastructure during dilute acid pretreatment of *Populus* and switchgrass. *Biomass and Bioenergy*. 2010. 34: 1885-1895.
- CHEN S. L., LUCIA L. A. 2003. Improved method for evaluation of cellulose degradation. *Journal of Wood Scienc.* 2003. 49: 285–288.
- ISO 187 : Papier, lepenka a vlákniny. Štandardná atmosféra na klimatizáciu a skúšanie. Metóda riadenie atmosféry a klimatizácie vzoriek
- JABLONSKÝ M., BAJZÍKOVÁ M., HOLÚBKOVÁ S., BUKOVSKÝ V., HANUS J., KATUŠČÁK S. 2008. Porovnávacie hodnotenie účinnosti a kvality deacidifikácie lignocelulózových nosičov informácií. *Knižnica*. 2008. 9(6–7): 47–51.
- JABLONSKÝ M., HROBOŇOVÁ K., KATUŠČÁK S., LEHOTAY J., BOTKOVÁ M. 2012. Formation of Acetic and Formic Acid in Unmodified and Modified Papers during Accelerated Ageing. *Cellulose Chemistry and technology*. 2012. 46(5–6): 331–340.
- JABLONSKÝ M., KAČÍK F., KAZÍKOVÁ J., ČABALOVÁ I., SIVÁK S. 2011. Kinetika degradácie celulózy pri urýchlenom starnutí papiera: Vyhodnotenie modifikácie suspenziou MgO v perfluóralkánoch. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*. 53: 63–69. ISSN: 1336-3824.
- JOSEFSSON T., LENNHOLM H., GELLERSTEDT G. 2002. Changes in cellulose supramolecular structure and molecular weight distribution during steam explosion of aspen wood. *Cellulose*. 2002. p. 289–296.
- KAČÍK F., GEFFERTOVÁ J., KAČÍKOVÁ D. 2009a. Charakterizácia celulózy a buničín metódou gélovej permeačnej chromatografie a viskozimetrie. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*. 2009. 51: 91–103. ISSN: 1336–3824.
- KAČÍK F., KAČÍKOVÁ D., JABLONSKÝ M., KATUŠČÁK S. 2009b. Cellulose degradation in newsprint paper ageing. *Polymer Degradation and Stability*. 2009. 94: 1509–1514.
- KIRSCHNEROVÁ S. 2009. Vplyv multifunkčných modifikačných systémov na stálosť a kvalitu dokumentov. Dizertačná práca. Bratislava: Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, 2009, 162 s.
- KOLAR J., STRLIČ M., MALEŠIČ J., LEMAIRE J., FROMAGEOT D. 2005. *Ageing and Stabilization of Paper*. Ljubljana: National and University Library. ISBN 961-6551-03-5. 2005.
- PORCK, H. 2000. Rate of paper degradation. The predictive value of artificial aging tests. (online). European Commission on Preservation and Access, Amsterdam. 2000. [cit. 2011.11.10.] Dostupný na internete: <http://web.mac.com/elandbas/papierkennis/papierkennis_files/POR%2001%2000%2040.pdf>.
- VIZÁROVÁ K. 2011. Modifikácia materiálov na báze prírodných polymérov. Habilitačná práca. Bratislava: Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, 2011.
- VIZÁROVÁ K., KIRSCHNEROVÁ S., POVAŽANEC F., KAZÍKOVÁ J., KATUŠČÁK S. 2013. Prípravok na chemickú modifikáciu starého papiera. Patent SR 288084. 2013.

- ZERVOS S. 2007. Evaluating treatments of paper using statistically valid test methods. Part II: Experimental setup and protocol. *Restaurator*. 28: 256–288. ISSN 0034-5806. 2007.
- 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. 2010. 155–203 s. ISBN 978-1-60876-388-7.
- ZERVOS S., MOROPOULOU A. 2005. Cotton cellulose ageing in sealed vessels. Kinetic model of autocatalytic depolymerization. *Cellulose*. 2005. 12: 485–496. ISSN 09690239.
- ZERVOS S., MOROPOULOU A. 2006. Methodology and criteria for the evaluation of paper conservation interventions. Literature review. *Restaurator*. 27: 219–274. 2006. ISSN: 0034-5806.
- ZOU X., GURNAGUL N., UESAKA T., BOUCHARD J. 1994. Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement. *Polymer Degradation and Stability*. 43: 393–402. 1994. ISSN 0141-3910.
- ZOU X., UESAKA T., GURNAGUL N. 1996. Prediction of paper permanence by accelerated aging I. Kinetic analysis of the aging process. *Cellulose*. 3: 243-267. 1996. 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.“

Adresa autorov

Ing. Anna Briškárová
Prof. RNDr. František Kačík, PhD.
Technická univerzita vo Zvolene
Drevárska fakulta
Katedra chémie a chemických technológií
T. G. Masaryka 24
962 21 Zvolen
Slovenská republika
anna.briskarova@tuzvo.sk
kacik@tuzvo.sk

