

KEMIJSKA IN FIZIKALNA RAZGRADNJA VLAKEN IN PAPIRJA

Chemical and physical degradation of fibres and paper

Izvleček: Papirje izjemno občutljiv in zapleten sistem zamreženja, ki ga opredeljujejo surovine za pripravo papirne snovi (vlakna, delci vlaken in polnil) in postopek izdelave na papirnem stroju. Kemijske, fizikalne in mehanske lastnosti papirja so določene s kemijsko sestavo, strukturo, morfologijo in tehnološkimi postopki pridobivanja vlaken in papirja. Razgradnja celuloznih vlaken in papirja je definirana kot sprememba lastnosti v kemijski strukturi ali v fizikalnih lastnostih. Mehanizmi razgradnje vključujejo reakcije hidrolize in oksidacije, zamreženja in mikrobiološke razgradnje, mehansko-kemijske razgradnje in spremembe stopnje kristalinitosti. Kombinacija učinkovanja notranjih jakosti, medvlakenskih povezav in kemijskih reakcij zaradi učinkovanja zunanjih dejavnikov je osnovni vzrok množične razgradnje dokumentov na papirju. Na mehanizmu staranja dokumentov na papirju vplivajo številne medsebojne reakcije med snovmi v papirju in njegovi okolici, ki se kažejo v poslabšanju kemijske obstojnosti, mehanske odpornosti, optičnih in barvno-metričnih lastnosti papirja in obstojnosti zapisa. S karakterizacijo papirja in dokumenta in testi naravnega in umetnega staranja lahko ugotovimo razliko v kakovosti papirja pri pripravi dokumenta za daljše časovno obdobje.

Ključne besede: celulozna vlakna, struktura papirja, mehanizmi kemijske in fizikalne razgradnje, trajnost papirja, obstojnost dokumenta, ohranjanje kulturne dediščine na papirju

Abstract: The paper is extremely sensitive and complex system of cross-linking, which depends on raw materials (fibres, fines, fillers) and the technological process of productions on paper machine. The chemical, physical and mechanical properties of paper are determined by chemical composition, structure, morphology, and technological means of fibres and paper. Degradation of cellulose fibres and paper is defined as a property change in chemical structure or physical characteristics. Mechanisms of degradation include hydrolysis and oxidation reactions, cross linking and microbial degradation, physical-chemical degradation and changes in crystalline. The combination effect of internal strength, the inter-fibre bonds and chemical reaction to external factors affect the underlying cause massive degradation of paper documents. On the mechanism of paper aging affecting a number of mutual reactions between substances in the paper and its surroundings, which are reflected in the deterioration of chemical stability, mechanical strength, optical and colorimetric properties of paper and stability of the record. The characterization of paper and documents, and tests of natural and artificial aging can see the difference in the quality of the paper to prepare a document for a longer period of time.

Keywords: cellulose fibre, paper structure, mechanisms of chemical and physical degradation, paper permanence, durability of documents, preservations of cultural heritage on paper

1. UVOD

Papir tudi v prihodnosti ostaja eden pomembnejših prenašalcev in nosilcev pisne, risane in tiskane kulturne dediščine. Vendar tudi papir ni večen, saj je izdelan iz nestabilnih organskih surovin in tako bolj ali manj podvržen staranju - njegove lastnosti so časovno spremen-

ljive, kakovost za uporabo je časovno omejena. Staranje dokumentov na papirju je hitrejše ali počasnejše, odvisno od kakovosti surovin, ki sestavljajo papir, od kakovosti surovin, ki sestavljajo zapis, od tehnologije izdelave nosilca in zapisa ter od načina uporabe in pogojev hranjenja vseh vrst gradiva. Zaščita pisne, tiskane in risane kulturne dediščine na papirju pomeni zelo kompleksno in široko problematiko o vplivu notranjih in zunanjih dejavnikov na staranje gradiva. Zahteva čim boljše sodelovanje vseh v procesu izdelave dokumenta, od proizvajalcev papirja in

* dr., univ. dipl. ing., Inštitut za celulozo in papir Ljubljana, Bogiščičeva 8, SI-Ljubljana, Slovenija, e-pošta: meta.cernic@icp-lj.si

grafične dejavnosti, do uporabnikov v arhivih, knjižnicah, muzejih [Černič Letnar in sod.,1995].

Kakovostna razlika med posameznimi vrstami papirja je v celokupni surovinski sestavi in tehnoloških pogojih izdelave. Lastnosti današnjih vrst papirja so za nepoznavalca zelo podobne, toda ker so časovno spremenljive, je kakovost za uporabo omejena. Na mehanizem staranja dokumentov na papirju vplivajo številne medsebojne reakcije med snovmi v papirju in njegovi okolici, ki se kažejo predvsem v poslabšanju kemijske obstojnosti, mehanske odpornosti, optičnih in barvno-metričnih lastnosti papirja in obstojnosti zapisa. S karakterizacijo papirja in dokumenta in testi naravnega in umetnega staranja lahko ugotovimo razliko v kakovosti papirja pri pripravi dokumenta za daljše časovno obdobje [Zou in sod.,1996].

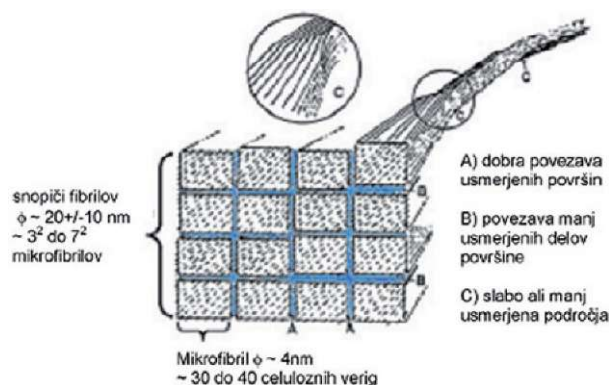
MORFOLOŠKA IN KEMIJSKA STRUKTURA VLAKEN IN PAPIRJA

Papir je izjemno občutljiv in zapleten sistem zamreženja, ki ga opredeljujejo surovine za pripravo papirne snovi (vlakna, delci vlaken in polnil) in postopek izdelave na papirnem stroju. Najpomembnejša surovina so vlaknine, ki jih razvrščamo po izvoru, kemični sestavi, lastnostih in namenu uporabe. Z izbiro vlaknin dosežemo želeno kakovost in uporabnost papirja. Morfologija vlaken se nanaša na obliko, strukturo in površinske značilnosti. Mehanske, fizikalne in kemijske lastnosti papirja so določene s kemijsko sestavo, strukturo, morfologijo in tehnološkimi postopki pridobivanja vlaken [Retulainen in sod.,1998, Černič, 2008].

Rastlinska vlakna lesa in enoletnih rastlin nastanejo v naravi pri procesu fotosinteze. Celuloza, ki je v naravi najbolj razširjena organska spojina, predstavlja v rastlinah skeletno substanco, ki je sestavljena iz monosaharida β -D-glukoze, v katerega pri hidrolizi tudi razpade. Je naravni linearni polimer (polisaharid), sestavljen iz D-glukoznih enot. Iz α glukoze nastane škrob, iz β glukozne enote pa celuloza. Ta se v lesu in enoletnih rastlinah ne nahaja v čistem stanju, ampak jo spremljajo predvsem lignin in strukturno slične hemiceluloze, ki jih moramo v postopku pridobivanja celuloznih vlaknin odstraniti [Smook, 1982].

Naravna in kemična vlakna so po zgradbi polimeri, sestavljeni iz majhnih ponavljajočih se enot, monomerov. Primarna struktura polimerov je določena z vrsto in vrstnim redom monomerov. Atomi ogljika, vodika in kisika pri povezovanju oblikujejo enote β -D glukoze, ki se povezujejo v dolge neskončne verige molekule celuloze z dvema vrstama kemijskih vezi. Močna kovalentna vez povezuje molekule glukoze v celulozno verigo, medtem ko je vodikova vez pomembna pri povezovanju celuloznih verig

pri oblikovanju papirnega lista. V mehanizmu veze so vključene tudi Van der Waalove vezi, ker pa je privlačnost med molekulami majhna, učinkujejo le na kratkih razdaljah. Verigo celuloznih molekul, ki sestoji iz 3000 do 5000 glukoznih enot in se oblikuje prek vodikovih vezi, pri povezovanju v plasti prek Van der Waalovih sil, imenujejo *mikrofibrili*. Geometrija kratkih vezi C-H zmanjša razdaljo med plastmi, zato se jakost Van der Waalovih sil močno poveča in je obratno sorazmerna 6-kratni jakosti medmolekulske razdalje [Bukošek, 1998, Wathen, 2006].



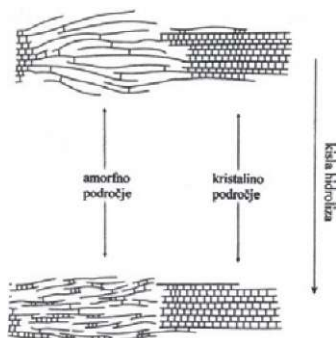
Slika 1. Shema polikristalne strukture celuloznega vlakna [Wathen, 2006]

Mikrofibrili imajo zelo dobro povezavo med seboj in med plastmi, vsaka nenatančnost v prvi stopnji povezave oziroma kristalinitosti (slika 1) vpliva na slabšo sposobnost povezovanja pri oblikovanju papirnega lista [Černič, 2008, Wathen, 2006].

2. MEHANIZMI KEMIJSKE IN FIZIKALNE RAZGRADNJE VLAKEN IN PAPIRJA

Lastnosti celuloznih vlaken so odvisne od izvora, kemijske sestave, nadmolekulske strukture, morfologije in stopnje degradacije. Reakcija kemijske razgradnje poteka na vseh stopnjah nadmolekulske strukture, na obrobju kristalinitnih področij in v amorfni področjih celuloznega polimera med miceli, v mikrofibrilu in v makrofibrilu znotraj celične stene. Stopnja poškodbe pri učinkovanju kisline, alkalij in ostalih kemičnih sredstev je odvisna od dostopnosti celulozne molekule v celični steni vlakna. Lignin, ki je hidrofobnega značaja, deluje kot zadrževalec, hemiceluloze pa zaradi hidrofilnih lastnosti pospešujejo sorpcijo vode in vodnih raztopin. Dostopnost celuloznih molekul za razgradnjo je v največji meri odvisna od razmerja med amorfni in kristalinitnimi področji [Gurgunal in sod., 1986, Zou, 1996, Černič, 2008].

Razgradnja celuloznih vlaken in papirja je definirana kot sprememba lastnosti v kemijski strukturi ali v fizikalnih la-

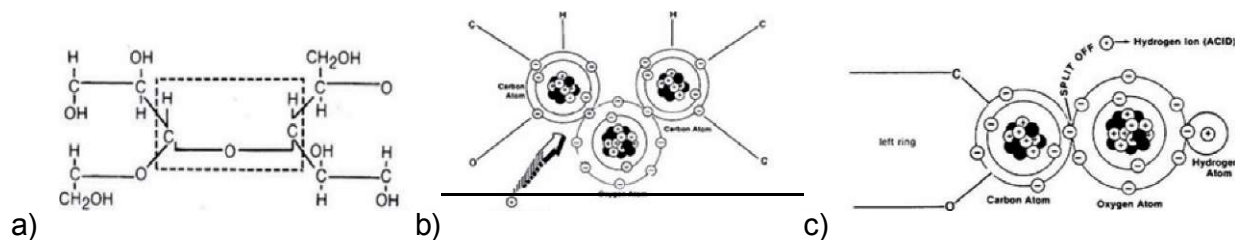


Slika 2. Sprememba kristalinitne strukture med amorfni in kristalinitni področji celuloznega vlakna pri kisli hidrolizi

stnostih. Na razgradnjo celuloze, hemiceluloze in lignina v kisljih, alkalnih in oksidativnih pogojih vplivajo kemijski in fizikalno-kemijski mehanizmi učinkovanja. Mehanizme razgradnje na splošno delimo v reakcije hidrolize in oksidacije, zamreženja in mikrobiološke razgradnje, mehansko-kemijske razgradnje in spremembe stopnje kristalinitnosti. Kombinacija učinkovanja notranjih jakosti, medvlakenskih povezav in kemijskih reakcij zaradi učinkovanja zunanjih dejavnikov je osnovni vzrok množične razgradnje dokumentov na papirju [Wathen, 2006, Černič, 2008].

KISLA RAZGRADNJA

Naravna celulozna vlakna so sestavljena iz amorfih delov (nekrystalitnih), odprtih za učinkovanje kemikalij, in kristalinitnih delov, ki imajo višjo gostoto in so bolj odporni proti učinkovanju razgradnih kemikalij. Celulozna vlakna so obstojna v nevtralnih in alkalnih pogojih in zelo občutljiva za kisline, ki najprej učinkujejo v amorfna področja, kjer hidroliza povzroči cepljenje glukozidne povezave, nato pa v kristalinitna področja. Na stopnjo hidrolize vpliva več dejavnikov: vrsta in koncentracija kisle snovi, vsebnost vlage, temperatura in število dostopnih mest za delovanje. Vodikovi ioni, ki povzročijo reakcije razgradnje, se ne vgradijo v kemijski mehanizem, ampak ostanejo reaktivni, dokler so na razpolago glukozne povezave za razkrajanje.



slika 3. Razgradnja celulozne verige: a) kovalentna vez povezuje dve glukozni enoti, b) vpliv učinkovanja kisline (H⁺) in c) prosti vodikov ion (H⁺) prekine kovalentno povezavo med enotami glukoze [Archival papers, 2006].

Območje hidrolitske razgradnje glukoznih vezi je odvisno od molekulske strukture celuloze in nadmolekulske strukture celuloznih vlaken. Rezultat hidrolitske razgradnje glukoznih povezav je zmanjšanje stopnje polimerizacije (SP), kar pomeni, da so mehanske lastnosti takšnih vlaken zelo slabe in neprimerne za oblikovanje papirnega lista. Povišanje kristalinitnosti je predvsem posledica razgradnje amorfih delov celuloznega vlakna in vpliva na zmanjšanje fleksibilnosti vlaken, pri čemer papir postaja vedno bolj krhek [Černič, 2008].

Današnje vrste papirja vsebujejo poleg celuloznih vlaken številne dodatke, nečistoče in ostale manj obstojne polimerne snovi, ki povzročajo kislno razgradnjo. Povzročajo jo tudi kisle snovi in drugi onesnaževalci iz okolja. Razgradnja poteka po obrnjeni poti kot nastanek celuloznih vlaken in papirja. Kisle snovi učinkujejo na vezi, ki povezujejo glukozni obroč, celulozno verigo, mikrofibrile, snopiče in celotno vlakno in povzročajo njihovo razgradnjo (slika 3).

Prosti vodikov ion (kislina) prekine kovalentno povezavo, ko se celulozna veriga razkroji na manjše dolžine, postaja povezava vedno slabša. Ko razpade od pol do enega odstotka vezi, se na papirju in njegovi uporabi ne pozna veliko. Ko veriga razpade v manjše, vedno krajše delce, se zmanjšuje jakost vodikovih povezav, poveča se togost vlaken in zmanjša togost papirja. Tudi C-H vez na večji razdalji nima sposobnosti, da se povezuje v ravnini, ker se zaradi vedno slabših Van der Waalsovih vezi zmanjša medvlakenska povezava.

OKSIDACIJSKA RAZGRADNJA

Pri oksidacijski razgradnji celulozne molekule nastanejo karbonilne in karboksilne kisline. Če se sproščajo velike količine kisline, nastopi pojav hidrolize, ki vpliva na razgradnjo kovalentne povezave v celulozni verigi, na oblikovanje krajših verig in sproščanje vodikovih ionov. Hidrolizo celuloze pospešuje prisotnost oksidiranih skupin, zato prisotnost kovinskih ionov, kot so Fe in Mn, deluje kot katalizator oksidacijskega procesa pri pretvorbi žveplovega dioksida v žveplovo kislino. Tvorijo se razgradni produk-

ti hidrolize z nizko molsko maso, ki pospešujejo reakcije oksidacije. Preostanki lignina in ekstraktivnih snovi v vlaknih prispevajo k nastanku peroksida v postopku avto-oksidacije. Nizka aktivacijska energija pri reakciji pospeši nastanek novih radikalov, kar vodi do progresivne reakcije, ki se preko karbonilnih skupin prenaša po celotni verigi celuloze in vodi do popolne razgradnje vlakna.

VPLIV SVETLOBE - FOTOKEMIJSKA RAZGRADNJA

Najbolj pogosta fotokemična poškodba celuloznih vlaken je fotooksidacija, ki povzroča: a) cepljenje glukoznih vezi, kar vpliva na zmanjšanje SP in posredno na slabšanje mehanskih lastnosti, in b) oksidacijo stranskih hidroksilnih skupin, kar vpliva na spremembo barve in sorpcijskih sposobnosti. Najprej poteče v amorfni področjih in se širi v urejena, kristalinitna področja. Stopnja reakcije je odvisna od vrste in lastnosti celuloznih vlaken, intenzitete sevanja, temperature, prisotnosti vlage in katalizatorjev. Reakcija razgradnje poteka predvsem v amorfni področjih, poviša se stopnja kristalitnosti vlaken, ki postanejo bolj toga in krhka. Celulozna vlakna z visoko vsebnostjo lignina so zelo občutljiva za fotokemijski razkroj, enako velja za razne nečistoče in barvila, ki pod vplivom svetlobe učinkujejo podobno kot lignin. Fotokemične reakcije na celuloznih vlaknih pospešujejo kisli pogoji, kot so zračni ozon, oksidativna belilna sredstva, prisotnost kovin in visoka vlažnost.

VPLIV TOPLOTE

Beljena ali poškodovana celulozna vlakna so zelo občutljiva za povišano temperaturo. Učinkovanje toplote vpliva na kemijsko spremembo hemiceluloze in lignina, ki vpliva na spremembe v barvi papirja. Prostoradikalna toplotna reakcija deluje podobno kot fotooksidacija, kjer pride do oksidacije stranskih hidroksilnih skupin in do cepljenja molekul. Rezultat je dehidracija in nastanek novih, kratkih vezi, ki vplivajo na nastanek zamreženih oblik, ki zmanjšujejo prožnost in povečujejo krhkost papirnega lista. Toplotni razkroj, podobno kot pri fotooksidaciji, pospešujeta prisotnost vlage in katalizatorjev.

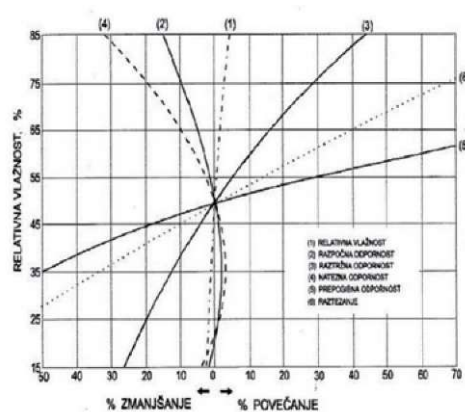
VPLIV VLAŽNE NA BIOLOŠKO RAZGRADNJO

Relativna vlaga vpliva na spremembo vsebnosti vlage v papirju in je pomemben dejavnik pri razgradnji. Biološki razkroj celuloznih vlaken se prične v amorfni in se nato širi v kristalinitna področja. Najpogostejša reakcija je encimatska hidroliza glukozne povezave, ki pospešeno učinkuje v vlažnih pogojih. Večkrat jo spremlja tudi oksidacija, ker nekatere bakterije in mikroorganizmi med razgradnjo proizvajajo vodikov peroksid, ki pospešuje kislolizno celuloznih vlaken.

VPLIV VLAŽNE NA MEHANSKO RAZGRADNJO

Vlaknine in papir so higroskopijski materiali, ki se prilagajajo relativni vlažnosti okolice. Vsebnost relativne vlage v okolju ima velik vpliv predvsem na spremembo fizikalno-mehanskih lastnosti papirja, kot je prikazano na sliki 4.

Povišana vsebnost vlage ima velik vpliv na pospešeno staranje papirja in je odvisna od naraščajoče relativne vlage in temperature v okolju, ki vpliva na hitrost tako oksidativne kot hidrolitske razgradnje. Tudi ciklične spremembe vsebnosti relativne vlage pospešujejo razgradnjo papirja, ker povzročajo povečane napetosti v papirnem listu, ki vodijo do fizikalnih sprememb ireverzibilnega značaja.



Slika 4. Vpliv relativne vlage na spremembo fizikalno-mehanskih lastnosti papirja (Smook, 1982)

3. VZROKI ZA RAZGRADNJO DOKUMENTA NA PAPIRJU

Osnovni povzročitelji razgradnje papirja so kombinacija notranjih in zunanjih dejavnikov, kot so: a) vzroki, ki izhajajo iz neustrezne vlakninske oziroma celokupne surovinske sestave in tehnoloških pogojev izdelave, b) vplivi, ki jih povzročajo postopki pisanja (črnila), tiskanja (tiskarske barve, tonerji, črnila), predelave (lepila) in vsestranske uporabe in c) onesnaževanje zraka (SO₂, NO_x, O₃), učinkovanje svetlobe, toplote, vlage, mikroorganizmov, kot je prikazano na sliki 5.

Ugotovljeno je, da je vpliv notranjih dejavnikov na razgradnjo od 80 % do 85 %. Nanj vplivajo proizvajalci in predelovalci, predvsem grafična dejavnost, medtem ko je vpliv zunanjih dejavnikov le od 10 % do 15 % in je odvisen predvsem od uporabnikov v arhivih, knjižnicah in muzejih [Arnold, 2003].

TRAJNOST IN OBSTOJNOST PAPIRJA IN DOKUMENTA

Trajnost papirja je definirana kot sposobnost ohranjanja kemijske in fizikalne stabilnosti v daljšem časovnem ob-

VPLIV NOTRANJNH IN ZUNANJH DEJAVNIKOV NA STARANJE PAPIRJA



Slika 5. Vpliv notranjih in zunanjih dejavnikov na staranje in razgradnjo dokumenta na papirju [Černič Letnar, 1996].

dobju [Gurgunal, 1993]. Vsi materiali se s časom spreminjajo, vendar za trajne velja, da v pretežni meri ohranjajo prvotne lastnosti v daljšem časovnem obdobju, kar pomeni več stoletij. Trajnost se nanaša na stabilnost kemijskih in fizikalnih lastnosti papirja in pomeni, v kolikšni meri je papir zaradi nečistoč v sestavi odporen proti razgradnji. Kot trajen označimo papir, ki ga lahko hranimo zelo dolgo obdobje, ne da bi se v večji meri spremenil videz (barvne in optične lastnosti) ali molekulska struktura sestavin oziroma celotna struktura papirja. Papir je lahko obstojen, vendar ni trajen (v primeru recikliranih papirjev), oziroma je trajen, vendar ni obstojen (kakovostne vlaknine pri neustrezni pripravi in obdelavi, kislno klejenje). Spreminjajoči se klimatski pogoji pri povišani temperaturi in vlagi ob učinkovanju UV sevanja vplivajo na pospešeno staranje in tudi na popolno razgradnjo papirja. Enakomerni klimatski pogoji hranjenja so osnovni pogoj dolgoročne stabilnosti in ohranjanja gradiva na papirju [Waters, 1983].

4. SKLEPNE MISLI

Za vrednotenje kakovosti trajne obstojnosti pisalnih in tiskovnih papirjev obstajajo v svetovnem merilu posamezni standardi in priporočila, ki jih morajo upoštevati tako uporabniki kot izdelovalci in predelovalci papirja. Trajno obstojen je papir, ki ustreza zahtevam trajnosti na osnovi prevzetih standardov SIST EN ISO 9706 in SIST ISO 11108 in SIST ISO 16245. Dosega takšne kemijske in fizikalne lastnosti, ki v primerjavi z običajnimi vrstami omogočajo večjo trajnost in obstojnost pri uporabi v daljšem časovnem obdobju, to je več sto let. Začetni prihranek pri uporabi cenejših vrst papirja je precej manjši od kasnejših velikih stroškov pri reševanju poškodovanega gradiva slabe kakovosti.

Pri ohranjanju kulturne dediščine na papirju je za gradivo trajne vrednosti uporaba trajnejših vrst papirja in sredstev, s pomočjo katerih zapisujemo vsebino (črnila, tiskarske barve, naprave za tiskanje in kopiranje), nujna za ohranitev dediščine zanamcem, je ekonomsko opravičljiva in ekološko naravnana.

5. LITERATURA IN VIRI

1. **Archival papers (2006)** Dostopno: <http://www.conservationresources.com/> (15.2.2011)
2. **Arnold R.B. (2002)** ASTM Paper Aging Research Program. Programm Summary. ASTM International, West Conshohocken, PA, 19
3. **bukošek v. (1998)** Mikrofibrilna narava vlaken-osnovne zakonitosti mikrofibrilne morfologije. *Tekstilec*, 41, 7-8, 207-215
4. **černič Letnar M., pepelnjak G., Novak G. in vodopivec J. (1995)** Vpliv surovinske sestave in tehnoloških pogojev izdelave na staranje papirja. *Papir*, 23, 3-4, 58-64
5. **černič Letnar M. (1996)** Standardizacija trajnejših papirjev in predlogi za zakonodajo. *Arhivi*, 19, 1/2, 77-8
6. **černič M. (2008)** Trajnost in obstojnost dokumentnega gradiva na papirju: doktorska disertacija. Ljubljana: 2008. XXXVI, 263 f
7. **EN ISO 9706 (2000)** Information and Documentation - Paper for Documents - Requirements for Permanence (-).
8. **gurgunal N., Howard R.c., Zou X., uesaka T., page D.H. (1993)** The Mechanical Permanence of Paper: A Literature Review. *Journal of Pulp and Paper Science*, 19, 4, J160-J166
9. **ISO 11108 (2001)** Information and Documentation - Archive Paper for Documents - Requirements for Permanence (-).
10. **ISO 16245 (2009)** Information and documentation - Boxes, file covers and other enclosures, made from cellulosic materials, for storage of paper and parchment documents.
11. **Retulainen E., Niskanen K., in Nilsen N. (1998)** Fiber and bonds. Chapter 2 in *Paper Physics* (ed. Niskanen, K.), Book 16 in *Papermaking Science and Technology*, Fapet Oy, Jyväskylä, Finland, 54-84
12. **Smook G.A. (1982)** Handbook for pulp & paper technologist. Tappi, Atlanta, CPPA, Montreal, 389
13. **Waters p. (1983)** Paper Permanence: Preserving the written word. (ed. Warren, S.D. Company, A Division of Scott Paper Company), Boston, Massachusetts, 83
14. **Wathen R. (2006)** Studies on fiber strength and its effect on paper properties. Dissertation. Helsinki University of Technology (Espoo, Finland), KCL Communication, 97
15. **Zou X., uesaka T. in gurnagul N. (1996)** Prediction of paper permanence by accelerated ageing: I. Kinetic analysis of the ageing process. II. Comparison of the predictions with natural aging results. *Cellulose* 3, 4, 243-267, 269-279