



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Marijana Mimica Tkalčec

**IMPACT STUDY OF HYDROLITIC,
THERMAL AND UV AGEING ON THE
PROPERTIES OF PAPER FOR
RESTAURATION**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2019.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE

MARIJANA MIMICA TKALČEC

**STUDIJ UTJECAJA HIDROLITIČKOG,
TOPLINSKOG I UV STARENJA NA
SVOJSTVA PAPIRA ZA
RESTAURIRANJE**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, 2019.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Marijana Mimica Tkalčec

**IMPACT STUDY OF HYDROLITIC,
THERMAL AND UV AGEING ON THE
PROPERTIES OF PAPER FOR
RESTAURATION**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, 2019.

Bibliografski podaci:

UDK:	UDK: 7.025.4-035.4:004.942(043.3)
Znanstveno područje:	tehničke znanosti
Znanstveno polje:	temeljne tehničke znanosti
Znanstvena grana:	materijali
Institucija:	Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zavod za inženjerstvo površina polimernih materijala
Voditelj rada:	Prof. dr. sc. Mirela Leskovic
Broj stranica:	186
Broj slika:	119
Broj tablica:	56
Broj literaturnih referenci:	196
Datum obrane:	25.travnja 2019.

Sastav povjerenstva za obranu:

Prof. dr. sc. Danijela Ašperger, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević, Fakultet kemijskog inženjerstva i Tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Prof. dr. sc. Lahorija Bistričić, Fakultet Elektrotehnike i računarstva Sveučilišta u Zagrebu

Rad je pohranjen u: knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20; Nacionalnoj i sveučilišnoj biblioteci u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb; Biblioteci Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1; Biblioteci Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i Biblioteci Sveučilišta u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3.

Tema rada prihvaćena je na 157. sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu održanoj dana 19. prosinca 2011.

Zahvaljujem se svima koji su na bilo koji način pridonijeli nastanku ovog rada.

Posebna zahvala mojoj obitelji na strpljenju i podršci.

SAŽETAK

Velik dio kulturne baštine nalazi se zapisan na papiru, koji tijekom duljeg vremenskog perioda pod utjecajem različitih okolnih čimbenika podliježe promjenama i propadanju. Kako bi se dobio uvid u mehanizme djelovanja različitih čimbenika koji utječu na degradaciju papira (celuloze), različitim postupcima ubrzanog starenja u laboratorijskim uvjetima nastoji se simulirati procese koji se u prirodnim uvjetima odvijaju tijekom duljeg vremenskog perioda. Jedan od načina da se poveća stabilnost papira (celuloze), jest impregnacija papira za restauriranje različitim adhezivima.

Osnovni cilj ovog istraživanja bio je utvrditi i definirati utjecaj hidrolitičkog i UV (eng. Ultraviolet) starenja na stabilnost papira za restauriranje. Kako bi se usporio proces degradacije papira u radu su istražene mogućnosti primjene različitih adheziva na površini papira s namjerom da se uspori proces degradacije papira.

Provedena su istraživanja ubrzanog (laboratorijskog) hidrolitičkog i UV starenja papira tijekom različitih vremena. Ispitivanja su provedena na tri vrste japanskog papira (JP1, JP2 i JP3) koji se uobičajeno koriste u restauratorske svrhe prije i nakon premazivanja adhezivima: metil-celulozom (MC), rižinim škrobom (RS), klucelom G (K, hidroksipropil-celulozom) i filmoplastom R (F, kopolimer estera akrilne kiseline).

U radu su sustavno praćena strukturna, površinska, kemijska i mehanička svojstva ishodnih JP1, JP2 i JP3 papira i papira premazanih adhezivima nakon određenog vremena ubrzanog hidrolitičkog i UV starenja.

Promjene u strukturi tijekom degradacije praćene su FTIR spektroskopskom analizom (eng. Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Mjerenjem kontaktnog kuta utvrđene su promjene površinskih karakteristika papira dok su mjerenja stupnja polimerizacije (DP, eng. Degree of Polymerization) i mehaničkih svojstava korištena za određivanje konačnih svojstava papira uvjetovanih degradacijom. Toplinska svojstva praćena su DSC (eng. Differential Scanning Calorimetry) i TGA (eng. Thermal Gravimetric Analysis) analizom.

Dobiveni rezultati ukazuju na različite mehanizme degradacije ovisno o vrsti laboratorijskog starenja. Utvrđeno je da UV zračenje značajnije utječe na degradaciju papira u odnosu na hidrolitičko starenje što potvrđuju niže vrijednosti stupnja polimerizacije i slabija mehanička svojstva.

Na osnovi mjerenja prekidne čvrstoće postavljen je matematički model koji opisuje degradaciju čistog papira i papira premazanih adhezivima pri različitim uvjetima starenja.

Utvrđeno je da istraživane sustave papir i papir/adheziv bolje opisuje jednadžba Ding-a i Wang-a koja uključuje dodatni parametar kapaciteta rezerve.

Rezultati su pokazali da se premazivanjem papira adhezivima MC, RS i K poboljšavaju mehanička svojstva, njihova stabilnost te da se usporavaju procesi degradacije papira.

Na osnovi dobivenih rezultata vidljivo je da najbolji zaštitni učinak pokazuje sloj rižinog škroba na svim japanskim papirima dok laminacija filmoplastom R ima suprotan učinak na stabilnost papira te ubrzava degradaciju papira.

Ključne riječi: celuloza, degradacija, hidrolitičko starenje, UV starenje, adhezivi, slobodna energija površine, stupanj polimerizacije, mehanička svojstva

SUMMARY

Large part of heritage has been written on the paper that easily deteriorates if exposed to various environmental factors over long periods of time. In order to better understand factors affecting paper (cellulose) degradation, ageing of paper is performed under controlled laboratory conditions that simulate natural conditions during long periods of time. One of the methods to improve paper (cellulose) stability is by treating the paper with adhesives.

The main purpose of this study was to determine and define the influence of hydrolytic and UV (ultraviolet) ageing on the stability of restoration paper. In order to slow down the process of paper degradation, in this work the possibilities of applying different adhesives to the paper surface were explored.

Investigations of accelerated (laboratory) hydrolytic and UV ageing of paper were carried out with different ageing durations. The tests were carried out on three types of Japanese paper (JP1, JP2 and JP3) commonly used for restorative purposes. Results were obtained before and after treatment with adhesives: methyl-cellulose (MC), rice starch (RS), klucel G (K, hydroxypropyl-cellulose) and filmoplast R (F, copolymer of acrylic acid ester).

In this study the structural, surface, chemical and mechanical properties of the untreated JP1, JP2 and JP3 papers and papers treated with adhesives were systematically monitored during accelerated hydrolytic and UV ageing.

Changes in structure during degradation were monitored by FTIR spectroscopic analysis (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Contact angle measurements indicated changes in surface characteristics of the paper, while degree of polymerization (DP) and mechanical properties were used to determine the final properties of paper caused by degradation. Thermal properties were monitored by DSC (Differential Scanning Calorimetry) and TGA (Thermal Gravimetric Analysis) analysis.

The obtained results indicate different mechanisms of degradation depending on the type of laboratory ageing. It was found that UV radiation significantly contributes to the degradation of paper relative to hydrolytic ageing, which confirms lower DP values and lower mechanical properties.

Based on strength measurements, a mathematical model was created that describes the degradation of untreated paper and paper treated with adhesives at different ageing conditions. It was concluded that the investigated paper and paper/adhesive systems are better described by the Ding and Wang equation which includes an additional reserve capacity parameter.

The results showed that paper treated with MC, RS and K adhesives has improved mechanical properties, paper stability and paper degradation processes is slow down.

Based on the obtained results, it is evident that the layer of rice starch on all Japanese papers shows the best protective properties, while lamination with filmoplast R has the opposite effect on paper stability and accelerates paper degradation.

Key words: cellulose, degradation, moist heat ageing, UV ageing, adhesives, surface free energy, degree of polymerization, mechanical properties

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. KULTURNA BAŠTINA NA PAPIRU	3
2.2. PAPIR	4
2.2.1. Povijest nastanka papira	4
2.2.2. Sastav papira	5
2.2.3. Kemijsko–fizička svojstva celuloze.....	7
2.3. ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA TRAJNOST ARHIVSKE GRAĐE PISANE NA PAPIRU	8
2.3.1. Fizička čimbenici - utjecaj svjetla	8
2.3.2. Fizička čimbenici – utjecaj temperature	10
2.3.3. Fizička čimbenici – utjecaj vlage	11
2.4. ZAŠTITA ARHIVSKOG GRADIVA PISANOG NA PAPIRU	12
2.4.1. Primarna zaštita.....	12
2.4.2. Konzerviranje i restauriranje	12
2.5. ADHEZIVI (LJEPILA)	13
2.6. UMJETNO STARENJE	16
2.6.1. Degradacija papira	17
2.7. IDENTIFIKACIJA VLAKANA - GRAFFOV TEST BOJENJA (<i>C-staining</i>).....	20
2.8. SPEKTROSKOPSKE TEHNIKE	20
2.9. TEORIJA KONTAKTNOG KUTA	22
2.9.1. Matematički modeli proračunavanja slobodne površinske energije	23
2.10. MEHANIČKA SVOJSTVA PAPIRA	25
2.11. ODREĐIVANJE TOPLINSKIH SVOJSTAVA MATERIJALA DSC TEHNIKOM	26
2.12. ODREĐIVANJE TOPLINSKIH SVOJSTAVA MATERIJALA TGA TEHNIKOM	28
3. METODIKA	30
3.1. MATERIJALI.....	30
3.2. PRIPRAVA UZORAKA	31
3.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE ISPITIVANIH UZORAKA	34
3.3.1. Graffov C-test bojenja.....	34

3.3.2. FTIR-ATR spektroskopija	34
3.3.3. Mjerenje kontaktnog kuta	35
3.3.4. Određivanje stupnja polimerizacije viskozimetrijskom metodom.....	37
3.3.5. Rastezno ispitivanje papira	38
3.3.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	39
3.3.7. Termogravimetrijska analiza (TGA)	40
4. REZULTATI I RASPRAVA	41
4.1. REZULTATI GRAFFOVA C-TESTA BOJENJA.....	41
4.2. REZULTATI FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJE	43
4.2.1. Utjecaj hidrolitičkog tretmana na strukturu papira	50
4.2.2. Utjecaj UV tretmana na strukturu papira	60
4.3. REZULTATI KONTAKTNOG KUTA	70
4.3.1. Utjecaj hidrolitičkog tretmana na površinsku energiju papira	71
4.3.2. Utjecaj UV tretmana na površinsku energiju papira	81
4.4. MEHANIČKA SVOJSTVA PAPIRA	89
4.4.1. Utjecaj hidrolitičkog tretmana na rastezna svojstva papira	89
4.4.2. Utjecaj UV tretmana na rastezna svojstva papira	103
4.5. STUPANJ POLIMERIZACIJE PAPIRA	112
4.5.1. Utjecaj hidrolitičkog tretmana na <i>DP</i> papira	112
4.5.2. Utjecaj UV tretmana na <i>DP</i> papira	115
4.6. MATEMATIČKI MODEL DEGRADACIJE PAPIRA	118
4.6.1. Matematički model degradacije papira djelovanjem hidrolitičkog tretmana.....	121
4.6.2. Matematički model degradacije papira djelovanjem UV tretmana	126
4.7. REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE	131
4.7.1. DSC analiza hidrolitički starenog papira	131
4.7.2. DSC analiza UV starenog papira	137
4.8. REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE	140
4.8.1. TGA analiza hidrolitički starenog papira.....	141
4.8.2. TGA analiza UV starenog papira.....	146
5. ZAKLJUČCI	148
6. SIMBOLI	155
7. PRILOG 1	157
8. LITERATURA	168
9. ŽIVOTOPIS	186

1. UVOD

Pronalazak papira jedan je od glavnih i prijelomnih trenutaka u razvoju i širenju ljudske misli, kulture i civilizacije. Danas se veliki dio kulturne baštine nalazi u pisanom obliku na papiru kao nosiocu teksta, stoga je od iznimne važnosti zaštita takvog arhivskog gradiva od propadanja. Kako bi se razgradnja papira usporila i/ili zaustavila, odnosno svela na minimalnu mjeru, potrebno je istražiti i razumjeti procese koji nastaju tijekom starenja papira. Da bi se definirali mehanizmi koji se odvijaju za vrijeme starenja i razgradnje i odredili produkti koji pri tom nastaju, važno je provesti ubrzano starenje u laboratorijskim uvjetima. Ubrzano starenje je proces u kojem se, u kraćem vremenu, pod definiranim uvjetima, u materijalu pokušavaju izazvati promjene koje bi se u normalnim uvjetima pojavile tek nakon duljeg vremenskog perioda.¹ Ovaj pristup od izuzetne je važnosti i pri procjeni kvalitete materijala, a pogotovo pri ispitivanju novih materijala koji nalaze primjenu u restauriranju arhivske građe.

Općenito se vrste umjetnog starenja dijele na: toplinsko, hidrolitičko i svjetlosno starenje.^{2,3} Toplinsko starenje izaziva se djelovanjem povišene temperature. Hidrolitičko starenje se izaziva djelovanjem povišene temperature ali i povećanjem relativne vlažnosti. Utvrđeno je da promjena temperature ne utječe bitno na mehanizam starenja papira te da u konačnici nastaju isti produkti, dok se promjenom relativne vlažnosti bitno mijenjaju brzine pojedinačnih reakcija u papiru. Značajne promjene u materijalu se događaju pod djelovanjem sunčevog svjetla, posebno ultraljubičaste svjetlosti, odnosno izlaganjem papira valnim duljinama većim od 340⁴ nm. Starenjem papira dolazi do fizikalno-kemijskih promjena u papiru, koje u konačnici vode do degradacije molekule celuloze i smanjenja stupnja polimerizacije. Umjetnim starenjem je utvrđeno da su najznačajniji kemijski procesi koji uzrokuju degradaciju molekule celuloze oksidacija, hidroliza i toplinska degradacija. Degradacija celuloze u praksi se najčešće se događa kao posljedica kombinacije oksidacijskih i hidrolitičkih mehanizama. Oksidacija se najčešće odvija na položaju šestog ugljikovog atoma⁵. To je klasičan primjer oksidacije alkoholne skupine u karbonilnu (aldehidnu ili ketonsku), ili u karboksilnu skupinu, ovisno o položaju C=O skupine u prstenu. Oksidacija se može odvijati i tako da prvo nastane karbonilna skupina koja daljnjom oksidacijom prelazi u karboksilnu⁶. U oksidiranoj molekuli celuloze ili u tzv. oksicelulozi, funkcionalne skupine se razlikuju od onih u molekuli celuloze, pa se mijenjaju i svojstva, a sama molekula je nestabilnija. Daljnja oksidacija vodi u dva smjera: do otvaranja prstena što olakšava daljnji alkalni i kiseli napad na molekulu ili do kidanja lanca, tj. hidrolize. Prisutnost karboksilne

skupine ubrzava hidrolitičko cijepanje glikozidnih veza, što dovodi do skraćivanja molekula celuloze (depolimerizacija). Treći značajan proces je toplinska degradacija gdje dolazi do degradacije molekule celuloze uslijed temperaturnog pomicanja molekula i njihovih atoma. Ta tri procesa razgradnje odvijaju se paralelno prilikom prirodnog starenja papira. Brzine pojedinačnih reakcija su promjenjive, i ovise o uvjetima u kojima se starenje provodi. Brojni su čimbenici koji utječu na starenje papira, tako da je teško predvidjeti kojim mehanizmom će se degradacija odvijati, a osim toga treba uzeti u obzir kompleksnost papira jer se papir na kojem je pisan tekst ne sastoji samo od celuloznog vlakna, već su u njemu prisutni različiti dodatci, kao punila, ljepila pigmenti, lignin, itd.

Proces razgradnje papira može se utvrditi određivanjem mehaničkih i fizikalnih svojstava standardnim metodama ispitivanja rastezne čvrstoće, otpornosti na savijanje, indeksa trganja i drugim. Ova ispitivanja daju uvid u opće stanje molekule celuloze, ali se ne mogu direktno povezati sa sastavom papira. Drugi izuzetno važan parametar koji nam daje informacije o stanju papira jest stupanj polimerizacije (eng. Degree of Polymerization DP). Kako bi se ispitali mehanizmi koji nastaju starenjem papira u različitim uvjetima koristi se infracrvena spektroskopija (eng. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR⁷) metoda, kojom se prate promjene koje nastaju umjetnim starenjem u karbonilnom području od 1400 do 1800 cm^{-1} . Prve se pojavljuju vibracije na 1620 cm^{-1} , a potječu od karbonilnih skupina i ukazuju na početak oksidacije. Vrpce koje se pojavljuju na 1700 cm^{-1} proizlaze iz apsorpcije karboksilnih ili aldehidnih skupina, dok vrpce koji se javljaju na 1745 cm^{-1} odgovaraju zadnjem oksidacijskom stupnju karboksilnih skupina u glukopiranoznom prstenu. Izračunom integrala za ove karakteristične vrpce dobiven je podatak o kvantitativnom udjelu pojedinih skupina (-COOH, -CHO, -CO) pri različitim vrijednostima relativne vlažnosti i temperature.

Kod proizvodnje papira dodaju se adhezivi sa svrhom da se vlakna međusobno čvršće povežu, da se postigne potrebna konzistencija i željena svojstva. Kao adhezivi, u papiru se od najranijih vremena javljaju škrobna ljepila i želatina. Danas se u tu svrhu upotrebljavaju celulozni derivati, i to: metil celuloza, etil celuloza, karboksimetil celuloza i hidroksipropil celuloza.⁸ Danas se može pronaći velik broj radova koji prate promjene nastale u papiru površinskim nanošenjem različitih adheziva na već proizveden list papira. Nanošenjem adheziva znatno mijenjaju svojstva papira, a promjene se mogu pratiti različitim metodama poput: metode kontaktnog kuta, FTIR-om, mehaničkim i drugim ispitivanjima.

2. OPĆI DIO

2.1. KULTURNA BAŠTINA NA PAPIRU

Kulturna baština na papiru zauzima značajno mjesto u Svjetskoj kulturnoj baštini, tu se misli prije svega na knjige, rukopise, partiture i slikovne dokumente. Hrvatski državni arhiv (HDA) kao središnja i matična arhivska ustanova čuva, štiti i stručno obrađuje više od 290 000 dužnih metara gradiva na papiru raspoređenog unutar 2150 arhivskih fondova i zbirki. Knjižnica HDA, koja od druge polovine 19. st. sustavno prikuplja arhivističku literaturu, povijesne izvore, službene publikacije i druge relevantne izvore, sadržava više od 160 000 svezaka i jedna je od najvrjednijih specijalnih knjižnica u Hrvatskoj. Pohrana ovako velike količine gradiva zahtjeva ozbiljnu preventivnu zaštitu koja podrazumijeva provođenje optimalnih uvjeta čuvanja knjižnične i arhivske građe, pri kojima se usporavaju procesi prirodnog starenja materijala od kojih se sastoji pisana baština. Pri tome se misli prvenstveno na održavanje optimalnih uvjeta relativne vlažnosti, temperature i svijetla. Iz tog razloga svako novo saznanje o utjecaju vanjskih čimbenika (vlaga, temperatura i svjetlo) na trajnost gradiva na papiru ima ogroman značaj kako bi se mogla osigurati što bolja i potpunija preventivna zaštita, a samim tim usporiti mehanizme degradacije.

Unatoč preventivnoj zaštiti velik dio građe tijekom vremena se uništi pa je rukovanje takvom građom otežano ili potpuno onemogućeno. Takvu vrstu građe neophodno je restaurirati, kako bi se stabilizirao objekt i usporio daljnji tijek degradacije. Na osnovi zatečenog stanja, vrsti oštećenja i preliminarnih istraživanja donose se zaključci o odabiru restauratorskih postupaka. Temeljni princip je da se restauratorskim zahvatom ne naruši izvornost predmeta. Materijali koji se koriste moraju biti trajni, a oni sami kao i produkti njihove razgradnje ne smiju ubrzavati proces starenja izvornog predmete. Svi zahvati na predmetu moraju biti reverzibilni. Danas se na tržištu pojavljuje sve više novih materijala koji se promoviraju u restauratorske svrhe, međutim potrebno je biti izuzetno oprezan pri njihovom odabiru. Prije nego što se odluči za odabir nekog materijala potrebno je dobro poznavati njegov sastav i mehanizam starenja, kako tijekom vremena sam materijal ili njegovi produkti ne bi nepoželjno djelovali na izvorni predmet. Jedan od takvih materijala je i filmoplast R koji se uvelike počeo primjenjivati prilikom restauratorskih zahvata u zadnjih dvadesetak godina zamjenjujući adhezive poput metil celuloze i škroba. Naime restauriranje s filmoplastom R ne zahtjeva ispitivanje topljivosti tinti, iziskuje manje praktične vještine i kraće vrijeme procesa u odnosu na ručno restauriranje sa spomenutim adhezivima. Pored

filmoplasta R sve se više koristi i alkoholna otopina hidroksipropil celuloze koja olakšava restauriranje dokumenata čije tinte su topljive u vodi, ali ne pokazuju topljivost u alkoholu.

Ovaj rad između ostalog bio je potaknut i uvođenjem novih adheziva (filmoplast R i otopine hidroksipropil celuloze u alkoholu) u restauratorske svrhe kako bi se ispitali njihovi mehanizmi starenja u različitim uvjetima te kako bi se usporedili s metil celulozom te posebno rižinim škrobom koji se koristi od najranijih dana u procesu lijepljenja i uvezivanja.

2.2. PAPIR

2.1.1. Povijest nastanka papira

Papir je dobio ime prema tropskoj biljci *Cyperus papyrus*⁹, od koje se u davnini u Egiptu izrađivao papirus za pisanje. Smatra se da se papir u današnjem smislu te riječi pojavio u Kini. U Kini je 105. uveden postupak kojim su se biljna vlakna izluživala iz biljnog tkiva. Kao izvor vlakana upotrebljavali su čahure svilene bube, bambusove prutove, rižinu slamu, konoplju i lan. Taj vlaknasti materijal drobili su i usitnjavali zajedno sa starim ribarskim mrežama i krpama u kamenim posudama uz pomoć drvenog bata. Tako usitnjenoj masi dodavali su vodu i vapneni lug, a nastalu kašu cijedili na situ od bambusovih prutića i svilenih vlakanaca. Laganim protresanjem sita masa se u drvenom situ jednolično rasporedila, a suvišna voda ocijedila kroz sito. Na taj je način nastao list koji su pomno skidali sa sita i sušili na ravnim daskama ili na zidu. Listovi su se zatim prešali, premazivali ljepilom i ponovno sušili. Nakon toga su na glatkim kamenim pločama listove glačali slonovom kosti da bi postali sjajni i potpuno glatki.

Dugi niz godina Kinezi su tajnu proizvodnje papira zadržali unutar svojih granica. Tek u 7. stoljeću vještina proizvodnje papira počinje prodirati i u ostale dijelove svijeta (Koreju, Japan, Mongoliju, Perziju). Arapi su unaprijedili izradbu papira tako što su načinili otpornija sita, usavršili postupak ojačavanja škrobom, premazujući njime obje strane lista, te uveli bojenje papira. Kao sirovine služile su im uglavnom stare krpe, pamuk i određene biljke. Iz Azije preko Afrike proširila se vještina izradbe papira na Siciliju i južnu Španjolsku i dalje na europsko područje. Europske radionice preuzele su posve arapski način proizvodnje papira. S Guttenbergovim pronalaskom tiska godine 1440. porasla je potražnja za papirom kao prikladnom podlogom za tisak. Svi do tada poznati postupci za dobivanje papira bili su ograničeni na sirovine od čahura svilene bube, dudove kore, rižine slame, konoplje, bambusa i

starih lanenih krpenih otpadaka. Te sirovine nisu mogle potpuno zadovoljiti potrebe za papirom. 1845. tkalački stručnjak iz Saske Friedrich Gottlob Keller uvidio je mogućnost proizvodnje papira od drvene mase. Taj proces za primjenu drveta kao sirovine unaprijedio je Amerikanac Benjamin Tilghman. Postupak proizvodnje papira se usavršavao do 1799. godine. Ta godina se smatra prekretnicom u proizvodnji papira, kad je Francuz Luis Nicolas Robert konstruirao prvi stroj za izradbu papira. Taj pronalazak usavršili su Francuzi braća Henry i Sealy Fourdrinier i Englez Bryan Donkin, pa je tako nastao stroj sposoban za formiranje papirnog lista odvodnjavanjem, prešanjem, sušenjem i namatanjem papira u kontinuiranom postupku. Tako je dvadesetak godina nakon Robertova pronalaska stroja ručna izradba papira u malim kućnim radionicama prerasla u industrijsku proizvodnju.¹⁰

2.2.2. Sastav papira

Papir se proizvodi u prvom redu od biljnih celuloznih vlakana, puno se rjeđe u tu svrhu upotrebljavaju vlakna mineralnog ili sintetskog podrijetla. Kao glavni izvor celuloze u suvremenoj proizvodnji papira upotrebljava se drvo, ali se također upotrebljavaju: pamuk, lan, konoplja, juta, sisal, slama, otpadni i stari papir i tekstilni materijali.^{11,12} Papiri čija celulozna komponenta nije drvnog podrijetla, rijetki su i izrađuju se samo za specijalne svrhe poput papira za restauriranje.

Od kemijskih spojeva papir sadrži celulozu, lignin, hemiceluloze i dodatne sastojke (smole, masti, voskove, tanin, boje).

Celuloza u prirodi nastaje fotosintezom i čini gotovo polovinu tvari od koje su građene stjenke stanica u drveću i jednogodišnjim biljkama, njezine se makromolekule raspoređuju usporedno jedne s drugima tvoreći tako vlakanca ili fibrile duljine 50-100 µm. Za proizvodnju papira upotrebljava se tzv. tehnička celuloza, koja osim čiste celuloze sadrži veći ili manji udio hemiceluloze i lignina te neznatne količine smole voskova i mineralnih tvari.^{13,14}

Hemiceluloza je naziv za mnoge prirodne polisaharide koji se pojavljuju u stjenkama biljnih stanica. Hemicelulozu je teško izolirati u neoštećenom prirodnom stanju, pa je njena struktura slabo poznata.¹⁵ Relativna molekulska masa hemiceluloze obično je puno manja od relativne molekulske mase čiste celuloze. Općenito je hemiceluloza topljiva u alkalnim otopinama, dok u zagrijanim mineralnim kiselinama dolazi do hidrolize i hemiceluloza se razgrađuje u pojedine polisaharide. Hemiceluloza je u proizvodnji papira vrlo važna. Prisutnost hemiceluloze u vlaknastoj masi utječe na bubrenje te mase i na povezivanje

vlakana što rezultira povećanom čvrstoćom dobivenog papira. Međutim papir proizveden od vlaknaste mase s prevelikim udjelom hemiceluloze bit će prozirniji, previše krt i šuštav.

Lignin je pored celuloze i hemiceluloze uvelike zastupljen u drvenoj masi. To je visokomolekularni polimer složene građe, kojim su obložena celulozna vlakna u drvetu. Lignin je sa stanovišta proizvodnje papira nepoželjan pratilac celuloze i nastoji ga se iz nje ukloniti. Lignin daje celulozi odrvenjen karakter i sprječava bubrenje celuloznih vlakana, pa je mljevenje celuloze koja sadrži lignin znatno otežano. Obzirom na udio lignina razlikuje se tvrda, normalna i mekana celuloza.

Prilikom procesa proizvodnje papira osim celuloznih sirovina dodaju se ljepila, punila i pigmenti kako bi se dobio papir određene kvalitete i željenih svojstava.¹⁶

Punila poboljšavaju optička i fizikalna svojstva papira, daju mu svjetloću, mekoću i glatkoću.¹⁷ Od punila se zahtijeva da njegove čestice budu po veličini podjednake, da sadrži što manje primjesa, da površinu papira učini pogodnom za bilo kakvu doradbu, da je kemijski potpuno inertno i netopljivo. Među najvažnijim punilima su: kaolin, kređa, titanov-dioksid, talk, barit i sintetski alumosilikati. Prisutnost punila u papiru izaziva pogoršanje mehaničkih svojstava papira i utječe na procese starenja.

Analizom starih dobro očuvanih papira utvrđeno je da sadrže kalcij. Ispitivanjem je utvrđeno da očuvanost papira uvelike ovisi o sadržaju kalcija i da prisutnost krede (kalcijevog karbonata) usporava procese starenja papira.¹⁸ Ovaj stabilizatorski utjecaj krede objašnjava se njenim neutralizacijskim svojstvima, pri čemu ona reagira sa slobodnim kiselinama u papiru i na taj način sprječava reakciju tih istih kiselina sa molekulom celuloze.

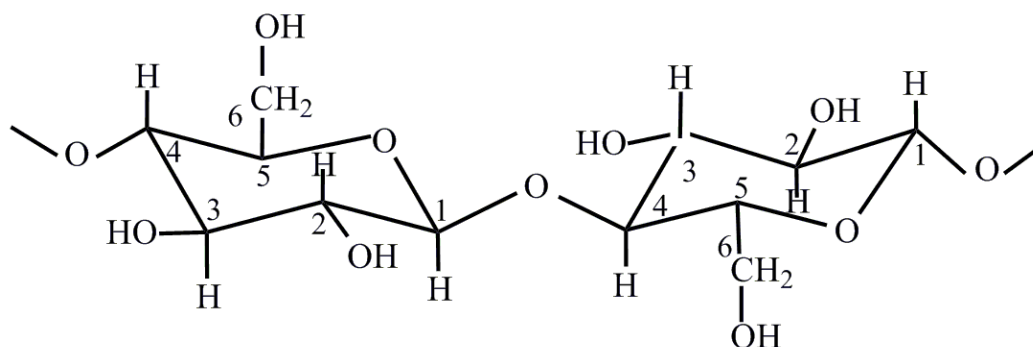
Pigmenti se za bojenje papira rjeđe upotrebljavaju. To su čvrste, većinom anorganske, obojene i fino mljevene netopljive tvari koje se odlikuju izrazitom postojanošću prema svjetlu. Pigmenti ne posjeduju nikakav afinitet prema celuloznim vlaknima, njegovo zadržavanje na vlaknu uzrokovano je adsorpcijom, okluzijom ili flokulacijom.

Ljepila se već od pradavnih vremena pojavljuju u sastavu papira. Njegova svrha je da se vlakna međusobno čvršće povežu i da se postigne potrebna konzistencija, jer ljepilo povezuje vlakna i punilo. Kao ljepila, u papiru se od najranijih vremena javljaju škrobna ljepila i želatina.¹⁹ U novije vrijeme zamjenjuju ih meti celuloza i njeni derivati, te neka sintetska ljepila.²⁰

2.2.3. Kemijsko–fizikalna svojstva celuloze

Naziv celuloza potječe od latinske riječi *celula*, što znači biljna stanica. Po kemijskom sastavu celuloza je ugljikohidrat (polisaharid - složeni šećer) s velikom relativnom molekulskom masom. Hidrolitičkom razgradnjom celuloze nastaje disaharid celobioza, koja dalje hidrolizira na dvije molekule D-glukopiranoze (β -glukoze).²¹ Stoga celuloza spada u skupinu spojeva koji se nazivaju polimeri. Empirijska formula glukoze je $C_6H_{12}O_6$. Koliko je molekula monosaharida glukoze vezano u polisaharid celulozu, označava stupanj polimerizacije koji označavamo s DP. Stupanj polimerizacije celuloze vrlo je velik. Najnovija istraživanja strukture celuloze govore da u nekim slučajevima može biti i do 15 000 kod pamuka i 36 000 kod lanenih vlakana.²²

Strukturna formula celuloze prikazana je na slici 1.



Slika 1. $(C_6H_{12}O_5)_n$ – polimer, prirodni materijal čiju strukturu čini niz glukozičnih jedinica međusobno povezanih $\beta(1 \rightarrow 4)$ -D-glikozidnom vezom

Celuloza je u prirodi najrasprostranjeniji ugljikov spoj. Većinom se nalazi u obliku vlakana, koja su vrlo čvrsta, netopljiva u vodi, slabim kiselinama i lužinama te u organskim otapalima. To se objašnjava jakim van der Waalsovima silama koje sprječavaju disperziju celuloze u otapalima. Prostorni raspored hidroksilnih skupina omogućava nastajanje vodikovih veza.²³ One mogu biti tako pravilne i dobro raspoređene da daju celulozi trodimenzijsku strukturu svojstvenu kristalnim tvarima. Međutim, celuloza nema kristalnu strukturu dužinom cijelog lanca, već su kristalna područja isprekidana područjima amorfne strukture. Pojedini lanac može započinjati u području kristalne strukture, proći preko amornog područja i završiti u nekom drugom kristalnom području.

Celuloza je topljiva u sulfatnoj kiselini i u otopinama cinkova klorida, pri čemu se cijepaju glikozidne veze, a molekulska masa smanjuje, odnosno dolazi do degradacije molekule celuloze.

Kod istraživanja materijala koji nalaze primjenu u restauraciji najznačajniji su i najvažniji procesi degradacije celuloze koji se događaju prirodnim starenjem kroz duži vremenski period. Brzina degradacije celuloze promjenjiva je i ovisna o brojnim vanjskim čimbenicima kojima je materijal izložen.

2.3. ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA TRAJNOST ARHIVSKE GRAĐE PISANE NA PAPIRU

Čimbenike koji utječu na brzinu degradacije celuloze, a nalaze se u okolini kojoj je papir izložen, može se podijeliti na:²⁴

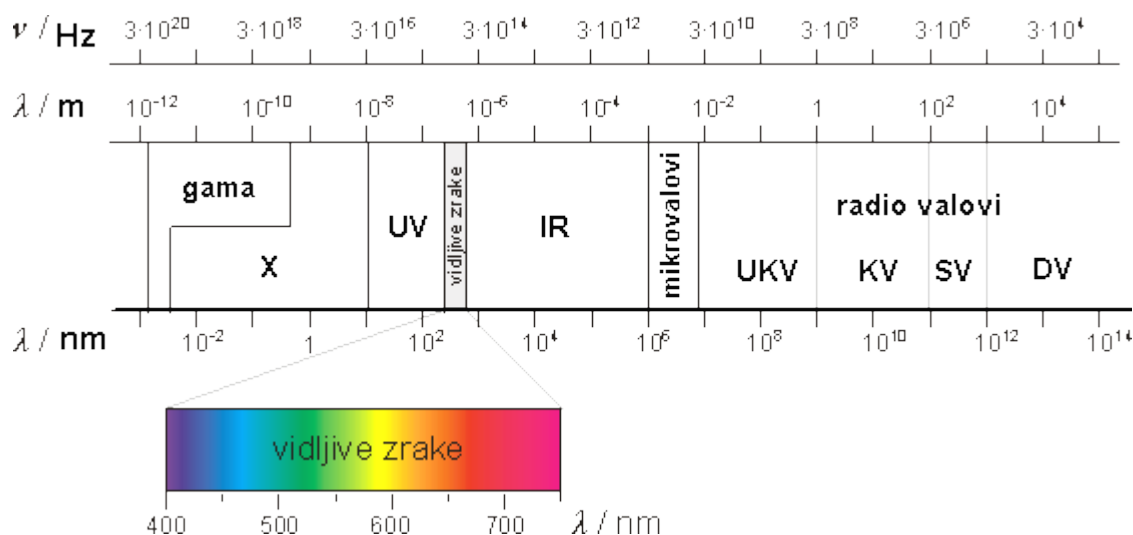
- a) fizikalne čimbenike oštećenja (svjetlo, temperatura i vlažnost zraka),
- b) kemijske čimbenike oštećenja (atmosferska onečišćena i onečišćenja u samom papiru),
- c) biološke čimbenike oštećenja (mogu biti biljnog ili životinjskog podrijetla),

U ovom radu ćemo ispitivati utjecaj fizikalnih čimbenika na trajnost arhivske građe pisane na papiru.

2.3.1. Fizikalni čimbenici - utjecaj svjetla

Pod pojmom svjetla podrazumijeva se cjelokupni spektar elektromagnetskog zračenja. Od primarnog je značenja Sunčevo svjetlo, tj. elektromagnetsko zračenje Sunca.

Elektromagnetsko zračenje Sunca obuhvaća zračenja valnih duljina od 1000 – 10 000 Å, a njegov vidljivi dio od 3968 – 7604 Å. Međutim, sunčevo svjetlo sadrži i valne duljine koje ljudsko oko ne primjećuje, tzv. nevidljivi dio spektra čije su valne duljine veće i manje od vidljivog dijela spektra. Valne duljine veće od valnih duljina vidljivog svjetla obuhvaćaju infracrveno zračenje, a valne duljine manje od valnih duljina vidljive svjetlosti obuhvaćaju ultraljubičasto zračenje. Elektromagnetsko zračenje je zapravo dvojne prirode, što zapravo znači da se isto svojstvo jednom očituje kao val a drugi put kao svjetlost.²³



Slika 2. Elektromagnetski spektar zračenja²⁵

Ukoliko se uzorak izloži djelovanju zračenja određene valne duljine doći će do apsorpcije zračenja, a svaki kvant zračenja što ga molekula apsorbira, aktivira molekulu u primarni stupanj fotokemijskog procesa, koja može dalje stupati u kemijske reakcije. Apsorpcijom kvanta energije elektron prelazi u višu orbitalu, međutim potrebno je naglasiti da svaki atom ne apsorbira svako zračenje, nego pojedini atomi ili molekule mogu apsorbirati samo zračenja određene valne duljine ili foton određenoga kvanta energije.

Razlikuju se dvije vrste fotokemijskih procesa i to primarne i sekundarne. Primarni su procesi promjene koji u tvari nastaju isključivo kao posljedica apsorpcije kvanta energije, bez utjecaja drugih tvari. Ukoliko se zbog energije primljene zračenjem, aktivira neka druga tvar koja se nalazi u dodiru s ispitivanim uzorkom, a u aktiviranom stanju izaziva ili potpomaže promjene ispitivanog materijala, riječ je o sekundarnim fotokemijskim reakcijama.

Molekula celuloze podliježe i primarnim i sekundarnim reakcijama pod djelovanjem zračenja. Fotoliza celuloze (primarni proces) odvija se pod utjecajem zračenja valne duljine 340 m ili manje. Posljedica fotolize je cijepanje veza među ugljikovim atomima ili veza ugljika i kisika, a može se očitovati i u kidanju veza između pojedinih glikozidnih prstenova u makromolekuli.²⁶ Tijek ovog procesa ne ovisi o prisutnosti kisika i vlage. Međutim, kako je za fotolizu potrebna relativno velika energija aktivacije (zračenje male valne duljine) pod djelovanjem Sunčeva svjetla ona se odvija sporo.²⁷

Obzirom da se u papiru osim celuloze susreću i druge tvari, puno su važnije sekundarne fotokemijske reakcije. Mnoge primjese u papiru mogu apsorbirati zračenja veće valne duljine i aktivirati se u stanje u kojem mogu izazvati promjene u molekuli celuloze. Za

te tvari se kaže da su fotosenzibilizatori. Fotosenzibilizatori se obično za vrijeme kemijske reakcije ne mijenjaju.

Najčešći fotosenzibilizatori u arhivskoj građi su punila. Treba naglasiti da postoji ovisnost senzibilizatorskog djelovanja i same molekule celuloze. Tako je npr. senzibilizatorski utjecaj sulfatne kiseline jači na papir proizveden od pamuka i krpa nego na celulozu lošijih vrsta papira. Posebno mjesto među fotosenzibilizatorima pripada ligninu. Žućenje papira tipična je posljedica fotokemijskih reakcija u celulozi papira potpomognutih prisutnošću lignina.²⁸

Za tijek fotokemijskih reakcija vrlo je važna i prisutnost kisika i vode. Naime, pod utjecajem svjetla, kisik se aktivira i time se povećava njegova oksidacijska sposobnost. S prisutnom vodom reagira tvoreći vodikov peroksid, koji je vrlo jak oksidans, pa se proces oksidacije molekule celuloze intenzivira. Neke komponente papira usporavaju fotokemijske procese poput kaolina i nekih boja.

Sve ove promjene posljedica su fotokemijskih procesa i rezultat strukturnih promjena tvari. Međutim pod utjecajem Sunčevog svjetla dolazi i do promjena koje nisu u vezi s ovim procesima, nego s toplinskim zračenjem Sunca.

2.3.2. Fizikalni čimbenici – utjecaj temperature

Toplina je jedan od oblika energije. Definirana je kao mjera kinetičke energije kaotičnoga molekularnog gibanja u tijelu. Dakle, toplina je energija koju tijelo posjeduje jer se njegove molekule gibaju. Međutim, češće se koristi pojam temperature, jer je temperatura veličina čijim mjerenjem se dobiva slika o toplinskom stanju tijela. Iz prethodno navedenog proizlazi da porastom temperature raste i kinetička energija molekula, a s tim se i povećava brzina kemijskih reakcija. Naime, kinetička energija molekula reflektira se i u brzini kemijskih reakcija, u kojima je promatrano tijelo reaktant. Da bi reaktanti mogli stupiti u reakciju, njihove molekule moraju imati određenu količinu energije. Povećanjem temperature povećava se broj molekula koje postižu dovoljnu energiju aktivacije, tj. broj molekula koje mogu stupiti u kemijsku reakciju.²⁹

Istraživanja su pokazala³⁰ da se sa svakim povećanjem temperature za 10 °C udvostručava brzina kemijskih reakcija koje uzrokuju propadanje papirnate arhivske i knjižnične građe. Tu se ponajprije misli na kemijske procese oksidacije, hidrolize i fotokemijske reakcije. Jasno je prema tome, da se čuvanjem dokumenata u prostorijama s visokom temperaturom znatno skraćuje njihov vijek trajanja.

2.3.3. Fizikalni čimbenici – utjecaj vlage

Pri određenoj temperaturi zrak može sadržavati određenu količinu vodene pare. Ako se koncentracija vodene pare u zraku poveća iznad te maksimalne količine koju zrak može primiti pri danoj temperaturi, višak će se vodene pare kondenzirati. Kada se u zraku nalazi količina vodene pare koja je za određenu temperaturu maksimalna, kažemo da je zrak zasićen vodenom parom. Sva količina vodene pare iznad te koncentracije će se kondenzirati.³¹

Relativna vlažnost (RV) iskazuje se u postotcima kao odnos stvarne (mjerene) i najveće količine vodene pare koju zrak može primiti pri danoj temperaturi. Znači, 100 % relativne vlage odgovara koncentraciji zasićenja ili maksimalno mogućoj količini vodene pare u zraku pri danoj temperaturi.

Apsolutna vlažnost je količina vode izražena u gramima koja se nalazi u prostornom metru zraka pri atmosferskom tlaku.

Povećanjem relativne vlažnosti zraka, povećava se i količine vode u papiru. Povećanjem vode u papiru celulozna vlakna bubre, pri čemu im se promjer može povećati i do 30 %, a duljina za oko 1 %. Bubrenje celuloze može se podijeliti u dva stupnja. U prvoj fazi dolazi do međukristaličnog bubrenja uslijed prodiranja vode među kristalična područja. Ukoliko su uz vodu u papiru prisutne kiseline (unesene u papir tijekom proizvodnje ili nastale naknadno) ili neki drugi reagensi (atmosferska onečišćenja, soli) dolazi do razaranja kristalične strukture molekule celuloze, pa voda prodire i u ostale dijelove molekule.³² Jakost reagensa raste u sljedećem nizu:

organska otapala < voda < soli < kiseline < lužine.

Kad voda počne prodirati u međukristaličnu strukturu, ukoliko se bubrenje ne zaustavi u određenom trenutku, u prisutnosti jakih reagensa može doći do nekontroliranog bubrenja, a kasnije i do otapanja celuloze.

Kod dokumenata koji su često izloženi velikim oscilacijama relativne vlažnosti dolazi do deformacija, koje vremenom postaju trajne, a unutrašnja naprezanja nemoguće je ublažiti. Rezultat navedenog je oštećeno celulozno vlakno.

Prevelika količina vlage (iznad 70 %) dovodi do pretjerane hidratacije papira, pritom vlakna bubre i gube svoja prvotna svojstva. Velika količina vlage djeluje i na ljepila u papiru koja bubrenjem mogu slijepiti listove knjiga i dokumenata međusobno.

Visoka koncentracija vode u papiru omogućava niz kemijskih reakcija koje dovode do oštećenja dokumenta, djeluje na tinte i konačno omogućava razvoj mikroorganizama koji oštećuju arhivsko i knjižnično gradivo. Kad je relativna vlaga iznad 70 % velika je

vjerojatnost pojave bioloških uzročnika oštećenja, tako da u prostorima sa slabim strujanjem zraka relativna vlaga ne bi smjela prelaziti 60 %. Čak i kad je strujanje zraka dobro, relativna vlaga ne bi smjela biti veća od 65 % kako bi se spriječio razvoj bioloških uzročnika oštećenja.³³

2.4. ZAŠTITA ARHIVSKOG GRADIVA PISANOG NA PAPIRU

Zadatak zaštite arhivskog gradiva je onemogućiti djelovanje štetnih čimbenika i na taj način produljiti trajnost arhivskog materijala.

2.4.1. Primarna zaštita

Kad se govori o primarnoj zaštiti misli se prije svega na preventivnu zaštitu, kojoj se pridaje sve veći značaj tijekom zadnjih dvadesetak godina, jer je daleko jednostavnije provođenjem određenih zaštitnih mjera spriječiti propadanje dokumenata, nego već oštećeni predmet restaurirati. Osim toga djelotvornim zaštitnim mjerama istodobno se zaštićuje kompletni fond, a restauriranjem se može obuhvatiti samo pojedini objekt.

Pod primarnom zaštitom prema tome podrazumijeva se čuvanje gradiva pri optimalnim vrijednostima relativne vlažnosti i temperature, daleko od izvora svjetlosti kako bi se kemijski procesi degradacije sveli na najmanju moguću mjeru.^{34,35}

2.4.2. Konzerviranje i restauriranje

Do danas velik dio arhivske građe je već oštećen, tako da je rukovanje takvom građom jako otežano, ponekad i onemogućeno. Ukoliko je riječ o predmetu od velike vrijednosti, mora se učiniti sve da se omogući njegova daljnja uporaba. Saniranje oštećenja provodi se metodama konzerviranja i restauriranja.

Kad se govori o konzerviranju misli se na skup radnji koje se provode na predmetu, a za cilj imaju usporiti proces propadanja u svim njegovim oblicima, i na taj način spriječiti uništenje kulturnog nasljeđa.

Pojam restauriranja označava izravne aktivnosti na predmetu koji je oštećen, a služe obnovi izvornog objekta. Pri tom se mora poštovati izvornost materijala, a dodani dijelovi

moraju biti usklađeni s cjelinom, ali i jasno razlučljivi. Temeljni je princip da se restauratorskim zahvatom ne naruši izvornost predmeta i da se ne naprave nova oštećenja.³⁶

Osnovni je problem izbor materijala za restauriranje. Materijali koji se upotrebljavaju za restauriranje nikad se ne smiju odabirati samo na temelju svojstava, a da se ne ispituju procesi i brzina starenja, te produkti koji u tim procesima nastaju, jer to je osnovni kriterij za primjenu materijala za restauriranje.

Materijali koji se najčešće rabe pri restauriranju su sredstva za čišćenje, bijeljenje i neutralizaciju, ljepila, sredstva za ojačavanje papira, papir za restauraciju, sredstva za odvajanje slijepjenih listova papira, termoplastične mase, sredstva za fiksiranje teksta, sredstva za omekšavanje kože i pergamene.^{37,38}

Da bi neki papir bio dobar za restauriranje mora imati dobra mehanička svojstva i ne smije sadržavati slobodne kiseline pa se najčešće koristi papir ručne proizvodnje. Voda se ukoliko je to moguće (obzirom na vrstu dokumenta i tinte kojima je pisano) najčešće koristi za čišćenje jer otapa velik dio nečistoća kao i dio kiselina u papiru. Mogu se koristiti i razna organska otapala, ovisno o vrsti onečišćenja i vrsti dokumenta. Otapalo treba biti odgovarajuće čistoće, ne smije sadržavati štetne komponente, a dokument i tinte kojima je pisano trebaju biti stabilni, tj. ne smiju se otapati u otapalu koje se koristi. Najčešće se koriste alkohol, benzen, toluen, eter, aceton, tetraklor ugljik i kloroform. Ukoliko čišćenje otapalima ne daje zadovoljavajuće rezultate dokumenti se mogu bijeliti. Bijeljenje je postupak uklanjanja mrlja ili različitih obojenja na papiru pomoću raznih oksidacijskih ili redukcijskih sredstava. Oksidacijski reagensi razgrađuju celulozu, pa je potrebno neizreagirano sredstvo za bijeljenje i njegove štetne produkte potpuno ukloniti iz papira ispiranjem, odnosno neutralizacijom.³⁹ Najčešće se primjenjuje Barrowljeva metoda neutralizacije vodenom otopinom kalcijeva hidroksida. Nakon neutralizacije dokument je potrebno ojačati ljepilom (adhezivom).^{40,41}

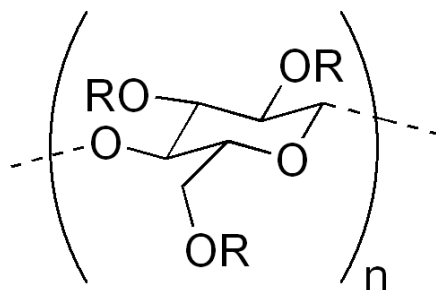
2.5. ADHEZIVI (LJEPILA)

Već od prvih početaka proizvodnje papira u njegov sastav ulazi ljepilo sa svrhom da se vlakna međusobno čvršće povežu i da se postigne potrebna konzistencija, jer ljepilo povezuje vlakna i punilo. Osim toga, neki papiri imaju površine posebno obrađene smjesom ljepila i punila. Svrha ove obrade je postizanje ljepše površine, te dobivanje željenih

površinskih svojstava papira. Kao ljepila, u papiru se od najranijih vremena javljaju škrobna ljepila i želatina.⁴²

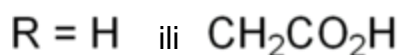
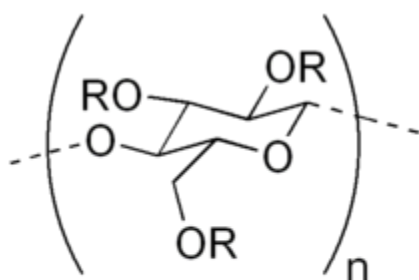
Osim škroba i želatine, koji se koriste i kao sredstva za ojačavanje papira u tu svrhu upotrebljavaju se i celulozni derivati, i to: metil celuloza, etil celuloza i hidroksipropil celuloza (klucel).⁴³ U novije vrijeme za ojačavanje papira koriste se neki sintetički polimeri.

Metil celulozu kemijski se ubraja u celulozne etere. Svojstva su usko povezana sa stupnjem polimerizacije i sadržajem metoksilnih skupina, tako da su produkti s malim sadržajem metoksilnih skupina i produkti s nižim stupnjem polimerizacije topljivi u hladnoj vodi. Za ojačavanje papira koristi se vodena otopina metil celuloze koncentracije 0,5-1,5 %. Za jako oštećene dokumente može se koristiti otopina veće koncentracije.⁴⁴ Metil celuloza je neutralna i ne utječe na pH vrijednost papira. Metil celuloza koja se koristi pri restauriranju mora imati sljedeće karakteristike: mora biti potpuno topljiva u vodi, sadržaj metoksilnih skupina (eng. Degree of Substitution DS)⁴⁵ mora se kretati od 1,4 - 2 a viskoznost 1 %-tne otopine mora biti od 18 do 60 cP. Osim toga ne smije sadržavati slobodne kiseline ili lužine. Metil celuloza je biološki stabilna i manje podložna hidrolizi od karboksimetil celuloze, pa je stoga poželjnija radi veće stabilnosti i trajnosti tijekom vremena.⁴⁶ Strukturna formula metil celuloze prikazana je na slici 3.



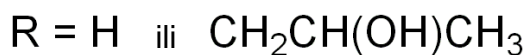
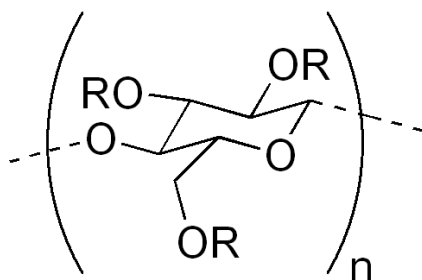
Slika 3. Strukturni prikaz metil celuloze⁴⁷

Karboksimetil celuloza je esterski derivat celuloze čiji je stupanj polimerizacije promjenjiv i razlikuje se za svaki komercijalni proizvod. Za ojačavanje papira koristi se 1,5 %-tna otopina u vodi čija viskoznost je od 24 do 30 cP. Viskoznost otopine ovisna je o pH vrijednosti. Optimalna viskoznost nalazi se u neutralnom i blago alkalnom području, pa se u restauratorskim radionicama otopini dodaju alkalne tvari koje povećavaju pH vrijednost otopine. Strukturna formula karboksimetil celuloze prikazana je na slici 4.



Slika 4. Strukturni prikaz karboksimetil celuloze⁴⁸

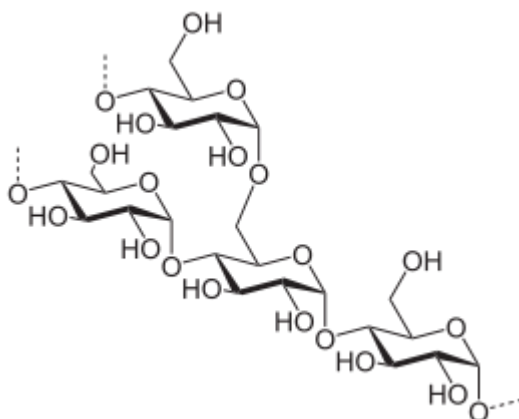
Hidroksipropil celuloza (klucel G i E) je neionski celulozni eter⁴⁹ kojem su hidroksilne skupine zamijenjene hidroksipropilnim skupinama. Topljiva je u vodi na temperaturama nižim od 45 °C, a netopljiva u vodi iznad 45 °C. Topljiva je također u većini polarnih otapala poput metilnog, etilnog i izopropilnog alkohola (95 %), ali nije topljiva u otapalima poput toluena, ksilena i trikloretilena. Klucel G koji se koristi u restauriranju je 2 %-tna otopina srednje viskoznosti čiji pH je od 5-8,5, dok klucel E ima nešto nižu viskoznost za otopinu iste koncentracije. Strukturna formula hidroksipropil celuloze prikazana je na slici 5.



Slika 5. Strukturni prikaz hidroksipropil-celuloze⁵⁰

Škrob je kemijski vrlo sličan celulozi. To je također polisaharid građen od molekula D-glukopiranoze. Razgradnjom škroba ne nastaje disaharid celobioza nego maltoza. Ispitivanja su pokazala da je D-glukopiranoza u molekuli škroba povezana α -glikozidnim vezama preko 1,4 položaja. Molekula škroba nije lančaste strukture nego, prema Staudingeru,

predstavlja složeni sustav mreža. Za razliku od celuloze škrob je dobro topljiv u vodi, te podliježe oksidaciji i hidrolizi.⁵¹ Strukturna formula škroba prikazana je na slici 6.



Slika 6. Strukturni prikaz molekule škroba⁵²

2.6. UMJETNO STARENJE

Umjetno starenje je proces u kojem se pod posebnim (odabranim) uvjetima u kratkom vremenu u materijalu izazivaju promjene koje bi se u normalnim uvjetima pojavile tek nakon duljeg vremenskog perioda.⁵³ Ovaj pristup od izuzetne je važnosti pri procjeni kvalitete materijala, naročito pri ispitivanju novih materijala koji nalaze primjenu u restauriranju arhivske građe.⁵⁴

Zadnjih 50-tak godina naglo su se razvijale i ispitivale različite metode umjetnog starenja. One se međusobno razlikuju prema uređajima koji se koriste i po uvjetima kojima se materijal izlaže. Do danas još uvijek ne postoji točan model koji bi povezo promjene koje u materijalu nastaju u procesu prirodnog ili umjetnog starenja s kvalitativnim i kvantitativnim mjerenjima, a također nije ni utvrđena jedinstvena metoda koja bi se koristila kao norma. Najčešće norme koje se koriste u praksi za umjetno starenje su ISO (eng. International Organization for Standardization), TAPPI (eng. Technical Association of the Pulp and Paper Industry), ASTM (eng. American Society for Testing Materials) i NEN (eng. Netherlands Standardization Institute).

Prilikom ispitivanja približno se uzima da 3 dana umjetnog starenja odgovara periodu od 36 godina starenja uzorka u prirodnoj okolini.⁵⁵

Općenito se metode umjetnog starenja dijele na:

- a) *toplinsko starenje*: materijal se izlaže povišenoj temperaturi u određenom vremenu. Poznato je da svako povećanje temperature za 10 °C dvostruko povećava brzinu kemijskih reakcija u papiru.
- b) *hidrolitičko starenje*: materijal se izlaže povišenoj temperaturi uz povećanu relativnu vlažnost zraka. S porastom relativne vlažnosti dolazi i do promjene mehanizama i brzina pojedinih reakcija.
- c) *svjetlosno starenje*: materijal se izlaže najčešće djelovanju ultraljubičastog zračenja (ili nekog drugog na pr. infracrvenog zračenja), pri čemu dolazi do znatnih promjena u materijalu.

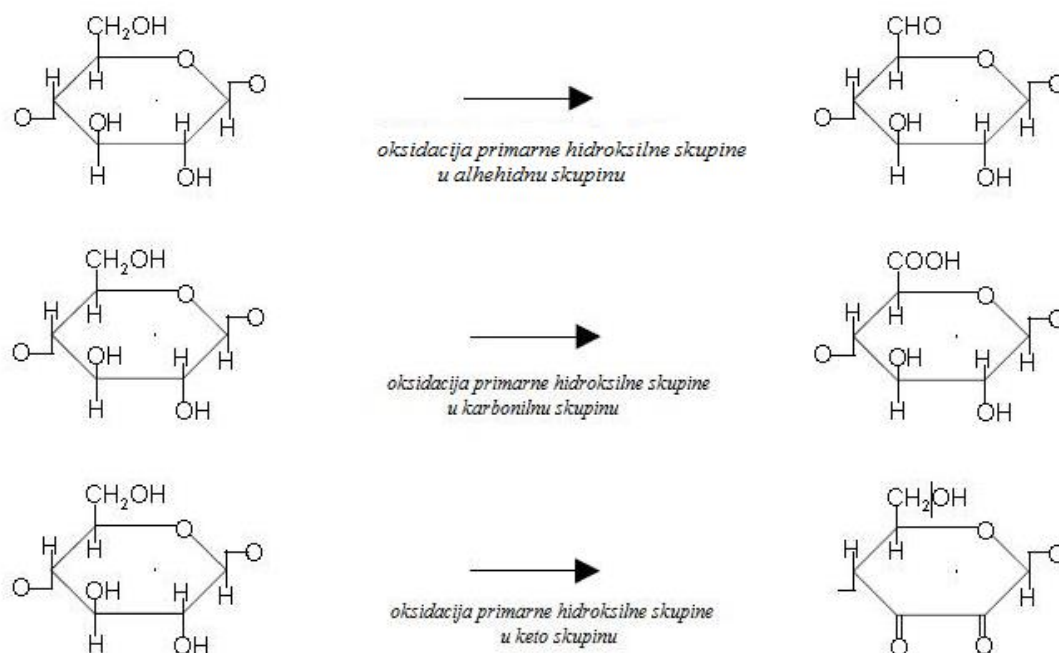
Važno je naglasiti da se umjetno starenje može usporediti s prirodnim jedino u slučaju kada se starenjem ubrzavaju procesi koji se događaju i kod prirodnog starenja, odnosno da kod umjetnog starenja ne dolazi do nastanka reakcija koje se ne događaju u prirodnom procesu.^{56,57}

2.6.1. Degradacija papira

Umjetnim starenjem je utvrđeno da su najznačajniji kemijski procesi koji rezultiraju cijepanjem molekule celuloze oksidacija, hidroliza i termička razgradnja.^{58,59}

Opsežna studija koja je provedena u *Istituto Centrale per la Patologia del Libro* pokazala je da se razgradnja celuloze u praksi najčešće događa kao posljedica kombinacije oksidacijskih i hidrolitičkih mehanizama, gdje su obje reakcije autokatalitički ubrzane s kisikom iz zraka ili protonima.

Oksidacija se najčešće odvija na položaju šestog ugljikovog atoma. To je klasičan primjer oksidacije alkoholne skupine u karbonilnu (aldehidnu ili ketonsku), ili u karboksilnu skupinu, ovisno o položaju C=O skupine u prstenu.⁶⁰ Oksidacija se može odvijati i tako da prvo nastane karbonilna skupina koja daljnjom oksidacijom prelazi u karboksilnu¹ (slika 7.).

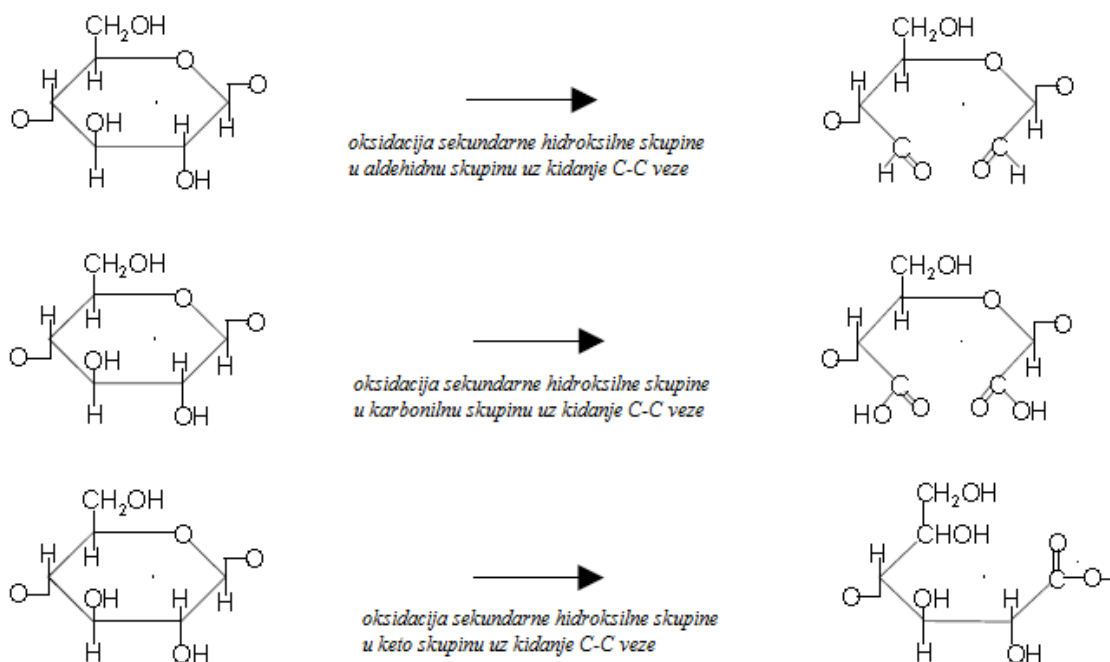


Slika 7. Osnovne reakcije oksidacije celuloze bez otvaranja piranoznog prstena⁶¹

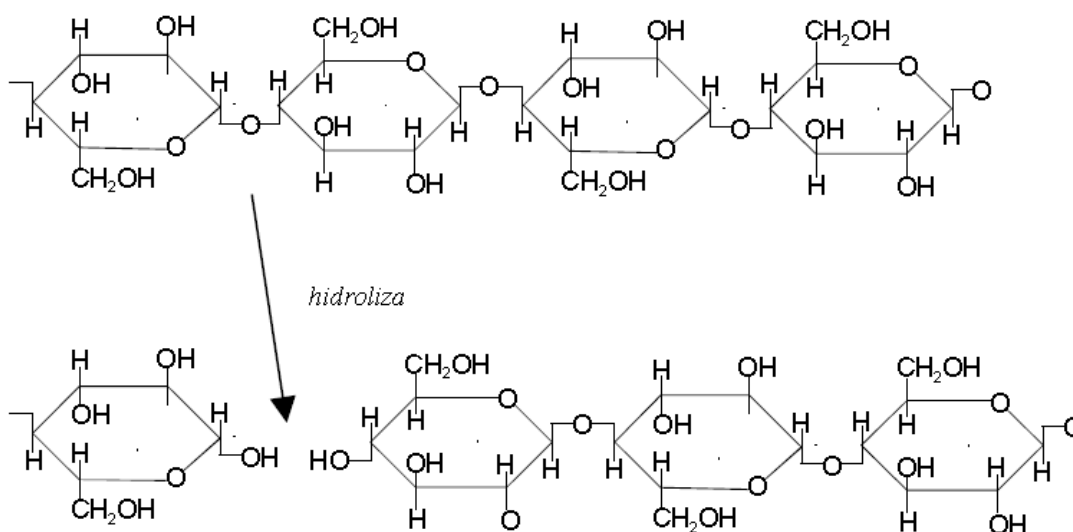
U oksidiranoj molekuli celuloze ili u tzv. oksicelulozi, funkcionalne skupine se razlikuju od onih u molekuli celuloze, pa se mijenjaju i svojstva, a sama molekula je nestabilnija. Daljnja oksidacija vodi u dva smjera: do otvaranja prstena (slika 8.) što olakšava daljnji alkalni i kiselni napad na molekulu ili do kidanja lanca, tj. hidrolize (slika 9.). Prisutnost karboksilne skupine ubrzava hidrolitičko cijepanje glikozidnih veza, što dovodi do skraćivanja molekula celuloze (depolimerizacija). Ova hidroliza nastaje pod utjecajem vodikovog iona iz karboksilne skupine.

Brzina reakcija oksidacije i hidrolize u molekuli celuloze ovisne su o temperaturi i količini adsorbirane vode u celulozi. Amy E. Gerbracht i Irene Bruckle¹⁸ su dokazali da se neutralizacijom karboksilne skupine nekim kationima sprječava autohidroliza molekule celuloze. Vjerojatno je da susjedne glikozidne veze ili one koje su blizu karboksilne skupine lakše hidroliziraju, jer se iz uzoraka podvrgnutih autohidrolizi mogu isprati karboksilne kiseline kratkog lanca.

Hidroliza i oksidacija teku puno brže na povišenoj temperaturi i u uvjetima povećane vlažnosti zraka.⁶² Razgradnju celuloze ubrzava i prisutnost metala, posebno željeza i bakra koji su poznati kao katalizatori procesa oksidacije.



Slika 8. Osnovne reakcije oksidacije celuloze uz otvaranje piranoznog prstena⁶¹



Slika 9. Reakcija hidrolize $\beta(1\rightarrow4)$ -D-glikozidne veze⁶¹

Brojni su čimbenici koji utječu na starenje papira, tako da je teško predvidjeti kojim mehanizmom će se razgradnja odvijati, a osim toga treba uzeti u obzir kompleksnost papira jer se papir na kojem je pisan tekst ne sastoji samo od celuloznog vlakna, već su u njemu prisutni različiti dodatci, kao punila, ljepila pigmenti, lignin, itd.^{63,64}

2.7. IDENTIFIKACIJA VLAKANA - GRAFFOVA TESTA BOJENJA (C-staining)

Danas se najveći dio papira proizvodi od celuloze dobivene preradom drva, ali se također upotrebljavaju: pamuk, lan, konoplja, juta, sisal, slama, otpadni i stari papir i tekstilni materijali.

Razlikuje se papir dobiven ručnim i industrijskim postupkom. Papir proizveden industrijski proizvodi se mehaničkim i kemijskim putem. Papir proizveden mehaničkim putem dobiven je isključivo mehaničkim usitnjavanjem polazne sirovine, dok je kod kemijske proizvodnje polazna sirovina podvrgnuta kemijskoj obradi. U slučaju kemijske obrade najčešće se koristi sulfitni postupak (otopina za kuhanje sadrži najčešće natrijev sulfit) ili sulfatni (Kraftov) postupak (otopina za kuhanje sastoji se od natrijevog hidroksida i natrijevog sulfida).

U praksi se najčešće susrećemo s papirima čiji sastav i postupak dobivanja nisu potpuno definirani. Kako bi se dobili podatci o vrsti vlakana i procesu proizvodnje jedan od načina je pomoću Graffova testa bojenja (C-staining). Graffov test bojenja je metoda kod koje se razvlaknjeni uzorci papira čiji sastav se želi odrediti boje specifičnom otopinom, pri čemu se vlakna ovisno o podrijetlu karakteristično oboje. Identifikacija tako obojenih vlakana provodi se uz pomoć mikroskopa.

Lignin ima izrazito žutu boju, kao i drvenjača. Uglavnom sva vlakna koja nisu bijeljena imaju tendenciju bojanja u žuto. Vlakna dobivena u sulfitnom postupku također imaju žutu boju koja može imati zelenu nijansu, za razliku od vlakana dobivenih u sulfatnom postupku čija žuta boja ponekad ima primjese smeđe nijanse.

Ukoliko su vlakna bijeljena pokazuju sklonost bojanju u razne nijanse crvene boje. Ovisno o nijansi crvene boje može se zaključiti o stupnju bijeljenja. Vlakna dobivena sulfitnim postupkom crveno-sive su boje, dok se vlakna dobivena sulfatnim postupkom boje u nijanse plave i sive boje.

2.8. SPEKTROSKOPSKE TEHNIKE

Spektroskopija je jedna od najstarijih znanstvenih tehnika utvrđivanja strukture. Zasniva se na analizi apsorpcije i emisije elektromagnetskog zračenja. Osnovni teorijski principi baziraju se na kvantnoj mehanici:

1. Energijska stanja mikroskopskih sustava su kvantizirana. Sustav može primiti ili predati samo određene karakteristične količine energije.

2. Elektromagnetski val sastoji se od valnih paketa koji međudjeluju s tvari kao čestice energije, $E=hn$, gdje je h Plankova konstanta, a n frekvencija. Energija svih energijskih nivoa (elektronskih, rotacijskih i vibracijskih) u molekuli je energija stanja molekule.

3. Osnovno stanje sustava je stanje najniže dozvoljene energije sustava, dok je pobuđeno stanje sustava, stanje u kojem je energija sustava veća od najniže dozvoljene. Sustav u pobuđeno stanje dolazi nakon apsorpcije. Razlikujemo tri vrste spektroskopije i to:

- a) APSORPCIJSKA SPEKTROSKOPIJA: Analizom transmitiranog snopa elektromagnetskog (EM) zračenja dobivamo informacije o sustavu. U transmitiranom snopu nedostaju vrpce čija energija odgovara prijelazima između energijskih stanja u sustavu.
- b) EMISIJSKA SPEKTROSKOPIJA: Relaksacijom pobuđenih atoma i molekula emitiraju se fotoni karakterističnih energija. Rijetko se koristi u analizi bioloških sistema (sa izuzetkom fluorescencije).
- c) INTERFERENCIJSKA SPEKTROSKOPIJA: Upadno zračenje ogiba se na pravilnim strukturama, analizira se položaj interferencijskih maksimuma.

Apsorpcija kvanta energije uzrokuje promjenu specifične električne ili magnetske veličine. Elektroni u atomima i molekulama mogu imati samo točno određene energije koje se povezuju s njihovim putanjama (orbitalama). Svakom stanju elektrona odgovara određena energija. Međusobno povezane molekule mogu poprimiti samo određene energije, tj. naći se u samo nekim energijskim stanjima. Stanje koje odgovara nekoj od tih energija zovemo vibracijskim stanjem. Osim vibriranja molekule se vrte i oko neke zamišljene osi, međutim molekule se mogu vrtjeti samo određenim brzinama oko osi. Stanje koje odgovara nekoj od tih brzina zovemo rotacijskim stanjem.

Za prijelaz između dva stanja, bilo rotacijska, vibracijska ili elektronska potrebno je dovesti energiju koja je točno jednaka razlici energija dvaju stanja između kojih dolazi do prijelaza. U apsorpcijskom spektru npr. nedostaju fotoni upravo tih energija, te na osnovu tih podataka možemo izvoditi zaključke o strukturi, optičkim svojstvima i koncentraciji molekula.

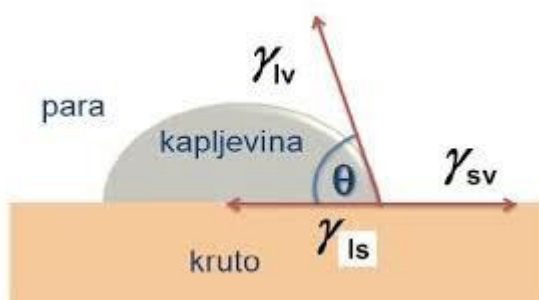
2.9. TEORIJA KONTAKTNOG KUTA

Nanošenjem adheziva na površinu papira bitno se mijenjaju svojstva papira, tako da se povećava stabilnost papira za restauriranje. Nastale promjene mogu se pratiti metodom kontaktnog kuta.^{65,66,67}

Kapljevine imaju površinsku energiju, što se može demonstrirati činjenicom da kada se kapljevina suspendira u drugom mediju poprima sferni oblik, odnosno oblik koji zahtjeva najniže energetske stanje. Energija površine čiste kapljevine odgovara vrijednosti napetosti površine, γ_{lv} .

Mjerenje napetosti površine kapljevine u ravnoteži s njenim parama, γ_{lv} , jednostavno je i određuje se uz pomoć Nouyeva prstena ili Wilhelmove pločice. Mjerenja napetosti površine krutina visoke slobodne površinske energije, mogu se provoditi uglavnom blizu točke taljenja, međutim za proučavanje adhezije važna su svojstva kod sobne temperature. Slobodna površinska energija krutina može se odrediti indirektno mjerenjem kontaktnog kuta na površini krutine s kapljevinama poznatih vrijednosti slobodne površinske energije.

Mjerenje kontaktnog kuta, provodi se postavljanjem kapljice kapljevine na površinu krutine. Pretpostavlja se da kapljevina ne reagira s krutinom, i da je površina krutine glatka i kruta. Kapljica se razlijeva po krutoj površini dok se ne uspostavi ravnotežno stanje.⁶⁸ Sile koje djeluju na periferiji kapljice čine kontaktni kut θ s krutom površinom (slika 10.).



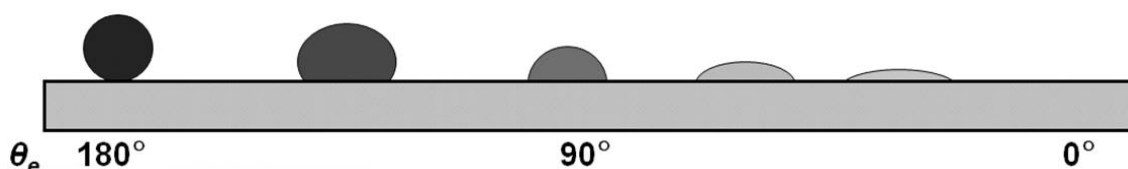
Slika 10. Kut vlaženja i sile površinskih napetosti između faza: para, kapljevina i krutina⁶⁹

Ovisnost slobodnih međupovršinskih energija faza u kontaktu i ravnotežnog kuta θ definirana je Youngovom jednačinom (1):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

gdje je: γ_{sv} – slobodna međupovršinska energija kruto-para, γ_{sl} – slobodna međupovršinska energija kruto-kapljevina, γ_{lv} – slobodna međupovršinska energija kapljevina para, θ – kontaktni kut.

S obzirom na oblik kapljice koju kapljevina zatvara s površinom krutog uzorka, s desna na lijevo razlikujemo: razlijevanje, potpuno vlaženje, djelomično vlaženje, slabo vlaženje, vlaženje i nevlaženje (slika 11.).



Slika 11. Izgled kapi na supstratu ovisno o afinitetu prema površini

Kontaktni kut predstavlja kvantitativnu mjeru vlaženja. Vlaženje određuje afinitet između dviju faza u kontaktu, a posljedica je djelovanja sila međudjelovanja između dviju faza. Tako kapljevine koje dobro vlaže površinu imaju afinitet prema toj površini, dok one koje slabo vlaže imaju slab afinitet prema toj površini.

S obzirom na kontaktni kut vlaženja s vodom, površine kod kojih je kontaktni kut s vodom manji od 90° nazivaju se hidrofilnim, a one kod kojih je kontaktni kut veći od 90° nazivaju se hidrofobnim. Dobro vlaženje ukazuje na visoku slobodnu površinsku energiju dok slabo vlaženje ukazuje na sustave niske površinske energije. U sustave visoke površinske energije ubrajaju se živa, staklo, metalni oksidi, grafit, metali, keramika i sl., dok su sustavi niske površinske energije organske kapljevine, voda, polimeri, organski pigmenti itd.

2.8.1. Matematički modeli proračunavanja slobodne površinske energije

Matematički model za izračunavanje slobodne površinske energije koji predlažu **Owens i Wendt** zasniva se na pretpostavci aditivnosti komponenata slobodne površinske energije, tj. da je slobodna površinska energija čiste faze i jednaka sumi doprinosa disperzijske, γ_i^d i polarne komponente, γ_i^p , slobodne površinske energije (2):

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (2)$$

Owens-Wendtov model uključuje i pretpostavku prema kojoj je slobodna energija međupovršine kruto-kapljevina, γ_{sl} jednaka geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza, s i l koje su međusobno u kontaktu (3):

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (3)$$

Uvođenjem ove pretpostavke u Youngovu jednadžbu definira se slobodna površinska energija krutine, γ_s , uz pretpostavku da je poznata vrijednost slobodne površinske energije kapljevine, γ_{lv} , dobiva se izraz (4):

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (4)$$

Određivanje disperzijske i polarne komponente slobodne površinske energije zasniva se na mjerenju kontaktnog kuta, s dvije kapljevine poznatih vrijednosti slobodne površinske energije. Uvrštavanjem dobivenih vrijednosti kontaktnog kuta u sustav dviju jednadžbi, proračunaju se vrijednosti disperzijske i polarne komponente ispitivane krutine.

Wu predlaže model koji uz pretpostavku aditivnosti komponenata slobodne površinske energije, uključuje i pretpostavku da je slobodna međupovršinska energija, γ_{sl} , jednaka harmonijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza γ_s i γ_l koje su međusobno u kontaktu (5):

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (5)$$

Uvođenjem ove pretpostavke u Youngovu jednadžbu, definira se slobodna površinska energija krutine, γ_s , uz pretpostavku da je poznata vrijednost slobodne površinske energije kapljevine γ_{lv} , slijedi jednadžba modela (6):

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (6)$$

Model harmonijske sredine primjenjuje se za površine niske slobodne površinske energije kao što su polimeri.

Slijedeća važna značajka jest rastezni modul ili Youngov modul, E , koji predstavlja konstantu proporcionalnosti, odnosno konstantu dotičnog materijala u području linearne proporcionalnosti naprezanja s deformacijom. Određuje se u području malih deformacija (manjih od 1 %) iz nagiba linearnog dijela krivulje (tj. u području elastičnih, povrativih deformacija gdje vrijedi Hookov zakon). Prema Nissan-ovoj teoriji rastezni modul ovisi o broju vodikovih veza između molekula celuloze.⁷⁴ Svoju teoriju iskazuje relacijom (7):

$$E = k \cdot n^{1/3} \quad (7)$$

Gdje je n broj vodikovih veza po jedinici volumena, a k konstanta razvlačenja vodikovih veza.

Površina naprezanje-istezanje ispod krivulje predstavlja rad, W odnosno energiju potrebnu da dođe do kidanja epruvete, a predstavlja i mjeru žilavosti materijala.

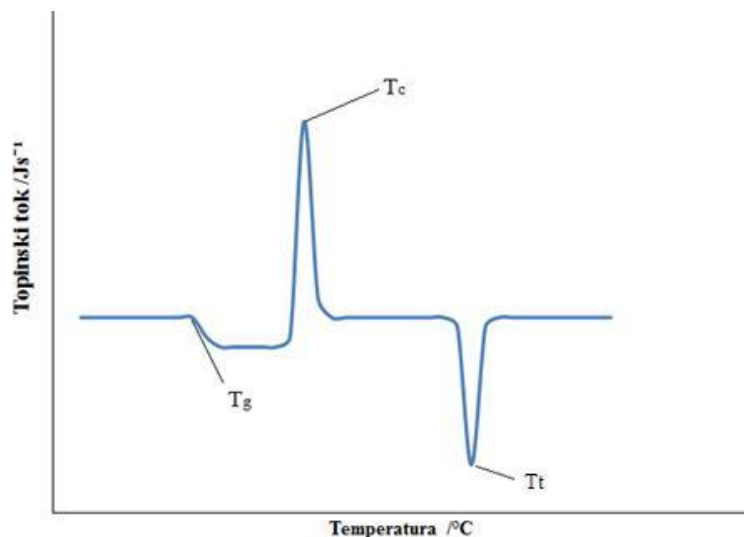
2.10. ODREĐIVANJE TOPLINSKIH SVOJSTAVA MATERIJALA DSC-TEHNIKOM

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (eng. Differential Scanning Calorimetry DSC) je mjerna tehnika koja omogućava dobru karakterizaciju ispitivanog materijala, a za analizu je potrebna mala količina ispitivanog uzorka. DSC je najviše korištena tehnika toplinske analize, a koristi se kod karakterizacije polimera i adheziva, farmaceutskih spojeva, hrane, organskih i anorganskih kemikalija. Daje korisne informacije za elektroničku, automobilsku i zrakoplovnu industriju.⁷⁵

Toplinska analiza DSC tehnikom zasniva se na zagrijavanju ili hlađenju uzorka i inertnog, referentnog materijala programiranom brzinom.⁷⁶ Pri tom se izravno mjeri diferencijalna toplina potrebna da se razlika temperatura između referentnog materijala i uzorka održi konstantnom. Zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka javljaju se toplinski prijelazi kao npr. taljenje i kristalizacija što rezultira s endotermnom ili egzotermnom promjenom. Količina topline (energije) koju je potrebno uzorku dovesti ili odvesti da bi se održala konstantna razlika temperature između ispitivanog i referentnog uzorka registrira se kao prijelaz na DSC krivulji, a ta vrijednost je u svakom trenutku ekvivalentna brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u uzorku.

Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije mogu se odrediti specifični toplinski kapacitet C_p , promjena specifičnog toplinskog kapaciteta ΔC_p , temperature faznih prijelaza (talište T_i ; staklište T_g ; kristalište T_c), topline faznih prijelaza (entalpija kristalizacije H_c ;

entalpija taljenja H_t), kao i podatci o kemijskim reakcijama (polimerizaciji, oksidaciji i razgradnji). Na slici 13 prikazana je karakteristična DSC krivulja.



Slika 13. Zbirna DSC krivulja

Staklište (T_g) je temperatura karakteristična za amorfne ili djelomično amorfne polimere koji zagrijavanjem pri toj temperaturi prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje, a spada u fazni prijelaz drugog reda.

Talište (T_t) je karakteristika kristalastih polimera. To je fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina (porast entalpije). Kristalna se tijela tale na određenoj temperaturi, tj. temperatura uzorka ne raste tijekom taljenja. Količina topline koju je potrebno dovesti za taljenje predstavlja toplinu (entalpiju) taljenja ΔH_t . Toplina taljenja uzorka omogućava izračunavanje stupnja kristalnosti uzorka χ_c primjenom izraza (8):

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0 \cdot w} \cdot 100 \quad (8)$$

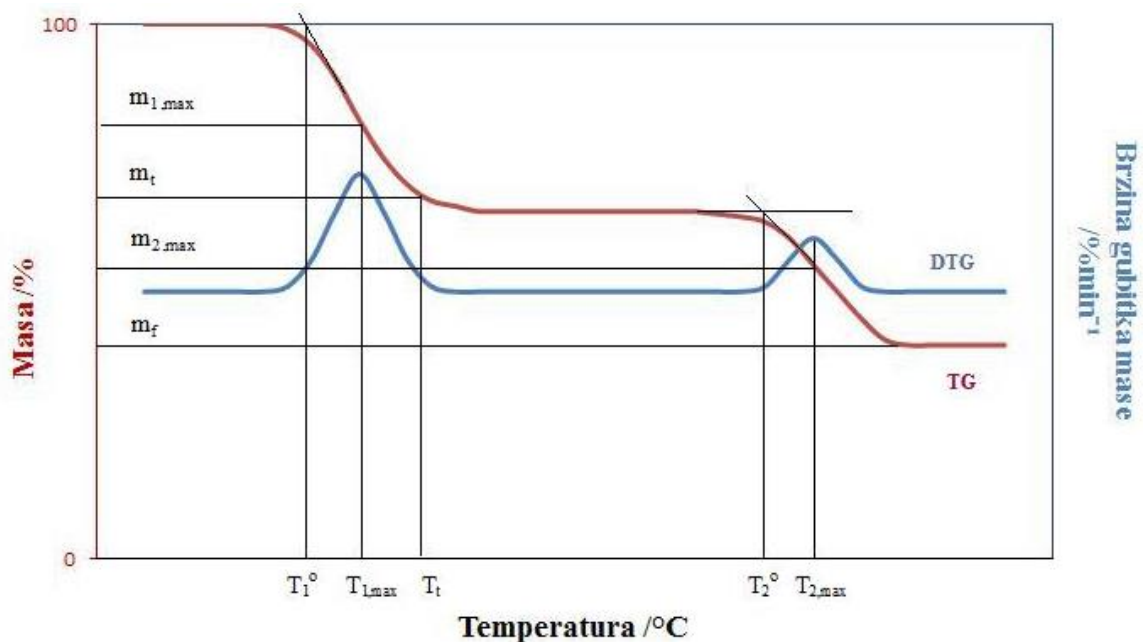
H_0 - toplina taljenja 100 % kristalne komponente,

w - maseni udio komponente u uzorku kojoj se određuje stupanj kristalnosti

2.11. ODREĐIVANJE TOPLINSKIH SVOJSTAVA MATERIJALA TGA TEHNIKOM

Termogravimetrijska analiza (TGA eng. Thermal Gravimetric Analysis) je najčešće korištena metoda za procjenu toplinske postojanosti polimera, koja podrazumijeva mjerenje promjene mase uzorka u funkciji vremena ili temperature. Ukoliko se prati promjena (gubitak) mase uzorka pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu govori se o izotermnoj termogravimetriji, dok se promjena mase uzorka u funkciji temperature prati neizotermnom (dinamičkom) termogravimetrijom. Ova metoda se može koristiti i za identifikaciju produkata razgradnje ukoliko se termogravimetrijski instrument poveže s masenim, plinskim ili infracrvenim spektrofotometrom. Toplinska stabilnost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje uzorka pri nekoj programiranoj brzini zagrijavanja, ali kao karakteristične vrijednosti mogu se uzeti i temperature npr. 5 %-tnog ili 50 %-tnog gubitka mase. Na slici 14 prikazane su karakteristična TG i DTG krivulja.

Krivulja dobivena neizotermnom termogravimetrijskom analizom, termogravimetrijska (TG) krivulja, pokazuje niz manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odvojenih platoima konstantne mase, a predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (slika 14.). Deriviranjem TG krivulje dobije se DTG krivulja koja predstavlja ovisnost brzine promjene mase o temperaturi, a pokazuje seriju pikova koji odgovaraju pojedinim stupnjevima razgradnje uzorka.



Slika 14. Određivanje značajki termogravimetrijskih krivulja⁷⁷

Najvažnije značajke TG i DTG krivulja (slika 14.) su:

T_o - temperatura početka razgradnje (onset) - određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio TG krivulje /°C,

T_{max} – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje - određuje se kao temperatura minimuma DTG krivulje / °C.

R_{max} – brzina gubitka mase uzorka / % min⁻¹

Rezultati TGA često se koriste za kinetičku analizu procesa toplinske razgradnje polimera i polimernih materijala. Iz TG krivulja može se izračunati stupanj konverzije, α , koji se definira kao omjer gubitaka mase u bilo kojem trenutku i ukupnog gubitka mase za dani stupanj procesa degradacije jednadžba (9):

$$\alpha_m = \frac{m_o - m}{m_o - m_f} \quad (9)$$

m – trenutna masa uzorka / g

m_o – početna masa uzorka / g

m_f – konačna masa uzorka / g

3. METODIKA

3.1. MATERIJALI

Materijali ispitivani u ovom radu su japanski papiri ručne izrade koji se koriste u restauratorske svrhe. To su papiri velike čvrstoće čija je celulozna komponenta biljnog podrijetla. Najčešće su proizvedeni iz jedne od ove tri vrste biljaka:

- a) Dudovo drvo - iz njega se dobiva kozo vlakno koje izuzetno čvrsto i dugačko.
- b) Mitsumata grm - iz njega se dobiva mitsumata vlakno koje je nešto kraće od kozo vlakna i obično ima žutu ili crvenu nijansu,
- c) Gampi drvo - iz kojeg se dobiva gampi vlakno koje je meko i svilenkasto.

Za istraživanje su odabrana tri različita japanska papira koja se do unazad petnaestak godina koriste za gotovo 90 % restauratorskih zahvata u Središnjem laboratoriju za konzervaciju i restauraciju. Danas se u laboratoriju u svrhe restauriranja koristi oko 30-tak različitih japanskih papira koji se razlikuju sastavom, debljinom i bojom.

Japanski papiri za restauriranje ispitivani u ovom radu dobiveni su od austrijskog dobavljača JAPICO, Feinpapiervertriebs.m.b.H., Rasmussengasse 2, A-1210 Wien, pod šiframa i nazivima izvornog proizvođača:

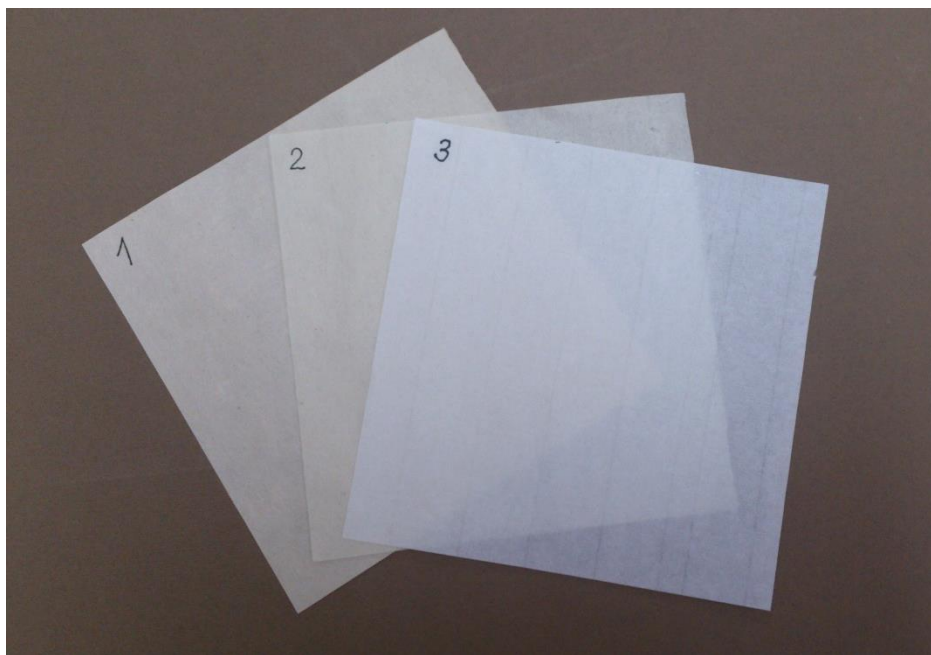
1. 635 791 Takogami, 43 gsm, kozo 100 % (oznaka **JP1**),
2. 632 381 Arakaji Natural, 33gsm, kozo 50 % i pulp 50 % (oznaka **JP2**),
3. 634 490 Okamoto Gasenshi, 34 gsm, mitsumata 10 % i pulp 90 % (oznaka **JP3**).

Adhezivi korišteni za premazivanje i ojačavanje japanskih papira su:

1. Metil celuloza (oznaka **MC**), Preservation Equipment Ltd, Vinces Road, Diss Norfolk, IP22 4HQ, England,
2. Rižin škrob (oznaka **RS**), University Products Inc., 517 Main Street, Holyoke, Ma 01040,
3. Hidroksipropil celuloza ili klucel G (oznaka **K**), Gabi Kleindorfer, Aster Sreasse 9, D-84186 Vilsheim,
4. Filmoplast R (oznaka **F**), njemačkog proizvođača NESCHEN AG, Hans-Neschen-Str. 1, 3167 Bückeberg, Germany (sačinjen od dva sloja: kopolimera estera akrilne kiseline koji je nanesen u tankom sloju na tanak papir od α -celuloze).

3.2. PRIPRAVA UZORAKA

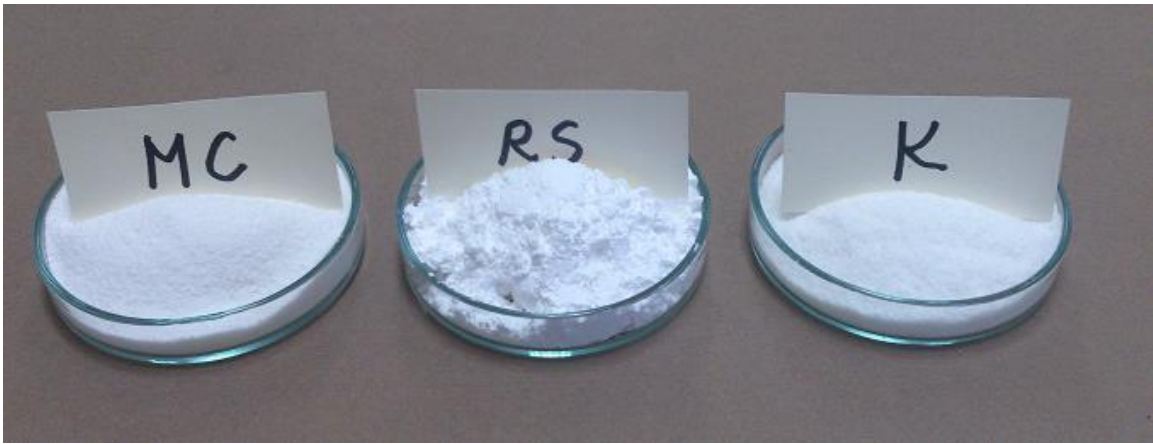
Sve tri vrste japanskog papira JP1, JP2 i JP3 (slika 15.) ručne izrade izrezane su u trake veličine 25 x 90 mm u skladu s ISO 1924-2. Tako narezani uzorci uronjeni su u destiliranu vodu u vremenu od 15 minuta kako bi se, ukoliko je već došlo do oksidacije, isprali nastali produkti u tom procesu. Uzorci su zatim izvađeni iz vode i osušeni na zraku. Uzorci japanskih-papira (slika 15.) premazani su s četiri različita adheziva.



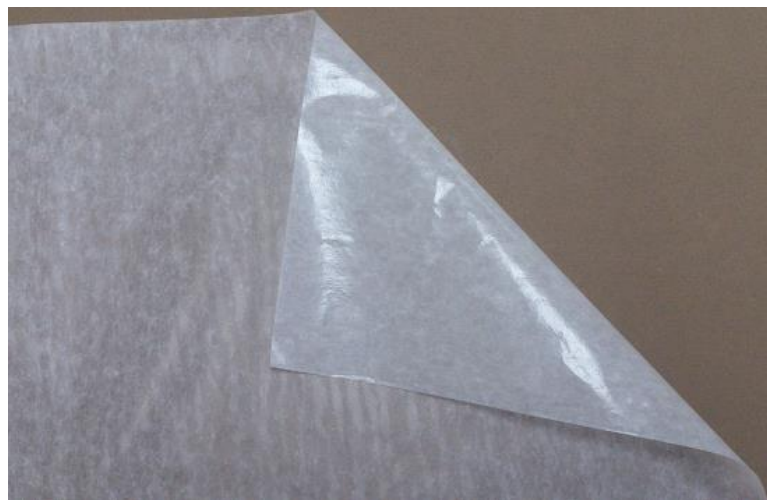
Slika 15. Japanski papiri korišteni u ovom radu, s lijeva na desno JP1, JP2 i JP3

Adhezivi (slika 16.) metil celuloza, rižin škrob i hidroksipropil celuloza (klucel G) pripremljeni su kao otopine iz praha. Metil celuloza pripravljena je kao 1 %-tna, a rižin škrob kao 5 %-tna vodena otopina dok je otopina hidroksipropil celuloze pripravljena kao 4 %-tna otopina u etanolu zamiješavanjem pomoću magnetske miješalice. Otopine ovako pripremljenih adheziva nanosene su na trake različitih japanskih papira premazivanjem pomoću kista.

Filmoplast R (slika 17.) u formi filma, na japanske papire nanosen je laminacijom, tako da je površina na kojoj se nalazi kopolimer estera akrilne kiseline u kontaktu s japanskim papirom. Laminacija je provedena na laminatoru pri temperaturi ploča 120 °C, u trajanju 40 s.



Slika 16. Praškasti adhezivi korišteni u radu metil-celuloza (MC), rižin škrob (RS) i klucel G (K).



Slika 17. Folija filmoplast R (F)

Starenje je provedeno na tri ishodna japanska papira (JP1, JP2 i JP3) i na svim uzorcima papira premazanim s četiri različita adheziva (JP1+MC, JP1+RS, JP1+K, JP1+F, JP2+MC, JP2+RS, JP2+K, JP2+F, JP3+MC, JP3+RS, JP3+K i JP3+F).

Provedene su dvije različite metode starenja:

- 1) **Hidrolitičko starenje** uzoraka provedeno je u trajanju 1, 2, 3 i 7 dana u komori za starenje, Memmert, loading modell 100-800 (slika 18.) pri stalnoj vrijednosti temperature 105 °C i relativnoj vlažnosti 100 %. Vrijednost temperature u komori regulirana je pomoću termostata, dok se 100 % vlažnost postiže pomoću kadica koje su napunjene vodom, a po potrebi se voda nadopunjava kako na bi došlo do sniženja relativne vlažnosti.

- 2) **Starenje UV zračenjem** provedeno je uz pomoć živinih niskotlačnih lampi valnih duljina od 350–400 nm Philips Cleo Compact (slika 19.), 15 W. Uzorci su bili izloženi zračenju u trajanju od 1, 2, 3, 7 i 14 dana, na udaljenosti lampi 15 cm od uzoraka.



Slika 18. Memmert, loading modell 100-800 komora u kojoj je provedeno toplinsko starenje



Slika 19. Philips Cleo Compact UV žarulje kojima je provedeno starenje zračenjem

3.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE ISPITIVANIH UZORAKA

Promjene svojstava i strukture ispitivanih uzoraka (ishodni papiri JP1, JP2 i JP3 i papira premazani adhezivima MC, RS, K i F) nakon različitih vremena hidrolitičkog i UV starenja praćene su rasteznim ispitivanjem, primjenom tehnike mjerenja kontaktnog kuta, FTIR-ATR tehnikom, određivanjem stupnja polimerizacije (*DP*) viskozimetrijskom metodom, DSC i TGA tehnikom.

3.3.1. Graffov C-test bojenja

Identifikacija vlakana, odnosno Graffov "C" test bojenja proveden je u skladu s TAPPI 401⁷⁸ (ISO 9184-4). Ishodni uzorci papira JP1, JP2 i JP3 mase 0,03 g usitnjeni su ručno i pomiješani s 25 mL destilirane vode. Mehaničkim miješanjem i protresanjem provedeno je razvlaknjivanje uzoraka.

Otopina za "C" bojanje pripravljena je iz slijedećih otopina A, B, C i D:

A–otopina dobivena miješanjem 40 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 100 mL destilirane vode,

B–otopina dobivena miješanjem 100 g CaCl_2 u 150 mL destilirane vode,

C–otopina dobivena miješanjem 50 g ZnCl_2 u 25 mL destilirane vode,

D–otopina dobivena miješanjem 0,9 g KI i 0,65 g I_2 u 50 mL destilirane vode.

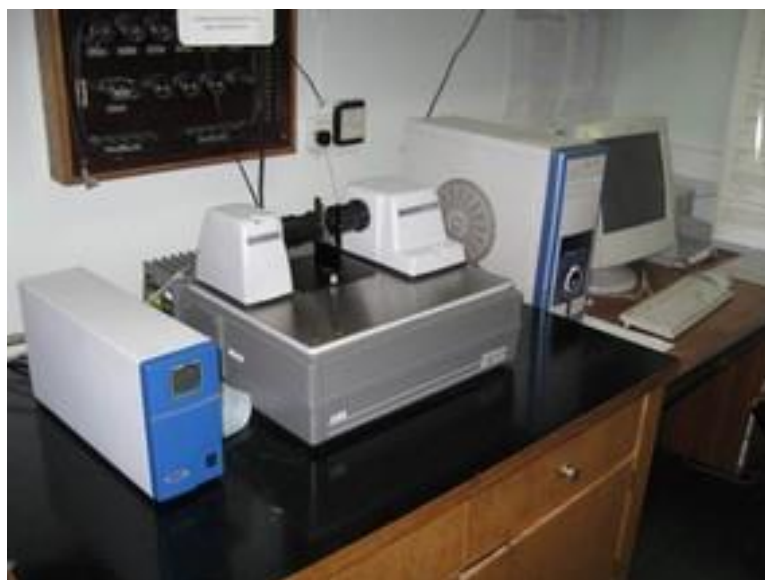
Međusobno je pomiješano 20 mL otopine A, 10 mL otopine B, 10 mL otopine C i 12,5 mL otopine D. Tako pripravljena otopina ostavljena je 24 h na tamnom mjestu. Nakon 24 h (završene precipitacije) pipetirana je čista otopina u tamnu bočicu u koju je dodan kristal I_2 .

Otopina sa razvlaknjenim uzorcima papira nakapana je pomoću pipete na satno staklo. Satno staklo je zatim lagano zagrijavano kako bi isparila voda, a preostala samo vlakna. Nakon što je voda isparila, kap "C" otopine za bojanje dodana je na vlakna na satnom staklu i pokrivena s pokrovnim stakalcem. Ovako pripremljen preparat promatran je pod mikroskopom.

3.3.2. FTIR-ATR spektroskopija

ATR tehnika omogućuje stvaranje mape i dubine profila raspodjele funkcionalnih skupina preko površine ili na udaljenosti od površine uzorka.⁷⁹ U karakterizaciji područja površine u istraživanjima koja su obično povezana s adhezijom potrebni su eksperimenti koji uključuju refleksiju. Refleksijska infracrvena spektroskopija površine može se provesti

primjenom prigušene unutarnje refleksije (ATR) kada je uzorak relativno mekan materijal s niskim indeksom loma. ATR tehnikom dobivaju se pikovi na istoj valnoj duljini kao kod IR i FTIR tehnike, ali intenzitet može biti drugačiji. Dubina prodora je reda veličine oko mikrometra. ATR je kao i druge vrste infracrvene spektroskopije vrlo osjetljiva metoda za identifikaciju funkcionalnih skupina i stoga je moćna tehnika za karakterizaciju površine polimera.⁸⁰

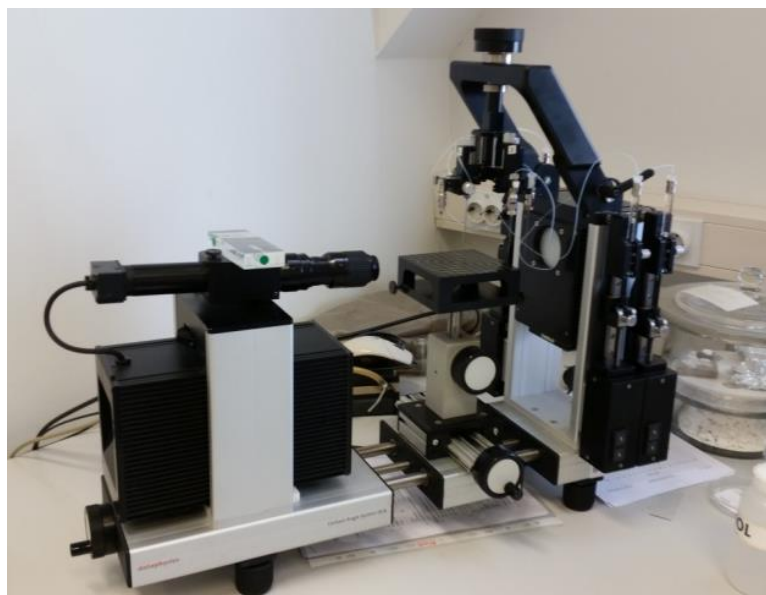


Slika 20. ABB Bomem MB 102 FTIR-ATR spektrometar⁸¹

Furijerove transformacije infracrvenog spektra ishodnih papira i papira premazanih adhezivima prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog i UV starenja bilježene su uz pomoć ABB Bomem MB 102 spektrometra (slika 20.). Prigušena totalna refleksija (FTIR-ATR) za sve uzorke snimana je u rasponu frekvencija od $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ korištenjem Specac's Golden Gate Single Reflection Diamond ATR sistema s ZnSe lećama. Spektar je skupljan uz rezoluciju 2 cm^{-1} kao rezultat od 10 skenova.

3.3.3. Mjerenje kontaktnog kuta

Površinske karakteristike ishodnih papira i papira premazanih adhezivima prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog i UV starenja, određene su mjerenjem kontaktnog kuta na uređaju DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH (slika 21.).



Slika 21. Instrument za mjerenje kontaktnog kuta, *DataPhysics OCA20*

Za određivanje kontaktnog kuta primijenjene su tri testne kapljevine poznatih vrijednosti slobodne površinske energije: voda, formamid i dijodometan. Vrijednosti komponenta slobodne površinske energije kapljevine prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Vrijednost komponenta slobodne površinske energije testnih kapljevine⁸²

Testna kapljovina	Slobodna površinska energija (mJ m^{-1})		
	γ	γ^d	γ^p
Voda	21,8	51,0	72,8
Formamid	39,0	19,0	58,0
Dijodometan	50,8	0,0	50,8

Mjerenja na ispitivanim uzorcima su provedena pri temperaturi od $23 \pm 0,2$ °C. Volumen kapi iznosio je 2 μL . Kontaktni kut kapi na ispitivanom uzorku sniman je kamerom, a vrijednosti su očitane 2 s nakon formiranja kapi. Srednja vrijednost kontaktnog kuta za pojedinu testnu kapljevinu dobivena je na osnovi 5 mjerenja, pri čemu je standardna devijacija iznosila manje od 2°.

Slobodna površinska energija ispitivanih uzoraka izračunata je uz pomoć računalnog programa SCA 20 (Version 2.01, DataPhysics Instruments, GmsH, 2001), primjenom modela geometrijske sredine (Owens-Wendt & Kaelble – jednadžba 2) i modela harmonijske sredine (Wu – jednadžba 5)

3.3.4. Određivanje stupnja polimerizacije viskozimetrijskom metodom

Stupanj polimerizacije papira (DP) direktna je mjera za dužinu makromolekularnih lanaca pojedinog materijala. Ovisno o promjeni DP -a tijekom starenja moguće je predvidjeti promjenu kemijskih i mehaničkih svojstava materijala, u ovom slučaju papira.

Određivanje stupnja polimerizacije papira provedeno je prema TAPPI 230⁸³ normi. Određivanje DP -a provedeno je na ishodnim uzorcima papira i na papirima premazanim adhezivima prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog i UV starenja.⁸⁴

Kako bi se utvrdio stupanj polimerizacije uzoraka nakon starenja, koji su bili premazani adhezivom potrebno je bilo prije mjerenja ukloniti adheziv. Uklanjanje adheziva MC, RS i K provedeno je uranjanjem uzoraka u destiliranu vodu na pola sata. Jedino je filmoplast R uklonjen pomoću acetona pri čemu je došlo do odvajanja adheziva od ostatka papira. Nakon uklanjanja adheziva uzorci su podvrgnuti FTIR-ATR analizi kako bi se potvrdilo potpuno uklanjanje adheziva. Uzorci mase 0,030 g su zatim otopljeni u 20 mL otapala pripremljenog miješanjem bakrovog(II) etilendiamina 1 M (CED) i destilirane vode u omjeru 1:1. Pripremljene su po dvije paralele istog uzorka papira u otapalu i slijepa proba od čistog otapala CED/voda. Uzorcima i slijepoj probi mjereno je vrijeme protjecanja (t) kroz staklenu kapilaru (slika 22.) od početne do mjerne oznake na viskozimetru pri $20,0 \pm 0,1$ °C. Mjerenja su provedena u termostatiranoj vodenoj kupelji opremljenoj termocirkulatorom za održavanje temperature. Za svaki uzorak mjerenje je provedeno tri puta. Iz dobivenih vremena protjecanja za uzorak i čisto otapalo proračunata je intrinzička viskoznost^{85,86} η iz Palit i Kar-ove jednadžbe⁸⁷ (10):

$$\eta = \frac{1}{c} \sqrt[4]{4\eta_{sp} - 2\eta_{sp}^2 + \frac{4}{3}\eta_{sp}^3 - 4\ln\eta_r} \quad (10)$$

gdje je η_r relativna viskoznost izračunata prema jednadžbi (11):

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (11)$$

t – vrijeme protjecanja otopine papira (uzorka), s

t_0 – vrijeme protjecanja čistog otapala, s

η_{sp} – specifična viskoznost izračunata prema jednadžbi (12):

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (12)$$

c je koncentracija papira u otapalu, g/cm³.

Iz tako proračunate intrinzičke viskoznosti pomoću empirijske Mark-Houwink-Sakuradove jednačbe^{88,89,90} (13) računa se DP polimera, u ovom slučaju papira:

$$DP^{0.90} = 1,65\eta \quad (13)$$

Molekulna masa celuloze proračunava se prema jednačbi (14):

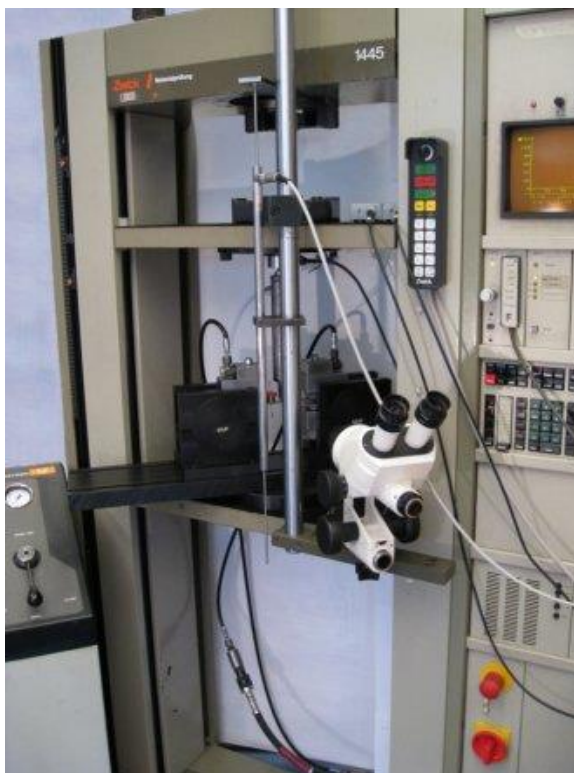
$$M_w = 162 \cdot DP^{91} \quad (14)$$



Slika 22. Viskozimetar korišten za mjerenje viskoznosti⁹²

3.3.5. Rastezno ispitivanje papira

Mehanička svojstva ishodnih japanskih papira i japanskih papira premazanih adhezivima prije i nakon hidrolitičkog i UV starenja, određivana su na univerzalnom stroju za mehanička ispitivanja Zwick 1445, spojenim s računalom opremljenim programom za vođenje postupka mjerenja (slika 23.).



Slika 23. Stroj za mehanička ispitivanja, *Zwick 1445*⁹³

Rastezno ispitivanje provedeno je u skladu s normiranom metodom DIN 53 445. U program računala unose se osnovni parametri koji definiraju materijal koji se ispituje, vrstu testa, temperaturu okoline ($^{\circ}\text{C}$) i relativnu vlažnost zraka (%). Kod provođenja rasteznog ispitivanja potrebno je definirati dimenzije epruvete, brzinu ispitivanja, razmak čeljusti i temperaturu.

Ispitivanja su provedena na 5 ispitnih epruveta u kondicioniranim uvjetima pri $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 65 % relativne vlažnosti, pri brzini istežanja 1 mm/min i razmaku čeljusti 45 mm . Dimenzije epruveta iznosile su $90 \times 25\text{ mm}$, a debljine ispitivanih uzoraka iznosile su $0,06\text{--}0,15\text{ mm}$. Kao rezultat prikazane su prosječno dobivene vrijednosti 5 mjerenja. Karakteristične vrijednosti, dobivene ovim testom su: rastezni modul E (MPa), prekidna čvrstoća σ (MPa) i prekidno istežanje ε (%).

3.3.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva ishodnih japanskih papira i japanskih papira premazanih adhezivima prije i nakon hidrolitičkog i UV starenja, ispitana su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) na uređaju Mettler Toledo DSC 823e (slika 24.). Ispitivanja su provedena u inertnoj struji dušika ($\text{N}_2 = 60\text{ cm}^3/\text{min}$) u temperaturnom području od 0 do 450

°C pri brzini $\nu = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ i mase uzorka $m \approx 5 \text{ mg}$. Iz dobivenih termograma određena je temperatura taljenja (T_f) i toplina (entalpija) taljenja (ΔH_f) ispitivanih uzoraka.



Slika 24. Uređaj za diferencijalnu pretražnu kalorimetriju, *Mettler Toledo DSC 823e*⁹⁴

3.3.7. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Toplinska svojstva ishodnih japanskih papira i japanskih papira premazanih adhezivima prije i nakon hidrolitičkog i UV starenja, ispitana su tehnikom termogravimetrijske analize (TGA) na uređaju TA Instruments Q500, (slika 25.). Mjerenja su provedena pri brzini zagrijavanja $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ u temperaturnom području od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ do $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Uzorci mase $\sim 4 \text{ mg}$ zagrijavani su u otvorenom platinskom lončiću u inertoj atmosferi N_2 uz protok $60 \text{ cm}^3/\text{min}$.



Slika 25. Uređaj za termogravimetrijsku analizu, *TA Instruments Q500*

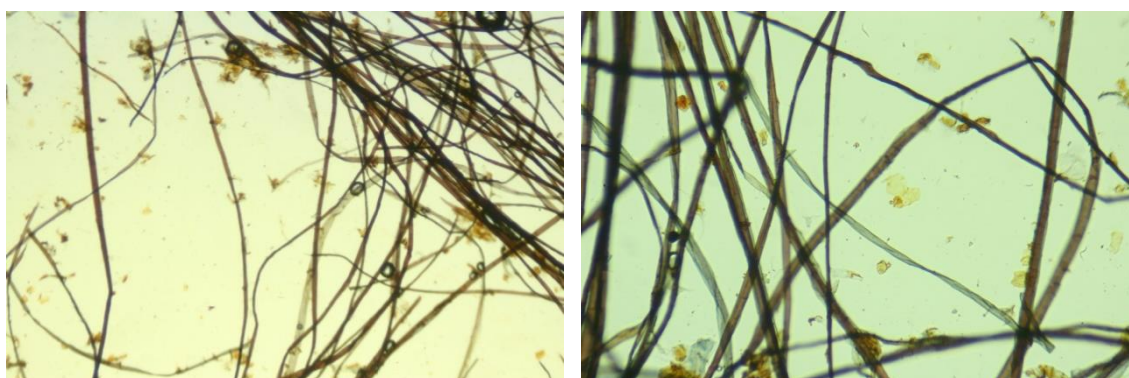
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. REZULTATI GRAFFOVA C-TESTA BOJENJA

S namjerom da se utvrdi podrijetlo celuloze i način na koji su proizvedeni japanski papiri analiza vlakana provedena je primjenom Graff C-testa bojenja.

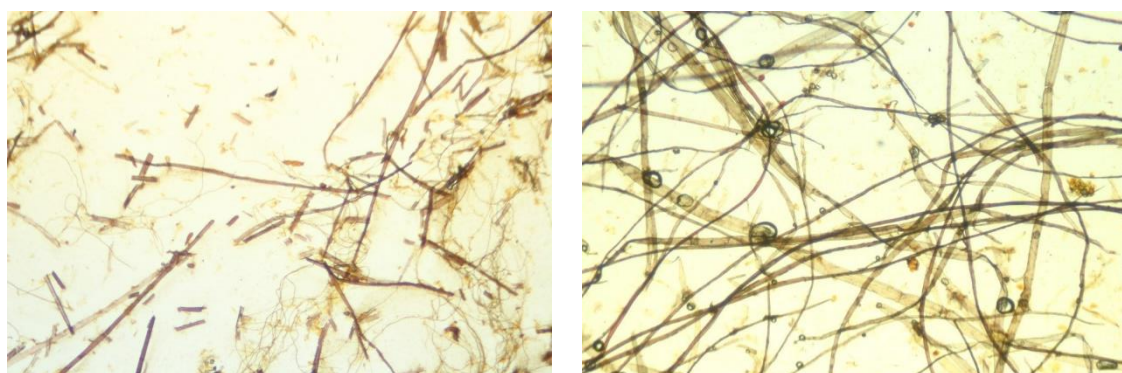
Graffov C-test bojenja je metoda kojom se razvlaknjeni uzorci papira boje specifičnom otopinom pri čemu se vlakna različito boje zavisno o vrsti i načinu proizvodnje (sulfatni, sulfadni postupci proizvodnje papira, bijeljenje i sl.).

Na slikama 26-28 su prikazani su razvlaknjeni uzorci papira JP1, JP2 i JP3 nakon Graffova C-testa bojenja. Uzorak papira JP1 se od strane proizvođača navodi kao 100 % kozo vlakno. Kozo vlakno dobiva se iz dudovog drveta, tako da se odvaja unutarnji dio drveta od tri sloja kore, zatim se namače, tuče specijalnim batovima i kuha prije nego se formira list papira.



Slika 26. Uzorak JP1 vidljiv pod mikroskopom nakon Graffova C-testa bojenja:

a) uvećan 40x i b) uvećan 100x

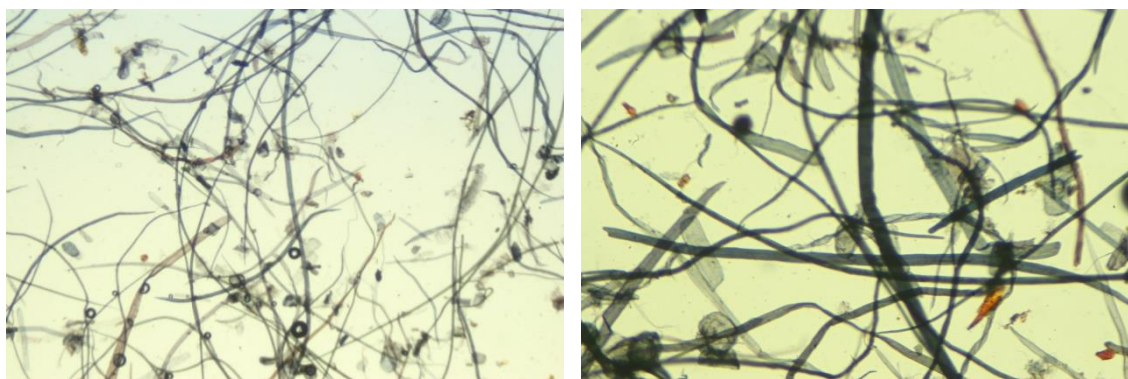


Slika 27. Uzorak JP2 vidljiv pod mikroskopom nakon Graffova C-testa bojenja:

a) uvećan 40x i b) uvećan 100x

Kozo papir karakteriziraju debela (25-35 μm) i duga vlakna (6-20 mm) koja mu daju čvrstoću i fleksibilnost.^{95,96} Na slici 26 vidljivo je kako je kozo vlakno dugo okruglo, zaobljenih vrhova (završetaka vlakna) s debelom stjenkom koja ovija vlakno i tankim transparentnim membranama uzduž vlakna.

Uzorak JP2 je 50 % kozo a 50 % pulpa a njegov sastav i način dobivanja nije naveden od strane dobavljača. Iz slike 27 vidljivo je kako je JP2 kombinacija vlakana, jer su pored dugih i okruglih kozo vlakana vidljiva i puno kraća vlakna različitog oblika, debljine i transparentnosti. Za tu skupinu vlakana na osnovi karakterističnih obojenja⁹⁷ (nijanse žute do smeđe boje) može se zaključiti kako potječu od nebijeljene (izostanak crvenih nijansi) sulfatne pulpe mekog drveta, za razliku od nebijeljenih sulfitnih pulpi koje naginju žuto-zelenim nijansama. Nebijeljene pulpe tvrdog drveta imaju afinitet bojanja vlakna u plavo-zelene nijanse. Za sve bijeljene pulpe karakteristična su crvena obojenja, a intenzitet crvene boje govori o jačini bijeljenja.



Slika 28. Uzorak JP3 vidljiv pod mikroskopom nakon Graffova C-testa bojenja:

a) uvećan 40x i b) uvećan 100x

Uzorak JP3 je 10 % mitsumata i 90 % pulpa. Mitsumata vlakno dobiva se iz biljke *Edgeworthia papyrifera*. Vlakno mitsumate je kraće (2-4 mm) i dva puta tanje (7-14 μm) od kozo vlakna i iz tog razloga nema takvu čvrstoću i fleksibilnost, a ima i kraći vijek trajanja.⁹⁸ Završeci vlakana mogu biti okrugli, šiljasti ili nepravilnog oblika. Na slici 28 vidljiva su vlakna različitih oblika i duljine koja sačinjavaju JP3. Usporedbom slike 26 i 28 vidljivo je kako JP3 (mitsumata i ostala vlakna) u odnosu na JP1 (kozy vlakno) ima puno kraća i tanja vlakna u svom sastavu.

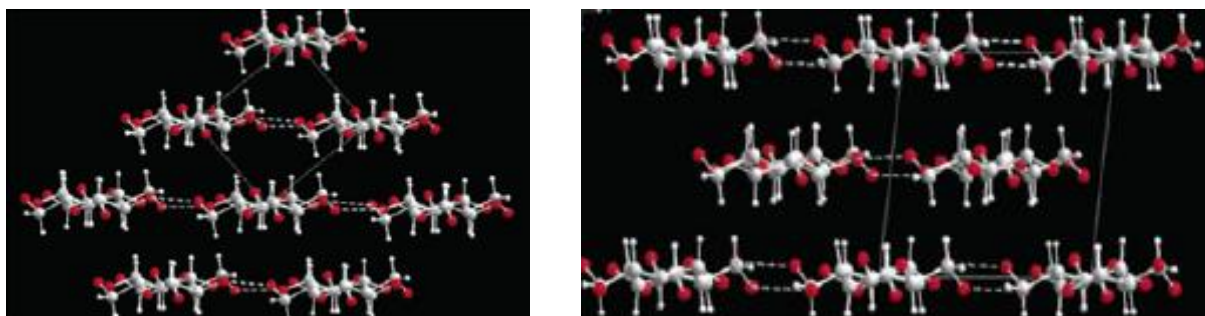
Sastav pulpe uzorka (JP3) nije naveden od strane proizvođača, ali na osnovi slike 28 može se zaključiti da se radi o alkalnoj pulpi tvrdog drveta. Nebijeljene alkalne pulpe tvrdog

drveta teško je razlikovati od bijeljenih alkalnih pulpi tvrdog drveta jer plava boja često prekriva crvenu boju koja sugerira proces bijeljenja.

Različit sastav (ovisno o vrsti vlakna) japanskih papira u konačnici rezultira različitim mehaničkim svojstvima papira i različitim vijekom trajanja.⁹⁹

4.2. REZULTATI FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJE

Celuloza je organski polisaharid čiju strukturu čini niz D-glukozidnih jedinica povezanih $\beta(1\rightarrow4)$ glikozidnom vezom (C_1-O-C_4 glikozidna veza). Prema teoriji dvofaznog modela celulozni lanci protežu se kroz kristalna i amorfna područja.¹⁰⁰ Postoje četiri različite kristalne strukture celuloze (I-IV). Prirodna celuloza poznata kao celuloza I prisutna je u prirodi, ali njena struktura je termodinamički metastabilna pa lako može prijeći u celulozu II ili III. Celuloza I građena je od dvije polimorfne strukture I_α (troklinasta) i I_β (monoklinasta). U I_α strukturi troklinaste celuloze (slika 29.a) jedinice su povezane u jedan ravni lanac, dok su kod I_β strukturi monoklinaste jedinice (slika 29.b) spojene u dva paralelna lanca. Omjer ovih dviju polimorfnih struktura ovisi o podrijetlu celuloze. I_α oblik se najčešće pojavljuje u staničnim stjenkama algi i bakterija, dok je kod viših biljaka celuloza obično prisutna u I_β obliku. Hidroksilne skupine koje se nalaze na ugljikovim atomima C_2 , C_3 i C_6 mogu tvoriti razne međumolekularne i unutar-molekularne vodikove veze. Celuloze I_α i I_β imaju iste O_3-H-O_5 unutarlančane vodikove veze, ali imaju različite O_2-H-O_6 međulančane vodikove veze,¹⁰¹ što je pokazano u DFT (eng. Density Functional Theory) izračunima IR spektra I_β celuloze. Bazirajući se na dvije različite mreže koju tvore vodikovi ioni: mreža A nastaje u slučaju kad je MeOH akceptor unutarlančanih vodikovih veza, a mreža B kad je MeOH akceptor međulančanih vodikovih veza. Utvrđeno je kako je mreža A dominantna u I_β celulozi.¹⁰²



Slika 29. Struktura jedinične ćelije I_α (a) i jedinične ćelije I_β (b)

Osnovni zadatak u ovom radu je istražiti kako i na koji način prisutnost adheziva na površini papira utječe na njegova svojstva i stabilnost. Iz tog razloga snimljeni su IR spektri svih ishodnih papira i svih papira premazanih adhezivima prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog i UV starenja. Sustavnim istraživanjem cilj je dobiti odgovor da li i u kojoj mjeri prisutnost adheziva usporava i/ili ubrzava degradaciju molekule celuloze.

U tablici 2 prikazane su frekvencije na kojima su opažene vrpce za istraživane uzorke JP1, JP2 i JP3.

Tablica 2. Opažene frekvencije JP1, JP2 i JP3

Frekvencije vrpca ^a (cm ⁻¹)	Skupine
3340	OH istezanje
2900	CH ₂ istezanje
2860	CH ₂ istezanje
1453 vw	CH ₂ strižna deformacija
1427 w	CH ₂ strižna deformacija
1370 w	CH ₂ mahanje, OH savijanje
1340 w	OH savijanje
1317 w	OH savijanje
1202 vw	C ₁ -O-C ₄ simetrično istezanje
1158 w	C ₁ -O-C ₄ asimetrično istezanje
1105 m	CO istezanje
1055 s	MeOH savijanje, CO istezanje
1028 s	CO, CC istezanje
1008 s	CO, CC istezanje
986 s	CO istezanje
895 w	MeOH njihanje, CH njihanje

^{a)} korištene skraćenice: s-jako, m-umjereno, w-slabo, v-vrlo

Molekulske vibracije mogu se svrstati u dvije osnovne kategorije i to vibracijska istezanja i vibracijske deformacije.

Vibracije istezanja odgovaraju oscilacijama uzduž međunuklearne osi i one mogu biti simetrične i asimetrične.

Vibracijske deformacije su takva gibanja jezgara koja uzrokuju promjene kuta između dviju veza koje vibriraju, što znači da molekula mora imati najmanje tri atoma. Vibracijske deformacije su: a) njihanje (eng. rocking), b) strižna deformacija tj. deformacija u ravnini (eng. scissoring), c) uvijanje (eng. twisting) i d) mahanja (eng. wagging), zavisno od načina gibanja dviju vanjskih jezgara u odnosu na centralni atom u molekuli.¹⁰³

Asignacija vibracijskog spektra celuloze zasniva se na komparativnoj analizi eksperimentalnog i teorijski izračunatog spektra elementarnih ugljikovodika. Vibracijski spektar celuloze je vrlo kompleksan jer se međusobno preklapaju istežanja i deformacije pojedinih skupina.

Područje ispod 900 cm^{-1} uključuje deformacije i torzije CCC, CCO, COC i COH skupina koje opisuju konfiguracijske i konformacijske promjene u prstenu. Intenzitet vrpce na 900 cm^{-1} izuzetno je osjetljiv na promjene omjera kristalne strukture celuloze u odnosu na amorfnu.¹⁰⁴

Područje od $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ pripada CO i CC istežanjima, nesimetričnim istežanjima prstena te CCH i OCH deformacijskim vibracijama.

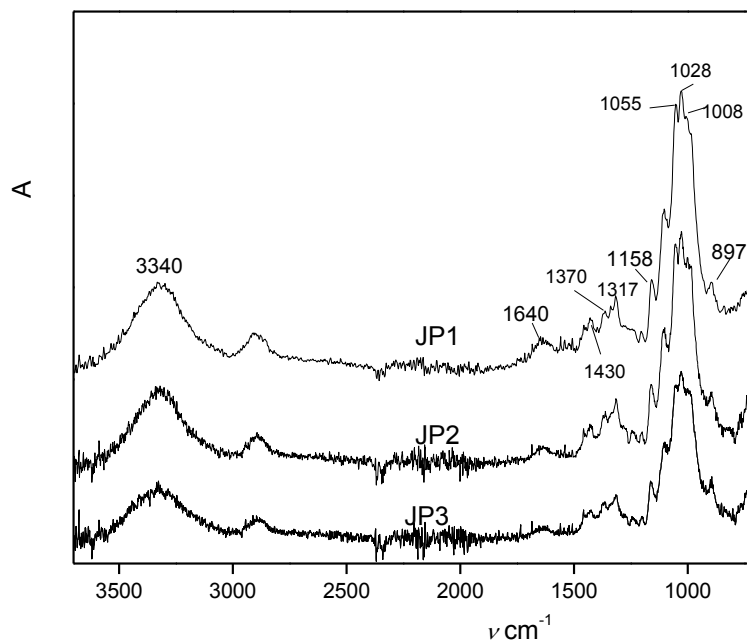
Područje od $1200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ obuhvaća COH savijanja u ravnini, OCH deformacije, CCH savijanja te CH_2 savijanje i zakretanje, te kao takvo služi za praćenje i interpretaciju strukturnih promjena.¹⁰⁵

Karbonilno područje u rasponu od $1400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ često je fokus istraživanja, s ciljem praćenja degradacijskih promjena u molekuli celuloze.¹⁰⁶ Vrpce koje se pojavljuju na 1730 cm^{-1} proizlaze iz karboksilnih i aldehidnih skupina, dok vrpca na 1620 cm^{-1} potječe od karbonilnih skupina (aldehidne i keto skupine). Najveća prepreka je adsorbirana ili "vezana voda" čije vibracije pri savijanju imaju vrpce oko 1640 cm^{-1} i preklapaju se s karbonilnim vrpčama čineći tumačenje spektra otežano, a ponekad i nemoguće.¹⁰⁷

S ciljem da se utvrde strukturne razlike ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 snimljene su FTIR-ATR krivulje. Na slici 30 prikazane su FTIR-ATR krivulje snimljene za ishodne papire JP1, JP2 i JP3. Iz slike 30 vidljivo je kako su dobivene krivulje vrlo slične za sva tri ishodka papira te imaju iste karakteristične vrpce, koje se razlikuju po intenzitetu. Karakteristične vrpce zabilježene u spektru asignirane su u tablici 2.^{108,109} U IR spektru uočava se široka vrpca na 3340 cm^{-1} koja potječe od istežanja OH skupina vezanih vodikovim vezama. Slabija vrpca primjećuje se na 1640 cm^{-1} , a povezana je s OHO savijanjem molekula vode koje su ugrađene u strukturu celuloze. U području frekvencija $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ primjećuje se nekoliko slabih vrpca koje potječu od CH_2 i OH savijanja. Položaj vrpce u ovom području ovisan je o konformaciji lanca i o vodikovim vezama. Vrpce na 1370 i 1340 cm^{-1} u spektru JP1, JP2 i JP3 papira ukazuju na I_β strukturu s vodikovim vezama povezanim u mrežu tipa A. Nadalje u dijelu spektra od $1200\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ primjećuje se nekoliko veza koje se međusobno preklapaju, a pripadaju uglavnom CO i CC istežanjima.

Vrpca na 897 cm^{-1} potječe od C-O-C istežanja $\beta(1\rightarrow4)$ glikozidne veze i zove se "amorfnu" vrpca, dok se vrpca na 1430 cm^{-1} koja potječe od simetričnog CH_2 savijanja zove

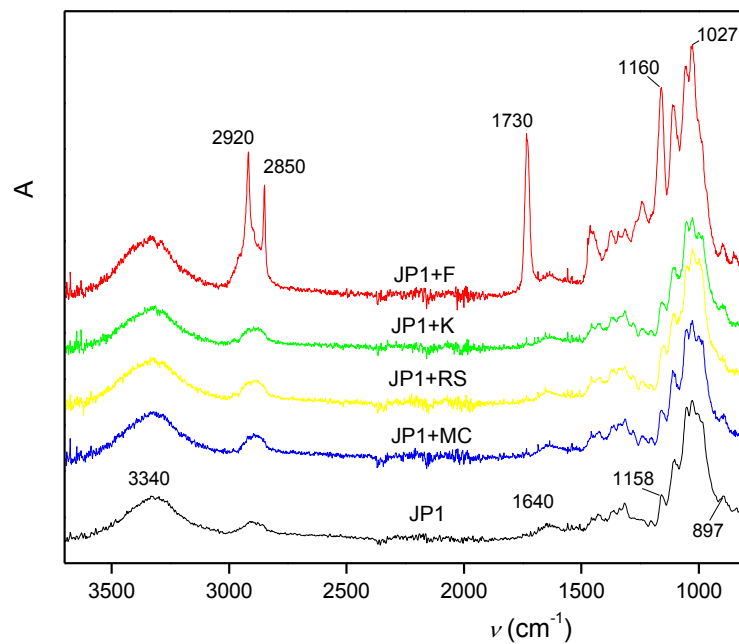
"kristalna" vrpca. Prema literaturi intenzitet vibracijskih vrpca na 1427 i 895 cm^{-1} osjetljiv je na promjenu omjera kristalne i amorfne strukture u celulozi. Relativan udio kristalne faze u celulozi može se izraziti korištenjem indeksa kristalnosti. Indeks kristalnosti se može prikazati empirijski kao omjer intenziteta I_{1427}/I_{895} .^{110, 111}



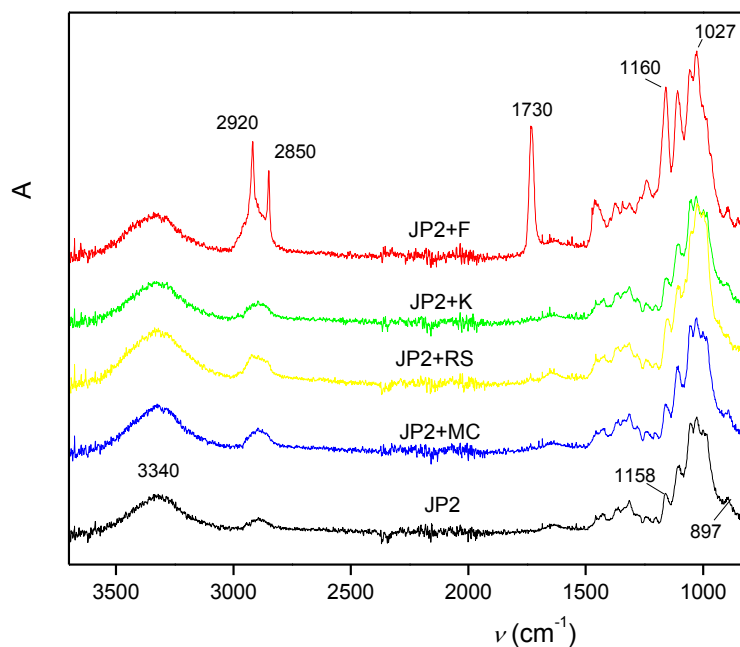
Slika 30. FTIR-ATR spektri ishodnih japanskih papira JP1, JP2 i JP3

S ciljem da se utvrde promjene koje nastaju premazivanjem adheziva na površinu papira JP1, JP2 i JP3 iz FTIR-ATR krivulja analizirane su značajke strukturnih promjena.

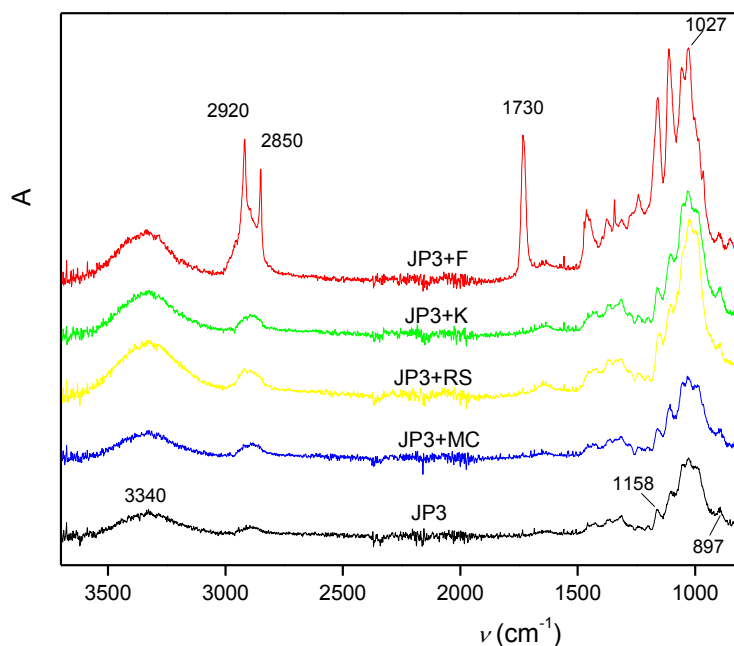
Na slikama 31-33 prikazani su FTIR-ATR spektri ishodnih japanskih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih različitim adhezivima MC, RS, K i F.



Slika 31. FTIR-ATR spektri ishodnih JP1 papira bez i s različitim adhezivima JP1+MC, JP1+RS, JP1+K i JP1+F



Slika 32. FTIR-ATR spektri ishodnih JP2 papira bez i s različitim adhezivima JP2+MC, JP2+RS, JP2+K i JP2+F



Slika 33. FTIR-ATR spektri ishodnih papira JP3 bez i s različitim adhezivima JP3+MC, JP3+RS, JP3+K i JP3+F

Usporedbom IR spektara papira JP1, slika 31 s IR spektrima papira JP2 i JP3, slika 32 i slika 33 vidljivo je da su spektri japanskih papira premazani istim adhezivom gotovo identični za sva tri ishodna papira.

Usporednom analizom vibracijskih spektara ishodnih japanskih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih metil celulozom (JP1+MC, JP2+MC, JP3+MC) vidljivo je da su spektri vrlo slični. U području frekvencija $1200\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ vibracijske vrpce su na istim položajima i istog su intenziteta. To ne iznenađuje obzirom da je MC derivat dobiven iz celuloze kojem su hidroksilne skupine (OH) zamijenjene metoksi OCH_3 skupinama. Mali pik koji se uočava kod 1242 cm^{-1} potječe od CH_3 savijanja. Vrpca koja potječe od istezanja OH skupina vezanih vodikovim vezama kod 3340 cm^{-1} nešto je manjeg intenziteta u spektru JP1+MC u odnosu na JP2+MC i JP3+MC.

Rižin škrob (RS) se sastoji od 20 % amiloze i 80 % amilopektina. Amiloza je spoj u kojem su D-glukozidne jedinice povezane $\alpha(1\rightarrow4)$ vezama, dok su u amilopektinu D-glukozidne jedinice povezane također $\alpha(1\rightarrow4)$ vezama, ali su lanci još međusobno vezani i $\alpha(1\rightarrow6)$ glikozidnim vezama, što čini amilopektin izuzetno razgranatim. Spektar papira premazanih rižinim škrobom u području $1200\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ različit je u odnosu na spektre ishodnih papira što je posljedica prisutnosti različitih glikozidnih veza u celulozi i rižinom

škrobu. U spomenutom intervalu, u spektru su vidljive vrpce na 1152, 1106, 1079, 1052, 1021, 992 i 931 cm^{-1} , međutim karakteristična vrpca na 895 cm^{-1} nedostaje kod uzoraka premazanih s RS adhezivom, jer je ona posljedica β glikozidnih veza kojih u ovom sustavu nema.¹¹² Pojava novih vrpca na 1079, 992 i 931 cm^{-1} ukazuje na površinske promjene koje nastaju kao posljedica nanošenja škroba na površinu papira. Premazivanjem površine papira adhezivima, dio adheziva prodire u poroznu strukturu papira a na površini papira preostaje sloj adheziva. Nove vrpce u spektru odgovaraju adhezivu na površini papira a dubina prodora infracrvenog svjetla ovisi o refrakcijskom indeksu uzorka i iznosi između 0,5 i 2 μm .

Klucel G ili hidroksipropil celuloza (K) također je derivat celuloze u kojem su hidroksilne OH skupine zamijenjene hidroksipropilnim skupinama $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ a monomerne jedinice povezane su također $\beta(1\rightarrow4)$ glikozidnim vezama (kao i kod metil celuloze - bilo koja od tri OH skupine može biti zamijenjena $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ skupinom). Kod ishodnih papira premazanih klucelom G u području frekvencija od 1200-800 cm^{-1} zabilježeno je osam vibracijskih vrpca (1157, 1110, 1087, 1055, 1028, 989, 897 i 834 cm^{-1}). Razlike u spektru papira premazanih klucelom G u odnosu na ishodne papire posljedica su prisutnih hidroksipropilnih skupina.

Filmoplast R (F) u svom sastavu ima α -celulozu na koju je nanesen sloj toplotaljivog adheziva koji je kopolimer estera akrilne kiseline, a na površinu papira se nanosi laminacijom. FTIR-ATR spektri japanskih papira na čiju površinu je laminiran sloj filmoplasta R bitno je različit od spektara čistih ishodnih papira i od papira na čiju površinu su bili premazni ostali adhezivi. U vibracijskom području od 1200-800 cm^{-1} spektar se bitno razlikuje u odnosu na ishodne uzorke papira JP1, JP2 i JP3, bez adheziva. Na 2920 i na 2850 cm^{-1} a uočavaju se vrpce jakog intenziteta, a mogu se povezati s CH_2 i CH_3 istezanjima, karakterističnim za organske molekule kao što su polimeri. Vrpca nešto slabijeg intenziteta na 1730 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ istezanje) ukazuje na prisutnost karbonilnih skupina u filmoplastu R.

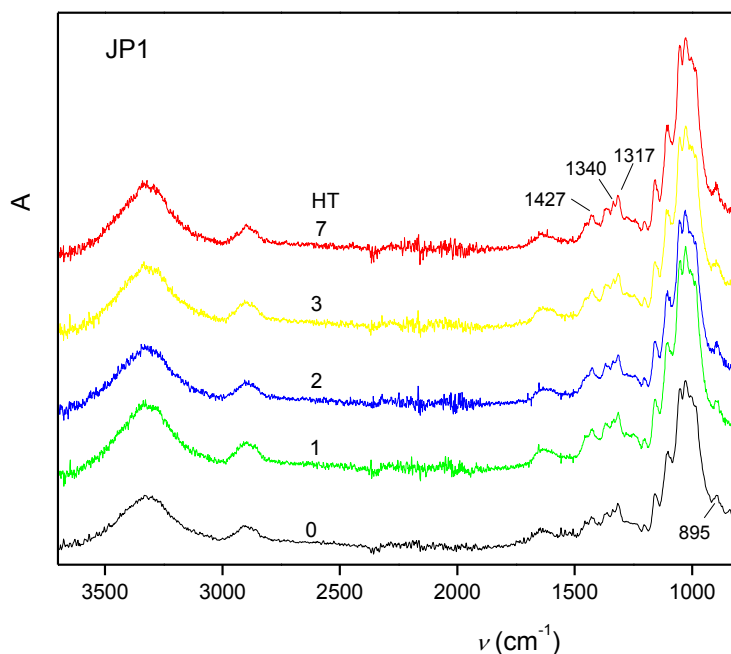
Kao što je već spomenuto dubina prodiranja infracrvenog svjetla ovisi o indeksu refrakcije uzorka i obično je između 0,5 i 2 μm . Može se zaključiti na osnovu prikazanih rezultata da adheziv mijenja površinska svojstva ishodnih papira, a prodire ispod dva 2 μm u dubinu papira.

4.2.1. Utjecaj hidrolitičkog tretmana na strukturu papira

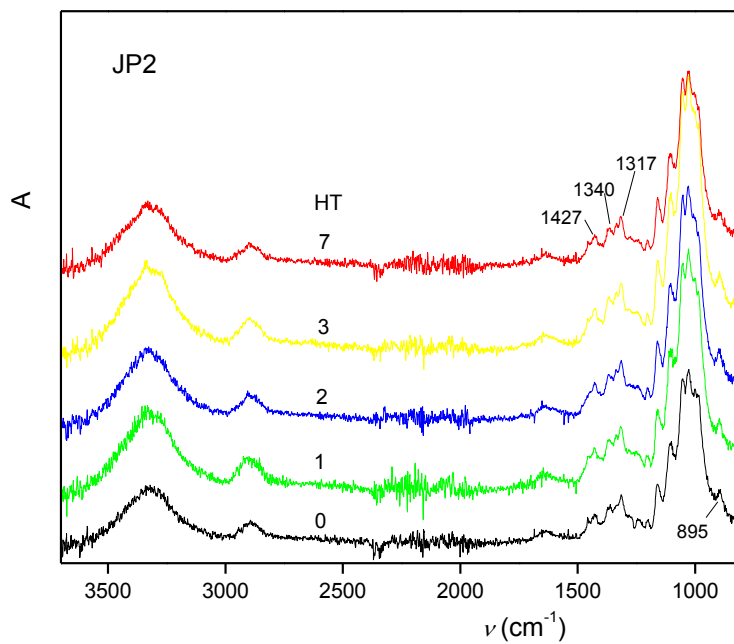
S ciljem da se utvrde promjene koje nastaju kod ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 tijekom hidrolitičkog starenja analizirane su značajke strukturnih promjena.

Na slikama 34-36 prikazani su FTIR-ATR spektri ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja.

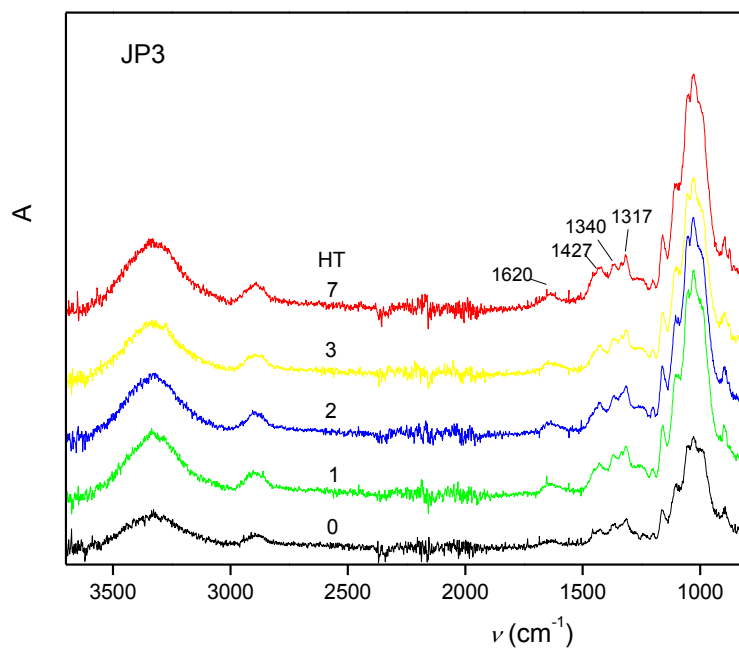
Na slici 34 za uzorak papira JP1 vidljivo je da se porastom vremena hidrolitičkog starenja povećava intenzitet vrpce OH savijanja na 1340 i 1317 cm^{-1} kao posljedica reorganiziranja vodikovih veza i različitog sadržaja vode.¹¹³ Tijekom hidrolitičkog starenja JP2, slika 35 i JP3, slika 36 papira uočava se jednaki trend porasta intenziteta vrpce OH savijanja na 1340 cm^{-1} i 1317 cm^{-1} , što ukazuje na promjene u strukturi. Oksidacijske promjene u celulozi utječu na njenu polimernu strukturu uzrokujući reorganizaciju mreže vodikovih veza. Kod sva tri ishodna uzorka s porastom vremena hidrolitičkog starenja intenzitet vrpce na 896 cm^{-1} blago pada, a zabilježen je porast intenziteta vrpce pri 1430 cm^{-1} , iz čega zaključujemo kako se s porastom vremena hidrolitičkog starenja smanjuje udio amorfne celuloze u ishodnim papirima, a raste udio kristalične celuloze.



Slika 34. FTIR-ATR spektri ishodnog papira JP1 prije i nakon 1, 2, 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja



Slika 35. FTIR-ATR spektri ishodnog papira JP2 prije i nakon 1, 2, 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja



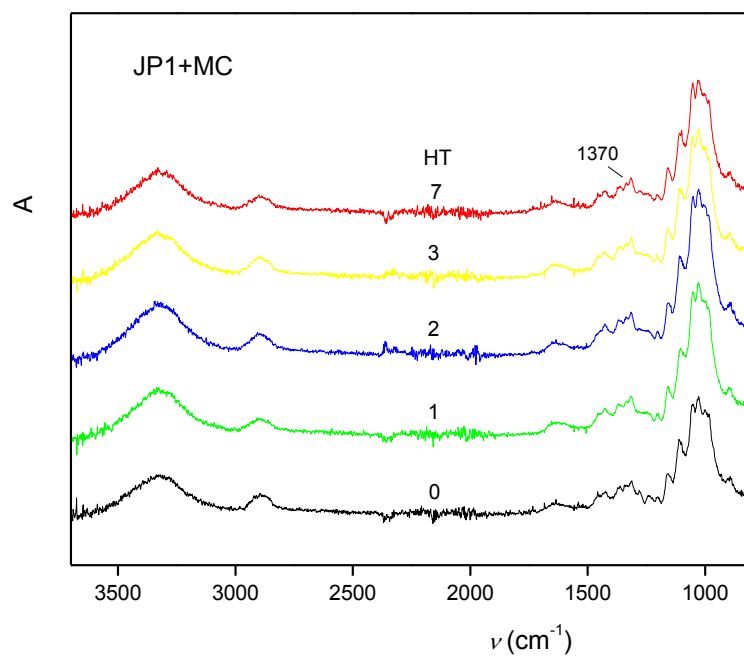
Slika 36. FTIR-ATR spektri ishodnog papira JP3 prije i nakon 1, 2, 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja

S ciljem da se utvrde promjene koje nastaju kod ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih adhezivima tijekom hidrolitičkog starenja analizirane su značajke strukturnih promjena na FTIR-ATR krivuljama.

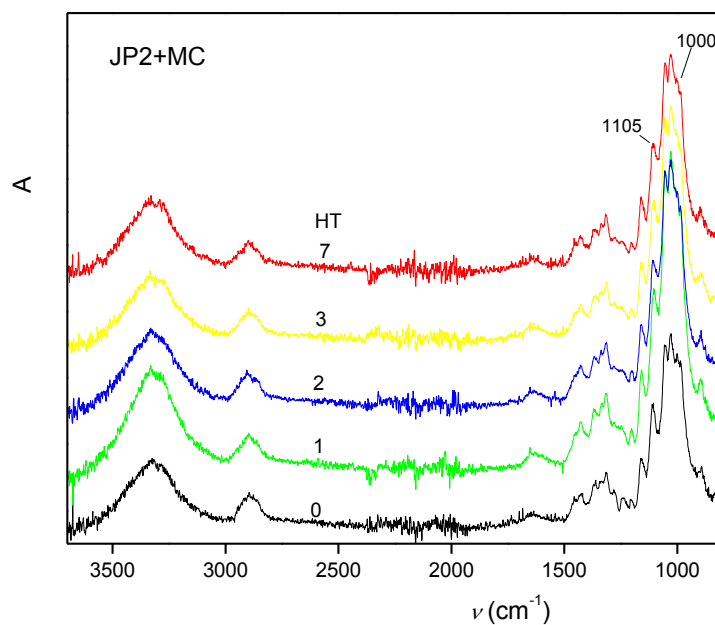
U literaturi je utvrđeno da metil celuloza, klucel i rižin škrob premazani na površinu papira također degradiraju pod utjecajem hidrolitičkog i UV starenja.¹¹⁴ Alkoholne skupine prisutne u adhezivu pod utjecajem hidrolitičkog i UV starenja oksidiraju u karbonilne i karboksilne skupine, što rezultira degradacijom i depolimerizacijom adheziva.¹¹⁵ Navedene promjene koje se događaju s adhezivom starenjem u svojim radovima su pokazali Rimdusit i suradnici¹¹⁶ tako što su pratili promjene FTIR analizom koje se događaju s metil celulozom kad je izložena gama zračenju. Liu i suradnici¹¹⁷ hidrolitički su starili škrob a promjene također pratili FTIR analizom. Majeed i suradnici¹¹⁸ su također FTIR analizom pratili promjene koje se događaju sa klucelom za vrijeme UV starenja. Svi su oni FTIR mjerenjima pokazali kako se za vrijeme starenja događa oksidacija alkoholnih skupina u karbonilne i karboksilne skupine. Točan sastav filmoplasta R nije dan od proizvođača znano je samo da je to kopolimer estera akrilne kiseline nanesen u tankom sloju na japanski papir proizveden od α -celuloze. Svojstva kopolimera ovisna su o vrsti estera u kopolimernom lancu. Međutim opće poznato je da su akrilni polimeri i kopolimeri izuzetno otporni na hidrolizu i fotodegradaciju.¹¹⁹ U svom radu Czeh i suradnici¹²⁰ pokazali su kromatografski kako su akrilni kopolimeri stabilni na temperaturama ispod 160 °C, na višim temperaturama dolazi do degradacije pri čemu nastaju karboksilne grupe i karboksilni radikali a oslobađa se i ugljikov dioksid.

Na slikama 37-39 prikazani su FTIR-ATR spektri japanskih papira JP1, JP2 i JP3 premazanih metil celulozom (MC) prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja.

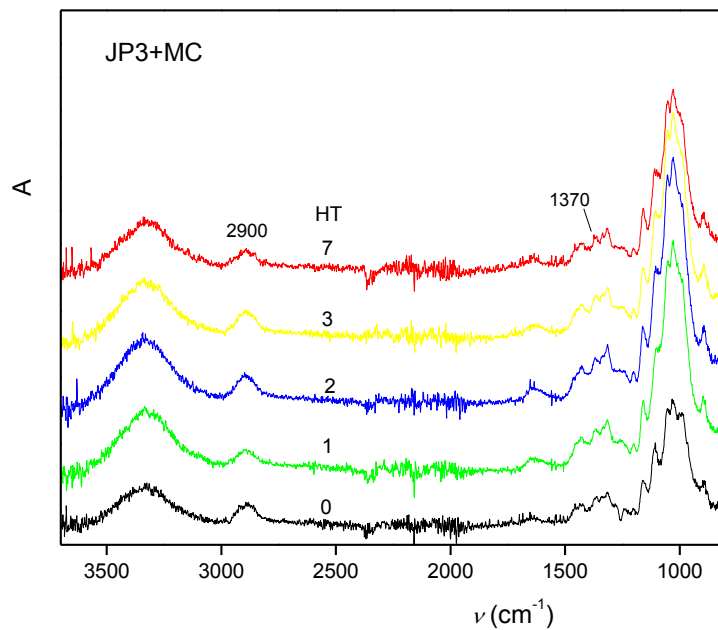
Porast intenziteta vrpce na 1370 cm^{-1} , kod papira JP1+MC (slika 37.) tijekom hidrolitičkog starenja može se povezati s promjenama u strukturi. U spektru papira JP2+MC (slika 38.) vidljive su promjene vrpce CO istezanja, odnosno dolazi do pomicanja vrpce s 1105 cm^{-1} na 1000 cm^{-1} . Kod papira JP3+MC (slika 39.) snižava se intenzitet vrpce kod 985 cm^{-1} što upućuje na kidanje CO veze.



Slika 37. FTIR-ATR spektri JP1 papira premazanog metil celulozom (MC) prije i nakon 1, 2, 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja

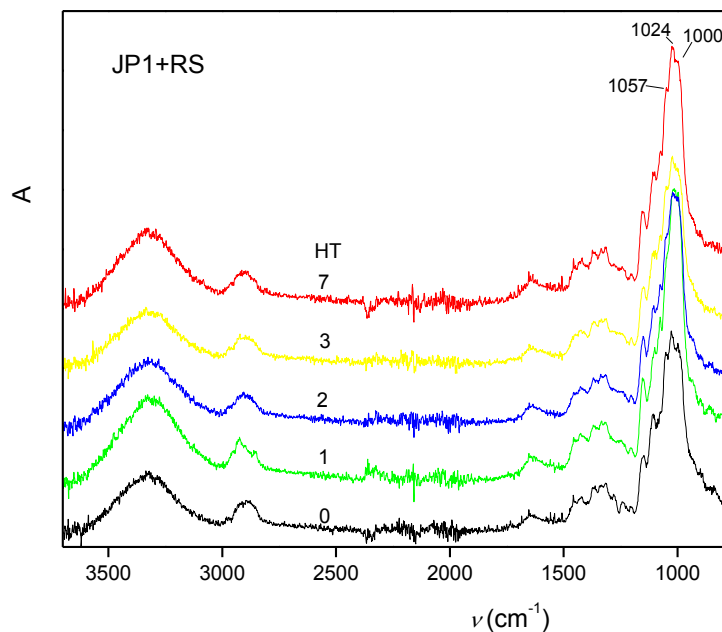


Slika 38. FTIR-ATR spektri JP2 papira premazanog metil celulozom (MC) prije i nakon 1, 2, 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja

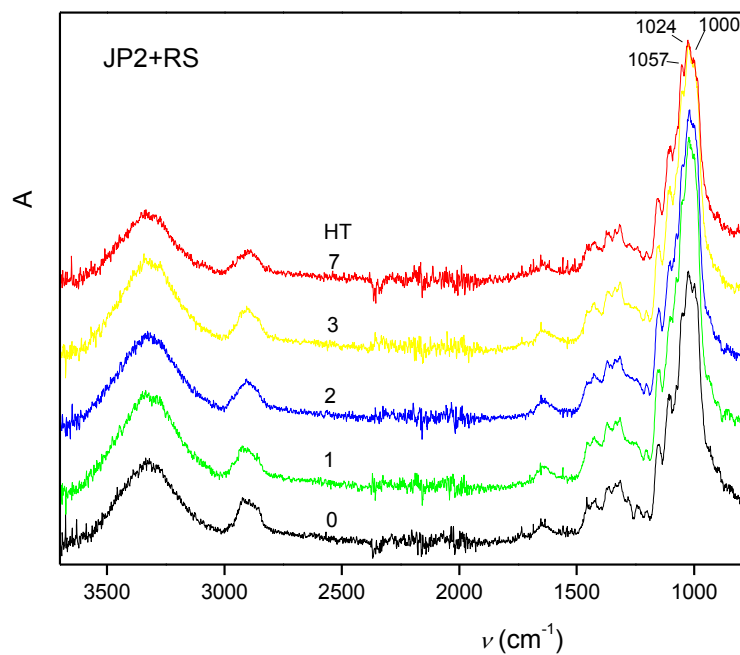


Slika 39. FTIR-ATR spektri JP3 papira premazanog metil celulozom (MC) prije i nakon 1, 2, 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja

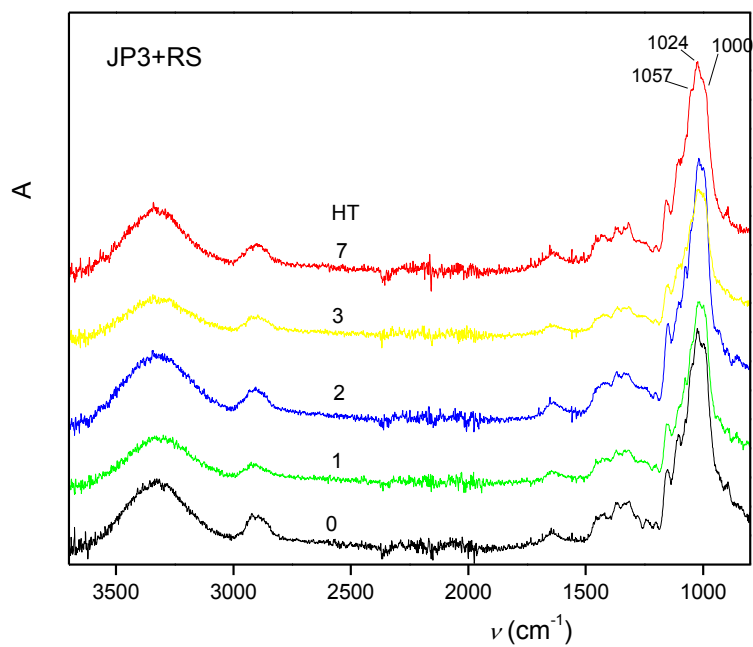
Na slikama 40-42 prikazani su FTIR-ATR spektri japanskih papira JP1, JP2 i JP3 premazanih rižinim škrobom (RS) prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja.



Slika 40. FTIR-ATR spektri papira JP1 premazani rižinim škrobom (RS) prije i nakon 1, 2, 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja



Slika 41. FTIR-ATR spektri papira JP2 premazani rižinim škrobom (RS) prije i nakon 1, 2, 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja

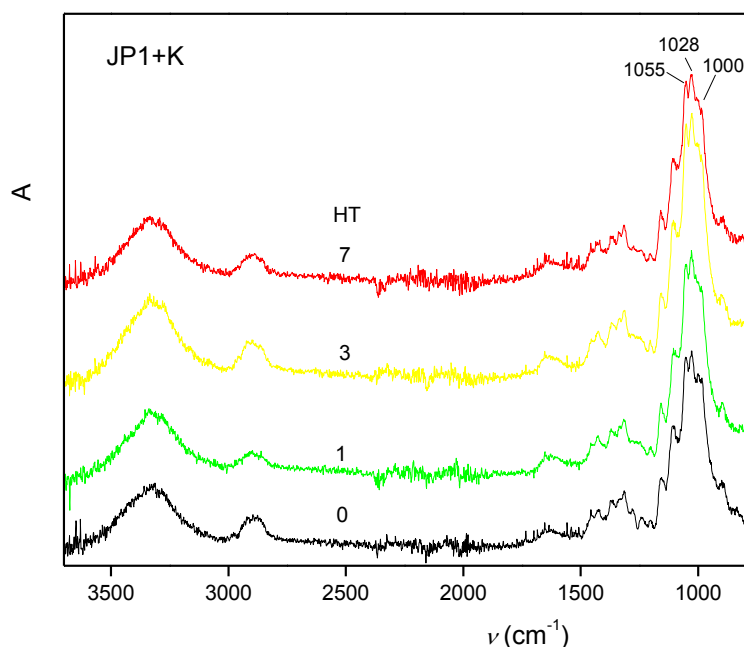


Slika 42. FTIR-ATR spektri papira JP3 premazani rižinim škrobom (RS) prije i nakon 1, 2, 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja

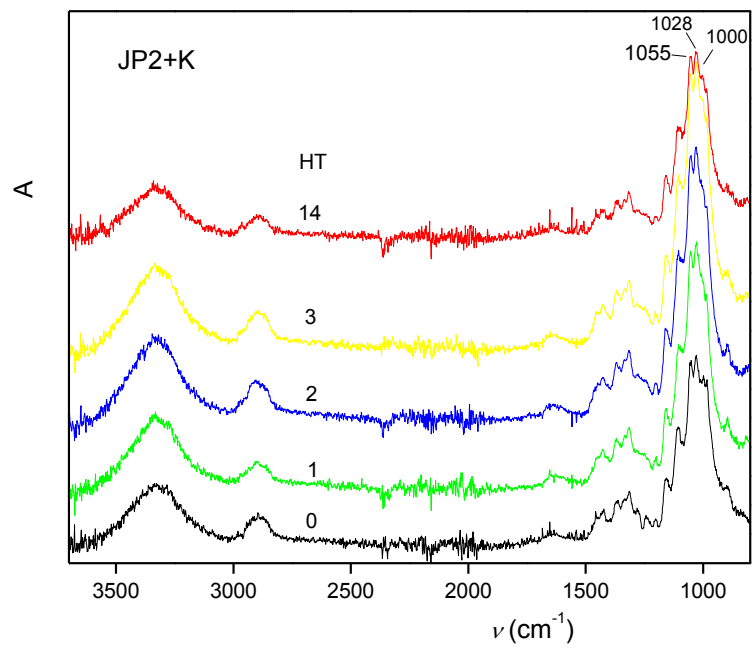
Vidljivo je da kod japanskih papira premazanih rižinim škrobom JP1+RS, JP2+RS i JP3+RS nema značajnih promjena spektara nakon hidrolitičkog starenja. Intenzitet vrpci CO i CC istežanja na 1057, 1024 i 1000 cm^{-1} neznatno se mijenja, te se ne primjećuju znakovi oksidacijske degradacije.

Na slikama 43-45 prikazani su FTIR-ATR spektri japanskih papira JP1, JP2 i JP3 premazanih klucelom G (K) prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja.

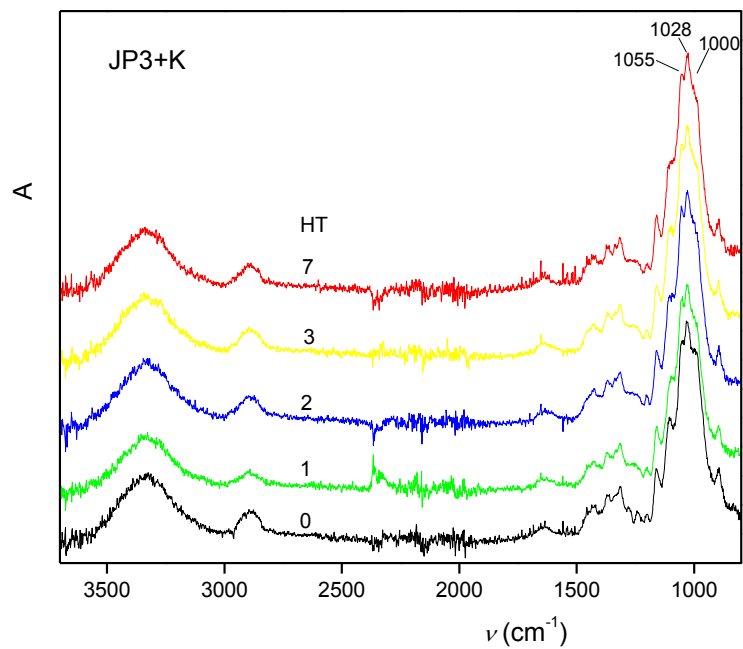
Iz dobivenih spektara vidljivo je da tijekom hidrolitičkog starenja papira JP1+K, JP2+K i JP3+K s klucelom G dolazi do porasta intenziteta vibracijskih vrpci CO i CC istežanja na 1055, 1028 i 1000 cm^{-1} što ukazuje na promjene u strukturi.



Slika 43. FTIR-ATR spektri papira JP1 premazani klucelom G (K) prije i nakon 1, 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja

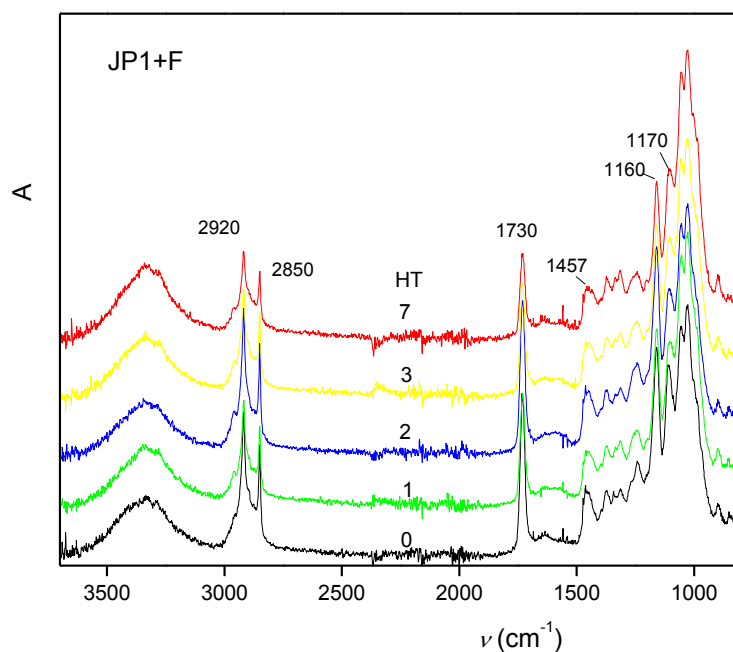


Slika 44. FTIR-ATR spektri papira JP2 premazani klucelom G (K) prije i nakon 1, 2, 3 i 14 dana hidrolitičkog starenja

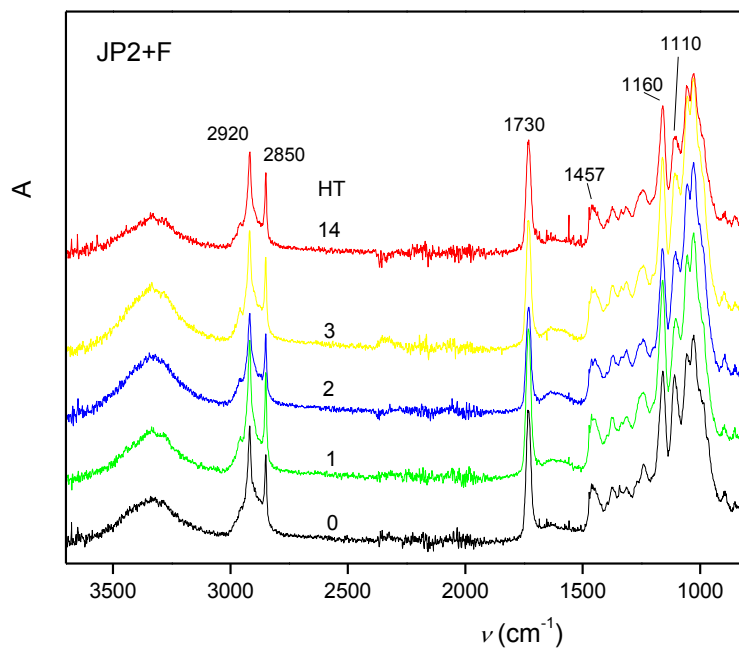


Slika 45. FTIR-ATR spektri papira JP3 premazani klucelom G (K) prije i nakon 1, 2, 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja

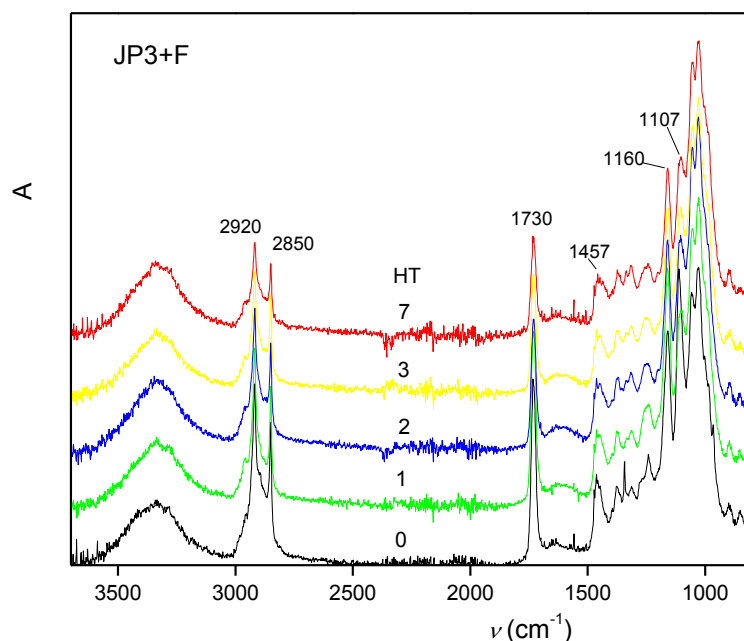
Na slikama 46-48 prikazani su FTIR-ATR spektri japanskih papira JP1, JP2 i JP3 laminiranih filmoplastom R (F) prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja.



Slika 46. FTIR-ATR spektri papira JP1 laminirani filmoplastom R (F) prije i nakon 1, 2, 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja



Slika 47. FTIR-ATR spektri papira JP2 laminirani filmoplastom R (F) prije i nakon 1, 2, 3, 7 i 14 dana hidrolitičkog starenja



Slika 48. FTIR-ATR spektri papira JP3 laminirani filmoplastom R (F) prije i nakon 1, 2, 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja

Tijekom hidrolitičkog starenja papira laminiranog filmoplastom R (F), JP1+F (slika 46.), JP2+F (slika 47.) i JP3+F (slika 48.) dolazi do znatnog sniženja intenziteta vibracijskih vrpca na 2920, 2850, 1730, 1160 i 1107 cm^{-1} što ukazuje na degradaciju adheziva. Znanan utjecaj hidrolitičke degradacije uočava se već nakon 3 dana starenja, zbog sniženja intenziteta vibracijske vrpce CO istezanja kod 1107 cm^{-1} .

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti kako hidrolitičkim starenjem ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih adhezivima MC i K dolazi do strukturnih promjena koje su posljedica reorganiziranja vodikovih veza i oksidacijskih promjena kako ishodnih papira tako i adheziva MC i K. Za ishodne papire JP1, JP2 i JP3 premazane s RS u FTIR-ATR spektrima nisu uočene promjene uslijed hidrolitičkog starenja, dok je kod uzoraka ishodnih papira laminiranih filmoplastom R JP1+F, JP2+F i JP3+F već nakon 3 dana hidrolitičkog starenja vidljiva degradacija adheziva što se odražava promjenama u spektru. Rezultati ukazuju na zaštitni učinak istraživanih papira prema hidrolitičkom starenju primjenom rižinog škroba te na negativni utjecaj filmoplasta R na istraživane papire tijekom hidrolitičkog starenja.

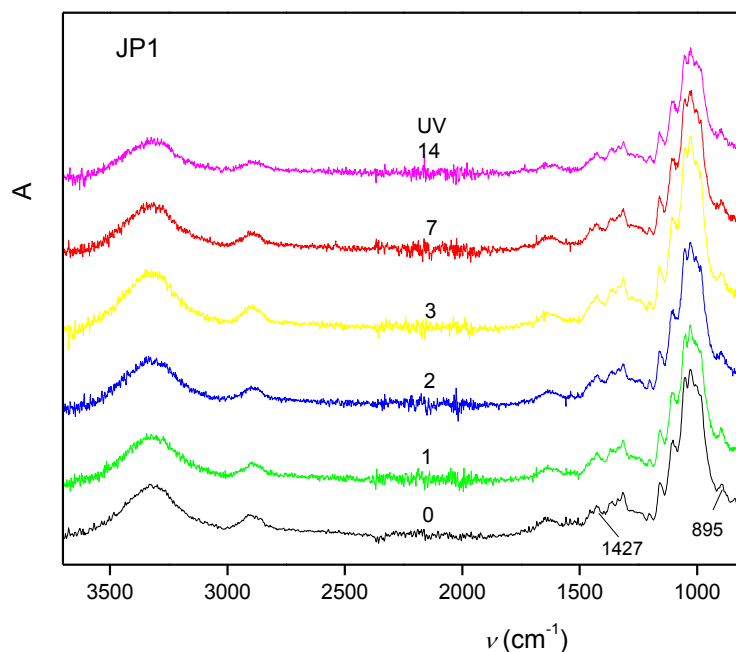
4.2.2. Utjecaj UV tretmana na strukturu papira

Kako bi se utvrdio utjecaj UV starenja na ishodne japanske papire analizirane su strukturne značajke iz FTIR-ATR spektara.

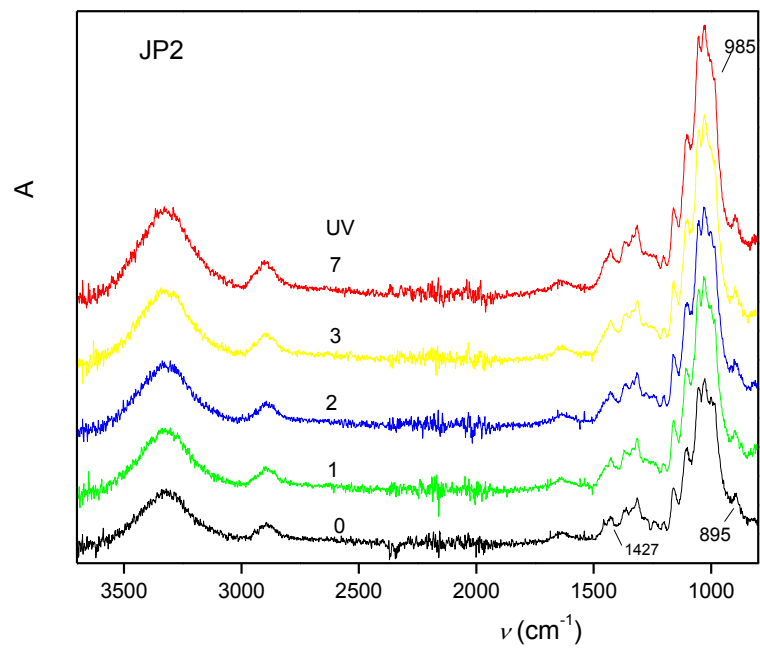
Na slikama 49-51 prikazani su FTIR-ATR spektri japanskih papira JP1, JP2 i JP3 prije i nakon različitih vremena UV zračenja.

Iz dobivenih spektara (slike 49.-51.) vidljivo je kako s porastom vremena UV starenja spektar ishodnog papira JP1 pokazuje porast MeOH savijanja na 895 cm^{-1} u odnosu na intenzitet vrpce kod 1427 cm^{-1} . Iz ovih promjena može se zaključiti kako tijekom UV zračenja dolazi do promjene kristalne strukture celuloze u amorfnu strukturu. U spektru papira JP2 i JP3 uočava se sniženje apsorpcijske vrpce CO istezanja kod 985 cm^{-1} što ukazuje na kidanje CO veze djelovanjem UV zračenja pri čemu nastaju karbonilne i karboksilne skupine.

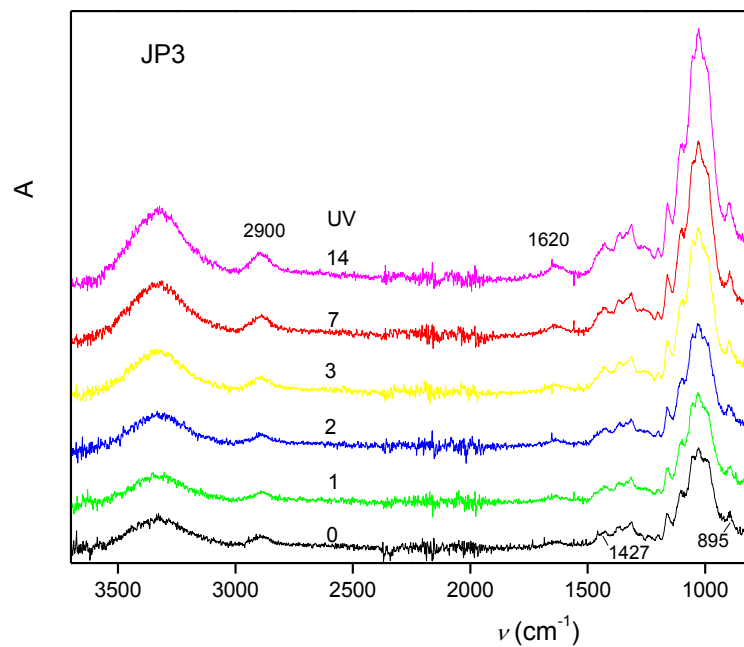
Iz navedenih rezultata može se zaključiti da se kod papira JP1 pod utjecajem UV starenja događaju manje promjene u odnosu na papire JP2 i JP3.



Slika 49. FTIR-ATR spektri ishodnog papira JP1 prije i nakon 1, 2, 3, 7 i 14 dana UV zračenja



Slika 50. FTIR-ATR spektri ishodnog papira JP2 prije i nakon 1, 2, 3 i 7 dana UV zračenja

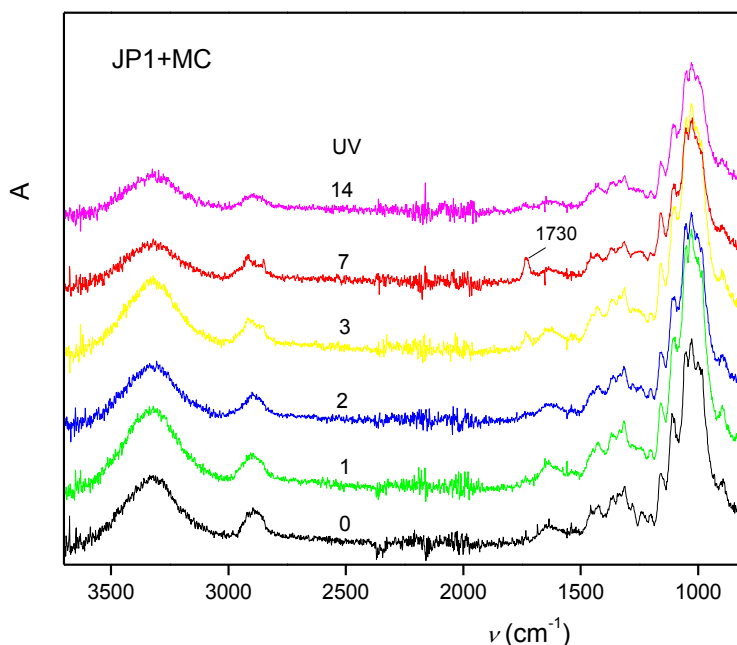


Slika 51. FTIR-ATR spektri ishodnog papira JP3 prije i nakon 1, 2, 3, 7 i 14 dana UV zračenja

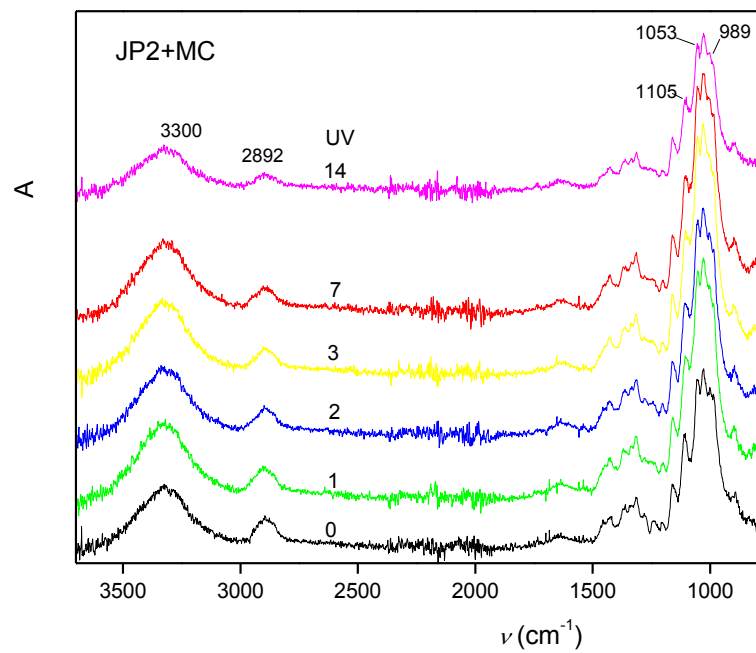
Kako bi se utvrdio učinak UV starenja na strukturne značajke ishodnih papira premazanih adhezivima analizirani su FTIR-ATR spektri.

Na slikama 52-54 prikazani su FTIR-ATR spektri japanskih papira JP1, JP2 i JP3 premazanih metil celulozom (MC) prije i nakon različitih vremena starenja UV zračenjem.

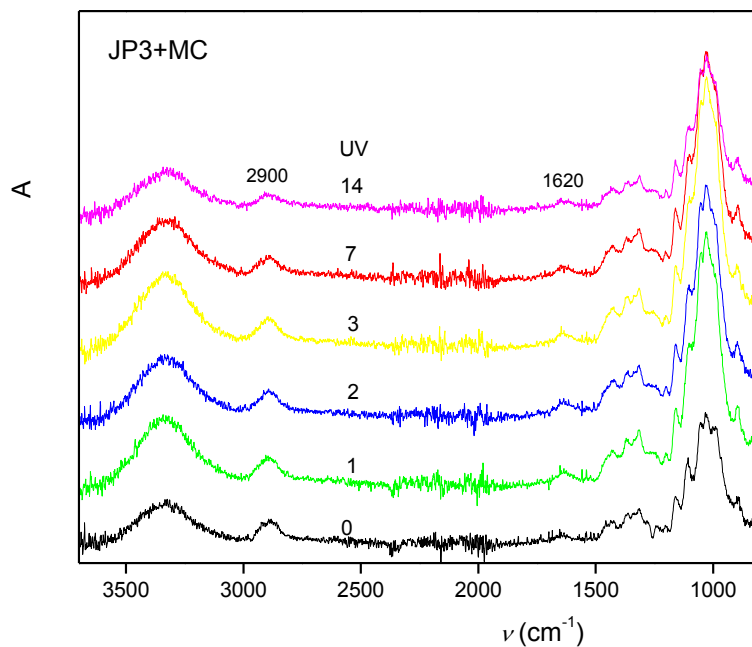
UV zračenje značajno mijenja strukturu papira JP1+MC premazanog metil celulozom (slika 52.) što je vidljivo iz promjene spektra u kojem se već nakon 3 dana uočava pojava nove apsorpcijske vrpce na 1730 cm^{-1} koja ukazuje na nastajanje karboksilnih i aldehidnih skupina koje nastaju oksidacijom C-OH skupina.¹²¹ Izrazita promjena vidi se nakon sedmog dana starenja UV zračenjem. U spektru ishodnog JP1 papira s metil celulozom prije starenja, JP1+MC vidljiva je jedna vrpca na 2900 cm^{-1} dok su kod UV starenih uzoraka vidljive dvije vrpce i to kod 2920 cm^{-1} i 2860 cm^{-1} , dok se intenzitet vrpce kod 3340 cm^{-1} smanjuje. Spomenuta promjena povezana je s nastankom produkata degradacije.¹²² Vrlo slične promjene primijećene su i u spektru JP2+MC (slika 53.) i JP3+MC (slika 54.) nakon starenja zračenjem, gdje sniženje intenziteta CO savijanja (1105 , 1053 i 989 cm^{-1}) ukazuje na kidanje CO veza. Promjene u području CH_2 i OH istezanja kod JP2+MC identične su onima kod JP1+MC.



Slika 52. FTIR-ATR spektri papira JP1 premazanog metil celulozom (MC) prije i nakon 1, 2, 3, 7 i 14 dana UV zračenja

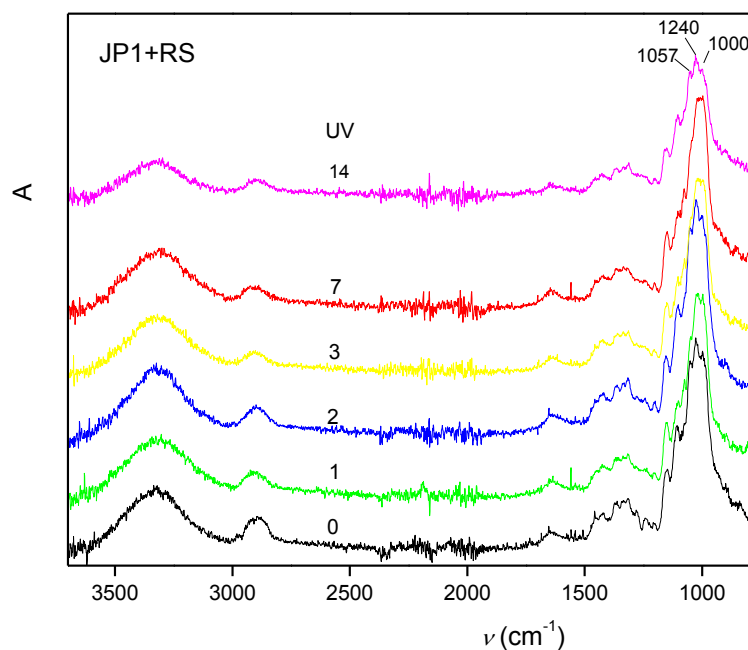


Slika 53. FTIR-ATR spektri papira JP2 premazanog metil celulozom (MC) prije i nakon 1, 2, 3, 7 i 14 dana UV zračenja

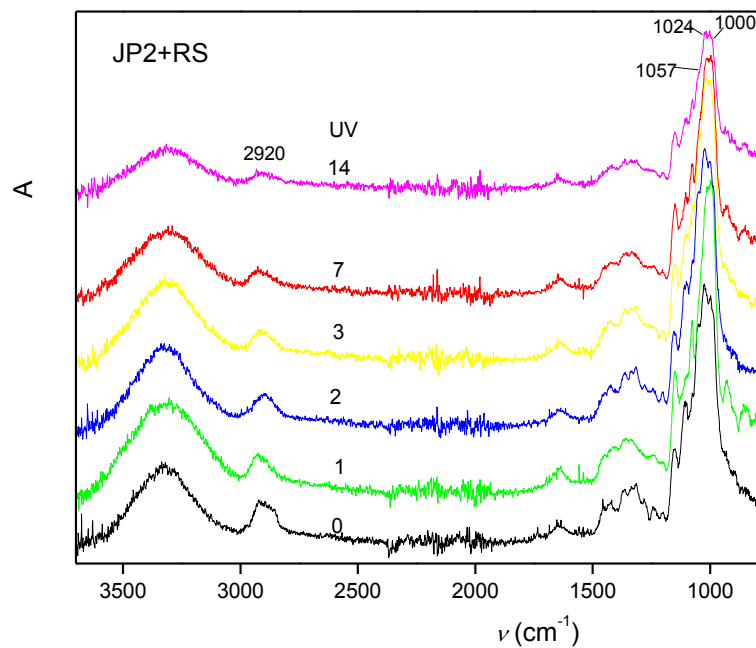


Slika 54. FTIR-ATR spektri papira JP3 premazanog metil celulozom (MC) prije i nakon 1, 2, 3, 7 i 14 dana UV zračenja

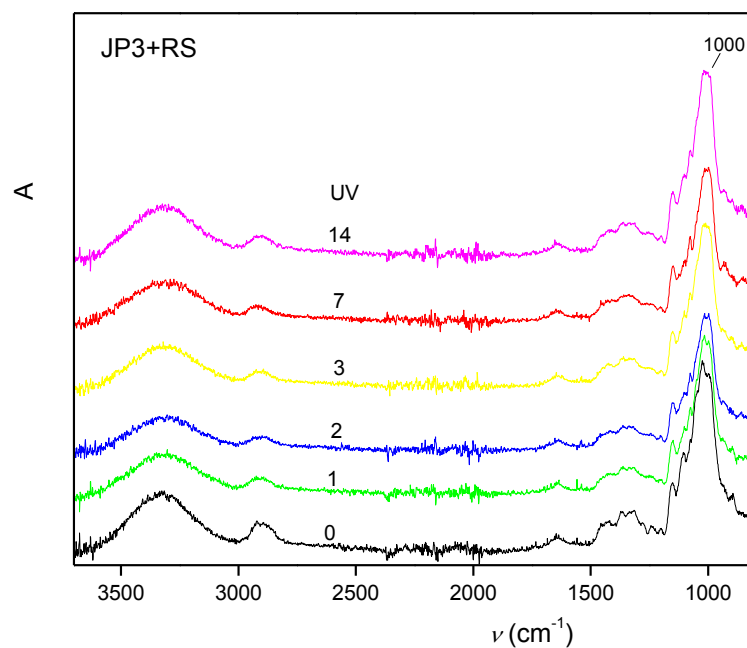
Na slikama 55-57 prikazani su FTIR-ATR spektri japanskih papira JP1, JP2 i JP3 premazanih rižinim škrobom (RS) prije i nakon različitih vremena starenja UV zračenjem.



Slika 55. FTIR-ATR spektri papira JP1 premazani rižinim škrobom (RS) prije i nakon 1, 2, 3, 7 i 14 dana UV zračenja



Slika 56. FTIR-ATR spektri papira JP2 premazani rižinim škrobom (RS) prije i nakon 1, 2, 3, 7 i 14 dana UV zračenja

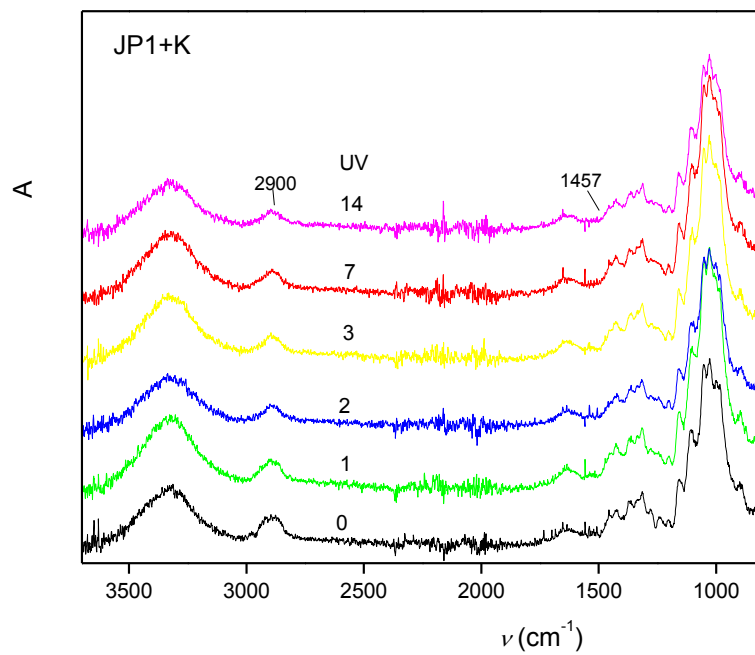


Slika 57. FTIR-ATR spektri papira JP3 premazani rižinim škrobom (RS) prije i nakon 1, 2, 3, 7 i 14 dana UV zračenja

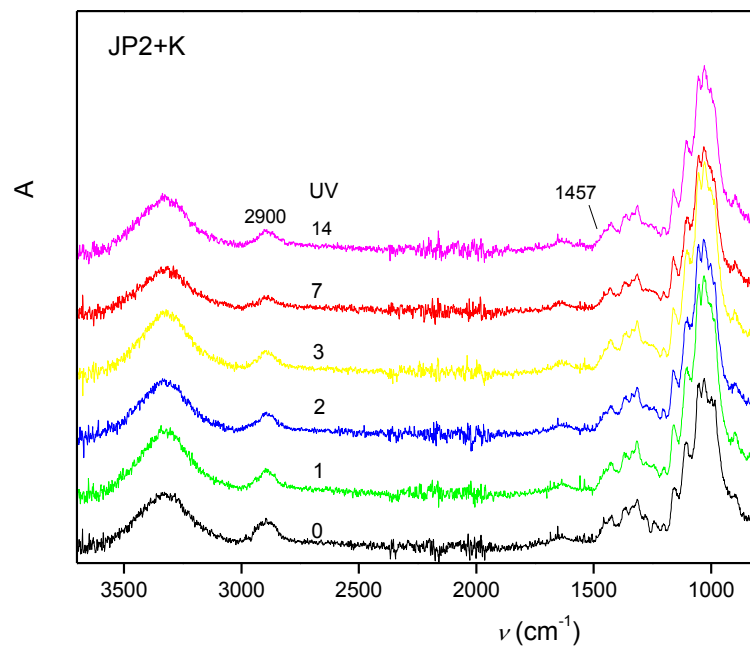
Na slikama 55-57 vidljivo je kako pod utjecajem umjetnog starenja UV zračenjem JP1+RS, JP2+RS i JP3+RS papira ne dolazi do promjene intenziteta CO i CC istezanja na 1057 cm^{-1} , 1024 cm^{-1} i 1000 cm^{-1} te se ne primjećuju znakovi oksidacijske degradacije.

Na slikama 58-60 prikazani su FTIR-ATR spektri japanskih papira JP1, JP2 i JP3 premazanih klucelom G (K) prije i nakon različitih vremena starenja UV zračenjem.

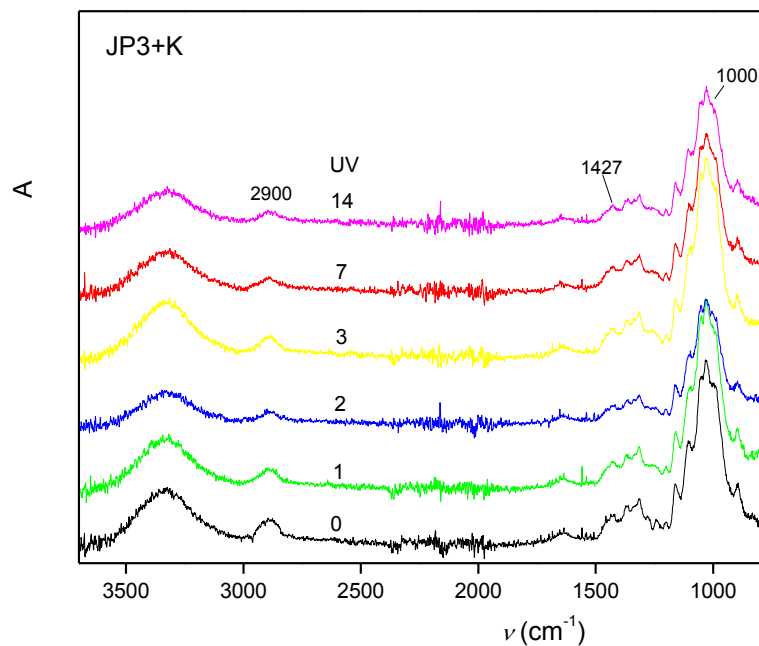
Promjene koje se događaju kod uzoraka papira premazanih klucelom (K), JP1+K (slika 58.), JP2+K (slika 59.) i JP3+K (slika 60.) za vrijeme starenja UV zračenjem vidljive su u smanjenju intenziteta CH i CH₂ istezanja kod 2900 cm^{-1} . Smanjenje intenzita vrpce na 1457 cm^{-1} ukazuje na početak razgradnje kristalične celuloze.



Slika 58. FTIR-ATR spektri papira JP1 premazani klucelom G (K) prije i nakon 1, 2, 3, 7 i 14 dana UV zračenja



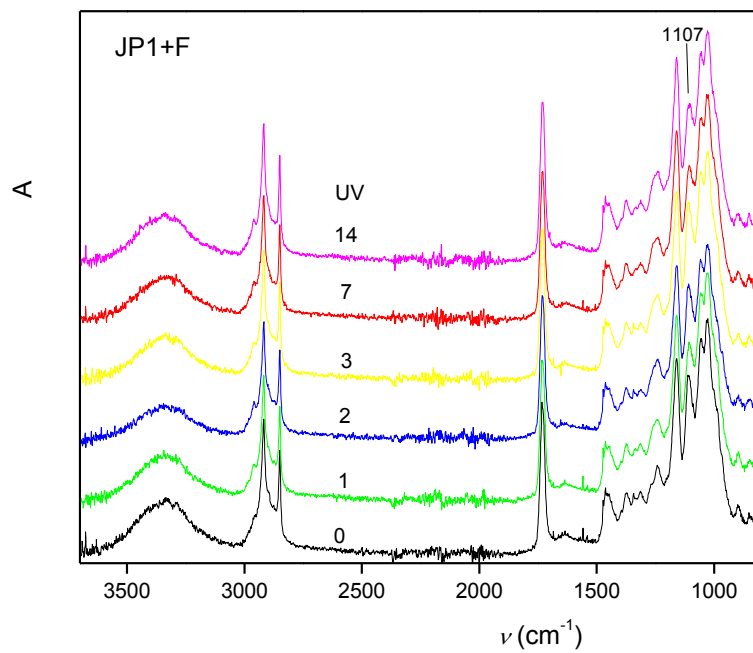
Slika 59. FTIR-ATR spektri papira JP2 premazani klucelom G (K) prije i nakon 1, 2, 3, 7 i 14 dana UV zračenja



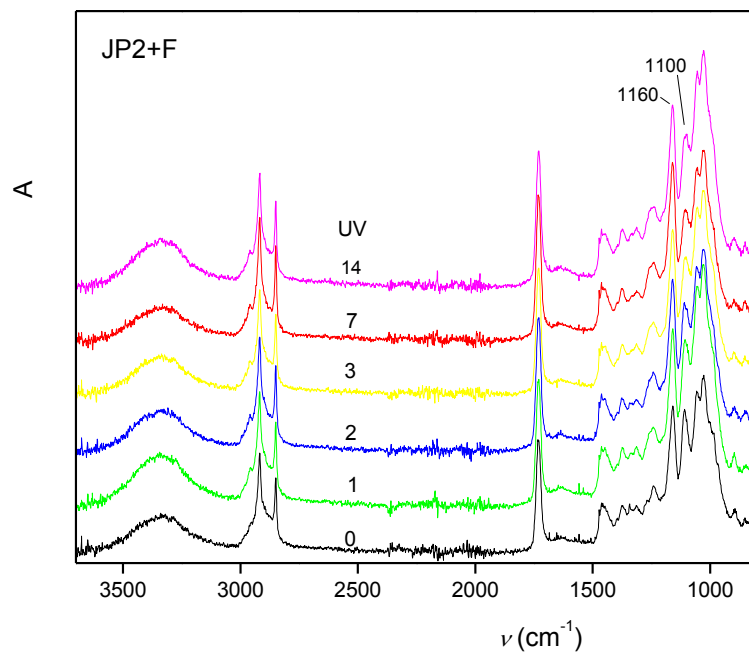
Slika 60. FTIR-ATR spektri papira JP3 premazani klucelom G (K) prije i nakon 1, 2, 3, 7 i 14 dana UV zračenja

Na slikama 61-63 prikazani su FTIR-ATR spektri japanskih papira JP1, JP2 i JP3 laminirani filmoplastom R (F) prije i nakon različitih vremena starenja UV zračenjem.

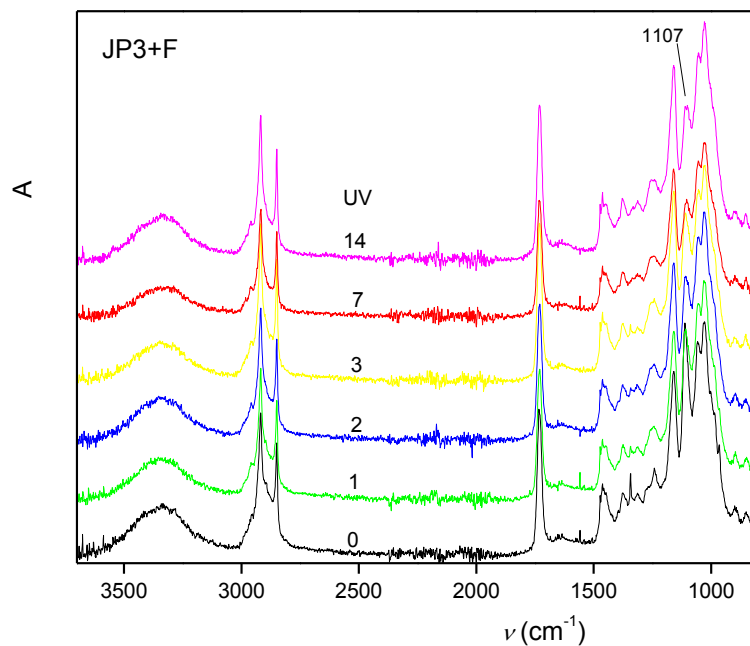
Tijekom UV starenja papira JP1+F (slika 61.) intenzitet vrpce na 1107 cm^{-1} postupno se smanjuje s vremenom zračenja dok se intenzitet ostalih vibracijskih vrpce ne mijenja iz čega se može zaključiti kako ne dolazi do znatnih promjena. Nasuprot tome u spektru JP2+F (slika 62.) i JP3 +F (slika 63.) dolazi do smanjenja intenziteta apsorpcijskih vrpce kod 1110 cm^{-1} i 1160 cm^{-1} što ukazuje na kidanje glikozidnih veza i depolimerizaciju celuloze.



Slika 61. FTIR-ATR spektri papira JP1 laminirani filmoplastom (F) prije i nakon 1, 2, 3, 7 i 14 dana UV zračenja



Slika 62. FTIR-ATR spektri papira JP2 laminirani filmoplastom (F) prije i nakon 1, 2, 3, 7 i 14 dana UV zračenja



Slika 63. FTIR-ATR spektri papira JP3 laminirani filmoplastom (F) prije i nakon 1, 2, 3, 7 i 14 dana UV zračenja

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti kako UV starenjem ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 nakon 3 dana dolazi do razgradnje amorfne celuloze i porasta udjela kristalne celuloze daljnjim starenjem dolazi do oksidacijskih promjena koje uzrokuju degradaciju celuloze. Kod ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 premazanih s MC i K adhezivima uslijed UV starenja dolazi do degradacije celuloze i samog adheziva, ali i do razgradnje kristalične celuloze. Kod uzoraka JP1+R, JP2+R, JP3+R i JP1+F nisu vidljive značajnije promjene u FTIR-ATR spektrima. Kod uzoraka JP2+F i JP3+F dolazi do razgradnje molekule celuloze ali ne i samog adheziva, što ukazuje na povećanu stabilnost filmoplasta prema UV zračenju.

Usporedbom hidrolitičkog i UV starenja može se zaključiti kako UV starenje izaziva značajnije promjene kod ishodnih papira i papira premazanih adhezivima, što je posljedica oksidacije alkoholnih u karbonilne skupine i kidanja glikozidnih veza. Najmanje promjene kod obje vrste starenja zabilježene su kod ishodnog papira JP1 i te za sva tri ishodna papira JP1, JP2 i JP3 premazana s RS.

4.3. REZULTATI KONTAKTNOG KUTA

Jedan od zadataka ovog rada bio je utvrditi primjenjivost metode kontaktnog kuta za praćenje promjena koje se događaju na papirima JP1, JP2 i JP3 tijekom ubrzanog hidrolitičkog i UV starenja. Kako bi se pratile promjene površinskih svojstava tijekom ubrzanog starenja mjerenja kontaktnog kuta provedena su na površini ishodnih papira i papira premazanih različitim adhezivima nakon različitih vremena hidrolitičkog i UV starenja.

Nanošenjem adheziva na papir dolazi do promjena u papiru, odnosno mijenjaju se njegova površinska i mehanička svojstva.

Mjerenja su provedena na tri ishodna japanska papira JP1, JP2 i JP3 i na papirima premazanim MC, RS, K i F adhezivima prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog i UV starenja. Kontaktni kutovi su mjereni s tri kapljevine različitih polarnosti (voda, formamid i dijodometan). Vrijednosti kontaktnih kutova prikazane u tablicama 3-5 predstavljaju srednje vrijednosti dobivene na osnovi pet mjerenja.

Kkontaktni kut, odnosno vlaženje površine s vodom predstavlja mjeru hidrofilnosti odnosno hidrofobnosti površine. Celuloza je primjer amfifilne (amfipatične) molekule koja sadrži i hidrofilne i hidrofobne skupine. Celuloza je hidrofilna zbog prisutnih OH skupina na površini i hidrofobna kao posljedica stvaranja vodikove veze s OH skupinama na površini. Dvije su vrste vodikovih veza u celulozi: ona koja nastaje između C₃ OH skupine i kisika u piranoznom prstenu unutar same molekule i ona koja nastaje između C₆ OH skupina jedne molekule i kisika glukozidne veze druge molekule. $\beta(1\rightarrow4)$ glikozidne veze nije teško razoriti. Zbog prisutnih vodikovih veza celuloza može tvoriti gusto pakirane kristalite. Ponekad su kristaliti tako gusto složeni da voda neće prodirati u strukturu pri tome samo egzoglukonaza, podgrupa celulaze, napada završne glukozidne skupine što rezultira degradacijom. Nemogućnost prodiranja vode u celulozu također objašnjava netopljivost kristalne celuloze. S druge strane, amorfna celuloza omogućava prodor endoglukonaze (druge podgrupe celulaze) koja katalizira hidrolizu intermolekulnih veza. Posljedica razlika u kristalnoj strukturi je ta da je brzina hidrolize veća za amorfnu u odnosu na kristalnu celulozu. Proces kidanja glukozidnih veza koje drže zajedno osnovne jedinice glukoze u molekuli celuloze naziva se hidrolizom.¹²³

Dakle izuzev amfifilnog karaktera molekula celuloze značajnu ulogu ima i kristalnost molekule celuloze. Kad celulozno vlakno dođe u kontakt s vodom molekule vode se brzo vežu za površinski sloj, a tek nešto kasnije prodiru u unutrašnjost. Trenutačno se stvara sloj

poput gela na površini koji utječe na daljnje međudjelovanje što rezultira bubrenjem celuloznih vlakana u vodi.¹²³

Celuloza je atraktivan obnovljiv i biorazgradiv materijal koji pronalazi izuzetno široku primjenu, ali njena hidrofilna priroda čini ju osjetljivom na vodu i adsorpciju vode. Jedan od načina da se celulozno vlakno učini manje hidrofilnim jest premazivanjem adhezivima. Vlakna celuloze osjetljiva su na djelovanje vode, ali nisu topljiva u vodi. Netopljivost celuloze u vodi posljedica je jakih inter i intra molekulnih vodikovih veza između celuloznih lanaca. Celuloza je semikristalni materijal tako da reaktivnost kristalnog i amorfno dijela treba promatrati zasebno. U kristalnom dijelu OH skupine su povezane snažnim vodikovim vezama između lanaca tako da čine taj dio potpuno otpornim na prodiranje vode, za razliku od amorfni dijelova gdje OH skupine omogućavaju prodiranje vode.

U procesu restauriranja adhezivi između ostalog imaju zadatak da površinu papira koji se koriste za restauraciju učine hidrofobnijom te da produle trajnost papira. Polarni dio molekule adheziva tvori interakcije sa celuloznim vlaknima, dok nepolarni dio adheziva tvori "štit" odnosno sloj na površini papira koji onemogućava/usporeva prodor vode.¹²⁴ Kod celuloznih etera metil celuloze (MC) i klucela G (K) stupanj supstitucije alkoholnih skupina s metilnim i hidroksipropilnim skupinama utječe na porast hidrofobnosti molekula. Kako se broj supstituiranih skupina povećava tako se hidrofilni karakter smanjuje.

4.3.1. Utjecaj hidrolitičkog tretmana na površinsku energiju papira

S ciljem da se utvrde razlike u površinskim svojstvima ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 tijekom hidrolitičkog starenja analizirani su rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta.

Analiza vlakana pokazala je kako je uzorak papira JP1, po svom sastavu čisto kozo vlakno, uzorak JP2 je 50 % kozo vlakno 50 % sulfatna nebijeljena pulpa mekog drveta, dok je uzorak JP3 10 % mitsumata i 90 % alkalna pulpa tvrdog drveta (najvjerojatnije bijeljena).

U tablicama 3-5 prikazane su izmjerene vrijednosti kontaktnih kutova ishodnih papira i papira premazanih adhezivima prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja.

Iz rezultata je vidljivo kako je kontaktni kut s vodom za papire JP1, JP2 jednak (68°) dok je za JP3 (66,6°) nešto niži. Niže vrijednosti kontaktnog kuta s vodom kod uzorka JP3 vjerojatno su posljedica procesa bijeljenja, koji uključuje nužne oksidacijske procese a kao rezultat je nešto viša hidrofilnost uzorka JP3 u odnosu na uzorke JP1 i JP2. Bijeljenje je proces u kojem se kemijski tretira celulozno vlakno kako bi se postigla željena bjelina.

Bjelina se postiže uklanjanjem lignina,¹²⁵ a neizbježno se događaju i oksidacijski i degradacijski procesi same molekule celuloze.^{126,127}

S ciljem da se utvrdi na koji način ispitivani adhezivi MC, RS, K i F utječu na površinska svojstva i trajnost ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 tijekom hidrolitičkog starenja, rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta analizirani su tijekom različitih vremena starenja.

Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova s vodom kod adhezivom premazanih papira veće su u odnosu na ishodne papire za sva četiri istraživana adheziva. Rezultati ukazuju na porast hidrofobnosti površine papira nanošenjem ispitivanih adheziva, odnosno raste otpornost papira prema vlaženju vodom. Shen i suradnici¹²⁸ proveli su mjerenja kontaktnog kuta na uzorcima papira prije i nakon nanošenja adheziva. Na osnovi dobivenih rezultata pokazali su kako nanošenjem adheziva na površinu papira dolazi do promjene površinskih svojstava koja se mogu pratiti mjerenjem kontaktnog kuta. Kako je ranije navedeno hidrofilni dio adheziva veže se za celulozno vlakno a hidrofobni dio okrenut je prema van i stvara zaštitni sloj na površini papira. Tijekom hidrolitičkog starenja (tablice 3.-5.) više vrijednosti kontaktnih kutova s vodom ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 ukazuju na porast hidrofobnosti što je posljedica degradacije i manjeg broja hidroksilnih skupina prisutnih na površini papira. Tijekom starenja dolazi do reakcije na C-OH skupini glukopiranoznog anomera unutar celuloznog lanca¹²⁹ te se smanjuje broj slobodnih hidroksilnih skupina koje su najzaslužnije za hidrofilnost površine materijala, a raste broj aldehidnih i keto skupina.¹³⁰ Dobivene rezultate potvrđuju ranije izneseni rezultati FTIR analize, kojom je utvrđena prisutnost karbonilnih i karboksilnih skupina.

Za uzorke papira JP1, JP2 i JP3 premazane adhezivima MC, RS, K i F kontaktni kutovi s vodom tijekom hidrolitičkog starenja također se povećavaju kao i za ishodne papire. I za ove sustave porast hidrofobnosti povezan je s oksidacijom alkoholnih skupina u manje polarne aldehidne i keto skupine kako samog japanskog papira tako i adheziva. Adhezivi MC i K su celulozni esteri čije OH skupine oksidiraju kao i kod celuloze za vrijeme hidrolitičkog starenja,^{131,132} dok u adhezivu RS također dolazi do oksidacije alkoholnih skupina na D-glukozidnoj jedinici tijekom hidrolitičkog starenja.¹³³ Porast hidrofobnosti istraživanih papira laminiranih filmoplastom R s vremenom starenja posljedica je oksidacije sloja α -celulozne podloge na kojoj se nalazi sloj kopolimera estera akrilne kiseline odnosno folija filmoplasta R. Tijekom degradacije sloja α -celuloze alkoholne skupine također oksidiraju u aldehidne i keto skupine.¹³⁴

Tablica 3. Izmjerene vrijednosti kontaktnog kuta za papir JP1 i papir JP1 premazan MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

<i>t</i> / dani	Kontaktни kut θ /°														
	JP1			JP1+ MC			JP1 + RS			JP1 + K			JP1 + F		
	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM
HT															
0	68,0	35,1	45,8	73,4	53,2	62,1	72,9	47,2	54,5	69,3	51,2	58,5	73,1	55,6	82,2
1	72,2	37,7	46,3	76,7	55,4	65,9	68,1	76,5	61,2	71,4	54,2	60,5	79,4	80,5	71,8
2	74,9	40,2	48,3	81,3	59,4	66,3	74,4	75,6	60,0	76,1	58,4	60,2	83,8	89,4	71,7
3	77,8	45,7	47,3	85,1	65,4	70,3	76,4	77,4	57,8	77,1	60,1	61,2	83,7	86,4	83,2
7	80,6	47,7	47,7	88,3	70,4	70,3	91,7	79,3	60,6	78,4	63,4	60,5	81,5	79,9	86,5

Tablica 4. Izmjerene vrijednosti kontaktnog kuta za papir JP2 i papir JP2 premazan MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

<i>t</i> / dani	Kontaktни kut θ /°														
	JP2			JP2 + MC			JP2 + RS			JP2 + K			JP2 + F		
	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM
HT															
0	68,0	30,5	33,8	83,8	65,8	53,3	76,1	38,4	64,3	70,3	45,8	56,7	68,2	72,2	79,5
1	74,3	30,9	36,4	85,8	66,8	54,3	77,8	69,7	53,1	72,1	48,1	65,9	72,1	84,6	85,5
2	77,8	43,8	38,4	66,3	68,2	54,1	71,5	71,8	56,8	75,5	52,1	58,2	76,1	86,2	77,3
3	80,7	45,5	37,4	87,8	68,9	54,8	77,6	60,4	61,1	78,5	54,9	58,5	80,9	88,6	92,5
7	83,5	48,5	38,7	90,2	70,5	56,7	71,7	82,0	53,1	80,1	58,9	59,5	83,8	96,4	87,0

Tablica 5. Izmjerene vrijednosti kontaktnog kuta za papir JP3 i papir JP3 premazan MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

<i>t</i> / dani	Kontaktни kut θ /°														
	JP3			JP3+ MC			JP3 + RS			JP3 + K			JP3 + F		
	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM
HT															
0	66,6	34,7	43,2	78,1	45,9	56,8	69,3	52,8	53,9	68,9	44,3	48,6	69,3	51,1	78,9
1	70,3	32,4	46,2	80,3	49,1	55,8	70,9	54,1	53,2	73,6	45,1	48,9	74,3	79,0	80,5
2	74,1	36,5	48,5	83,5	54,1	55,1	73,2	55,1	54,7	77,1	52,1	48,1	87,4	83,1	91,6
3	77,3	38,6	48,8	85,3	55,1	57,8	78,2	57,1	56,4	79,5	55,0	49,9	84,4	87,2	92,5
7	81,2	42,6	50,1	82,3	58,4	59,8	74,9	61,1	66,8	77,6	55,8	54,0	87,6	93,4	88,7

Za izračun slobodne površinske energije izabrana su dva modela i to Owens i Wendt-ov model (OW) geometrijske sredine i Wu model harmonijske sredine jednadžbe (2 i 5).⁶⁸

U tablicama 6-11 prikazane su izračunate vrijednosti slobodne površinske energije prema OW i Wu modelu ishodnih japanskih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih adhezivima MC, RS, K i F prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja.

Tablica 6. Vrijednosti slobodne površinske energije prema OW modelu papira JP1 i papira JP1 premazanih MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

		Slobodna površinska energija OW (mJ m ⁻²)														
t / dani	JP1			JP1 + MC			JP1 + RS			JP1 + K			JP1+F			
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	
HT																
0	42,5	8,7	51,3	31,3	3,7	35,1	30,1	7,9	38,1	31,9	10,1	41,9	18,9	17,2	36,1	
1	44,3	5,6	47,7	31,1	2,3	33,3	28,9	7,2	34,1	31,2	8,1	39,4	15,2	16,4	31,6	
2	41,4	4,0	45,5	30,8	2,1	32,9	24,4	10,1	34,4	30,5	6,7	37,2	17,1	11,5	28,6	
3	42,2	2,9	45,2	30,7	1,9	32,5	25,8	8,1	33,8	30,4	5,5	35,8	13,4	13,5	26,9	
7	41,7	2,3	43,9	29,9	1,4	31,3	23,0	9,4	32,4	29,2	4,9	34,2	14,1	12,3	26,4	

Tablica 7. Vrijednosti slobodne površinske energije prema Wu modelu papira JP1 i papira JP1 premazanih MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

		Slobodna površinska energija Wu (mJ m ⁻²)														
t / dani	JP1			JP1 + MC			JP1 + RS			JP1 + K			JP1+F			
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	
HT																
0	36,8	13,4	50,2	28,8	11,8	40,6	32,7	10,9	43,6	29,9	14,9	44,8	20,4	17,5	37,9	
1	37,3	10,8	48,1	27,9	10,9	38,2	24,8	14,7	39,4	28,9	12,2	41,1	22,3	9,4	31,7	
2	36,7	9,6	46,2	27,2	7,9	35,1	30,0	5,9	35,9	29,1	9,9	39,0	22,4	7,1	29,5	
3	36,8	8,0	44,8	25,2	7,9	33,1	27,6	6,0	33,6	28,6	9,5	38,1	16,8	11,2	28,0	
7	36,8	7,0	43,8	24,9	6,3	31,3	28,1	4,2	32,3	28,6	8,6	37,2	17,2	9,8	27,0	

Tablica 8. Vrijednosti slobodne površinske energije prema OW modelu papira JP2 i papira JP2 premazanih MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

<i>t</i> / dani	Slobodna površinska energija OW (mJ m ⁻²)														
	JP2			JP2 + MC			JP2 + RS			JP2 + K			JP2+F		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
HT															
0	37,6	9,3	46,9	27,9	8,7	36,7	32,7	10,9	43,6	29,2	11,9	41,1	17,9	15,3	33,1
1	38,3	6,5	44,8	26,2	7,9	34,1	24,8	14,7	39,4	27,9	9,3	37,3	18,2	9,8	27,9
2	37,8	5,3	43,1	26,1	5,8	31,8	30,1	5,9	35,9	28,2	6,9	35,0	17,8	7,7	25,5
3	37,8	3,9	41,8	23,9	4,8	2,8	27,6	6,0	33,6	27,4	6,6	34,1	12,2	11,1	23,4
7	37,8	3,1	40,9	22,1	3,7	26,7	28,1	4,2	32,3	37,3	5,9	33,2	13,3	8,7	22,0

Tablica 9. Vrijednosti slobodne površinske energije prema Wu modelu papira JP2 i papira JP2 premazanog MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

<i>t</i> / dani	Slobodna površinska energija Wu (mJ m ⁻²)														
	JP2			JP2 + MC			JP2 + RS			JP2 + K			JP2+F		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
HT															
0	42,9	9,6	52,5	32,3	7,3	38,6	30,1	11,9	42,1	32,6	12,5	45,1	18,9	17,2	36,1
1	42,3	7,8	50,1	32,1	4,7	36,9	30,8	8,9	39,7	31,5	11,6	43,1	15,2	16,4	31,6
2	40,8	7,0	47,8	32,1	4,4	36,5	27,7	9,9	37,6	30,8	10,2	41,0	17,1	11,6	28,6
3	41,4	5,9	47,3	31,9	3,9	35,9	27,6	9,8	37,4	30,7	8,9	39,6	13,5	13,5	26,9
7	40,9	4,9	45,9	31,2	3,4	34,7	27,8	8,0	35,8	29,9	8,2	38,1	14,1	12,3	26,4

Tablica 10. Vrijednosti slobodne površinske energije prema OW modelu papira JP3 i papira JP3 premazanog MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

<i>t</i> / dani	Slobodna površinska energija OW (mJ m ⁻²)														
	JP3			JP3 + MC			JP3 + RS			JP3 + K			JP3+F		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
HT															
0	38,6	9,5	48,1	32,8	6,4	39,2	30,3	10,3	40,6	34,7	9,4	44,1	19,4	16,6	36,1
1	39,2	7,9	47,1	33,0	5,3	38,3	30,6	9,3	39,9	35,5	7,1	42,6	13,7	14,5	28,2
2	37,8	6,7	44,6	32,9	3,9	36,9	30,2	8,5	38,7	34,9	5,5	40,5	11,0	9,5	20,5
3	38,1	5,1	43,5	31,7	3,7	35,4	30,1	6,4	36,5	33,9	4,8	38,8	10,5	9,3	19,7
7	37,6	4,1	41,7	29,2	5,2	34,4	23,6	10,2	33,8	31,4	6,2	37,7	10,0	8,8	18,9

Tablica 11. Vrijednosti slobodne površinske energije prema Wu modelu papira JP3 i papira JP3 premazanih adhezivima MC, RS, K i F, nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

t / dani	Slobodna površinska energija Wu (mJ m ⁻²)														
	JP3			JP3 + MC			JP3 + RS			JP3 + K			JP3+F		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
HT															
0	38,2	12,3	50,5	32,7	9,4	42,1	31,5	11,9	43,5	34,9	11,7	46,7	21,8	18,9	40,7
1	37,8	11,4	49,2	33,0	8,2	41,2	31,9	11,0	42,9	35,5	9,8	45,3	17,9	14,0	31,9
2	36,9	10,1	47,0	33,1	6,7	39,7	31,5	10,3	41,7	35,4	7,9	43,3	15,2	10,4	25,6
3	37,1	8,9	45,9	31,9	6,4	38,4	31,3	8,5	39,7	34,6	7,1	41,7	15,1	9,0	24,1
7	36,5	7,5	44,0	30,3	7,5	37,7	25,8	11,5	37,4	32,4	8,4	40,8	15,1	8,7	23,7

Iz tablica 6-11 vidljivo je kako se nanošenjem adheziva znatno mijenjaju površinska svojstva papira. Slobodna površinska energija najveća je za papir JP1 jer je kozo vlakno dugo i tvori kompaktnu površinu papira. Papir JP3 ima ravna vlakna u svom sastavu, ali nisu tako duga kao kozo vlakna i iz tog razloga izmjerena slobodna površinska energija je niža u odnosu na uzorak JP1. Papir JP2 ima najnižu površinsku energiju, što je posljedica strukture koju čine uvijena i plosnata vlakna i manjeg broja skupina koje doprinose disperznim i polarnim silama na površini.

Nanošenjem adheziva na ishodne papire slobodna površinska energija smanjuje se u nizu:

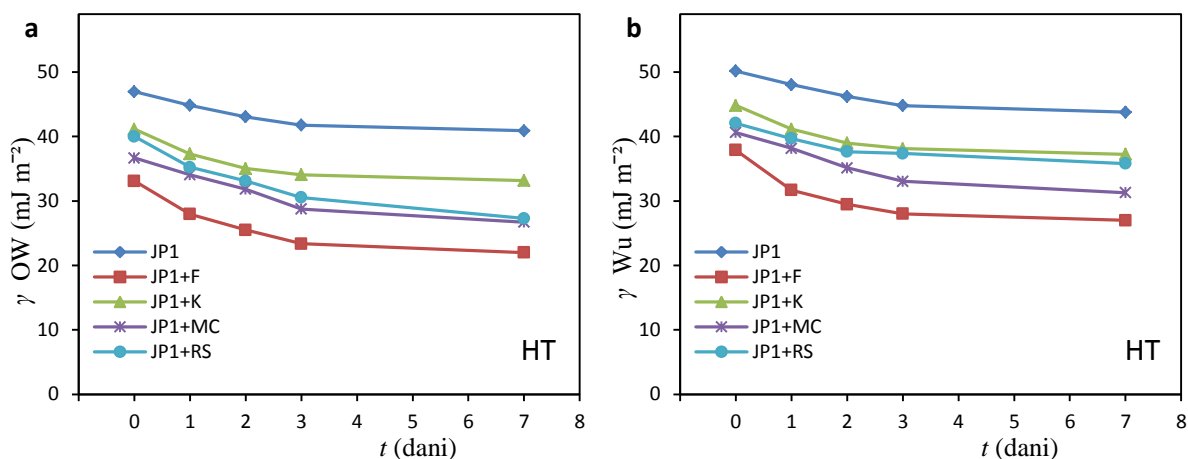
$$JP1+K > JP1+RS > JP1+MC > JP1+F$$

$$JP2+K > JP2+RS > JP2+MC > JP2+F$$

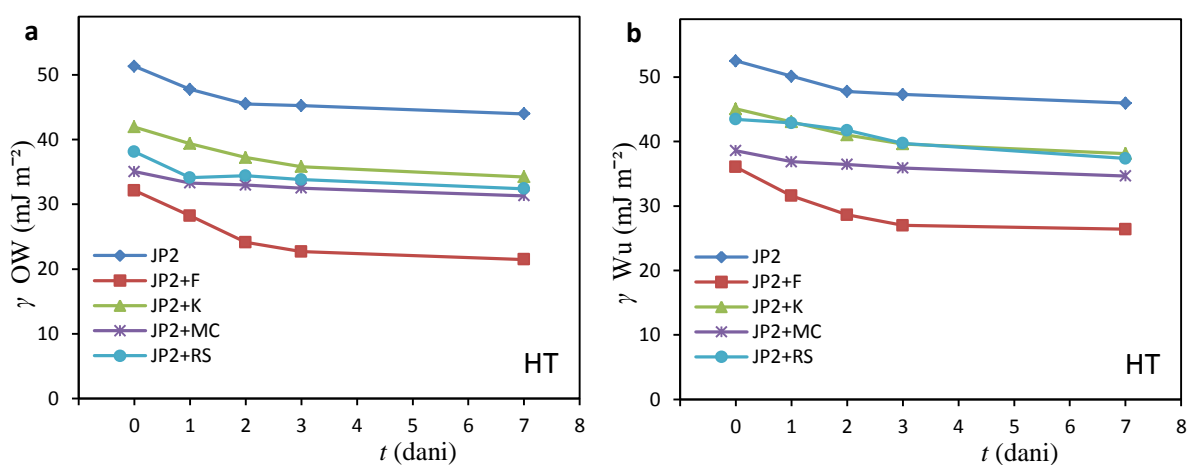
$$JP3+K > JP3+RS > JP3+MC > JP3+F$$

Najviše vrijednosti slobodne površinske energije dobivene su za papire premazane klucelom (K), dok su najniže vrijednosti slobodne površinske energije dobivene za papire laminirane filmoplastom R.

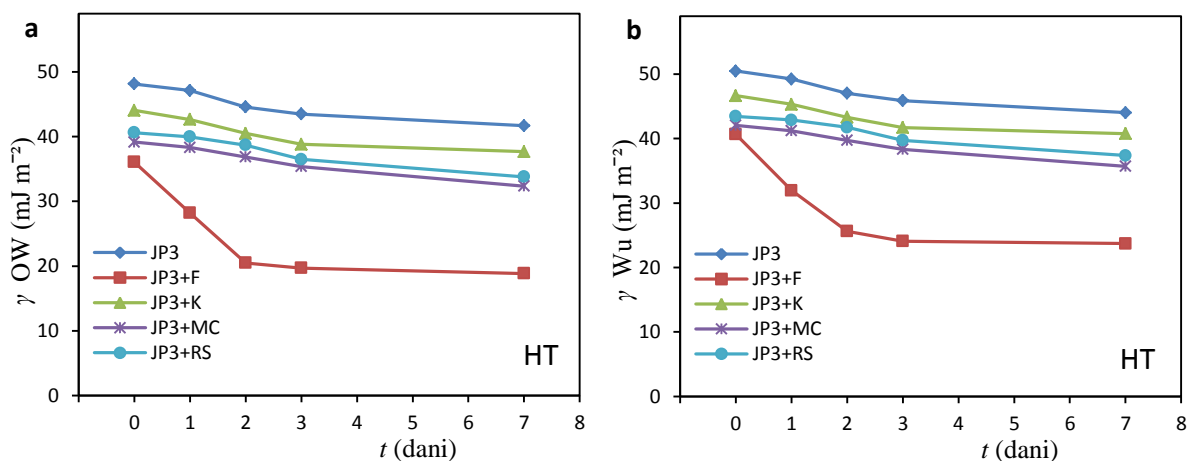
Na slikama 64-66 dani su usporedni grafički prikazi slobodne površinske energije prema OW i Wu-ovom modelu za tri ishodna japanska papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih adhezivima MC, RS, K i F prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja.



Slika 64. Vrijednosti slobodne površinske energije prema OW (a) i Wu (b) modelu papira JP1 i JP1 premazan adhezivima MC, RS, K i F, nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



Slika 65. Vrijednosti slobodne površinske energije prema OW (a) i Wu (b) modelu papira JP2 i JP2 premazan adhezivima MC, RS, K i F, nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



Slika 66. Vrijednosti slobodne površinske energije prema OW (a) i Wu (b) modelu papira JP3 i JP3 premazan MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

Na slikama 64-66 vidljivo je kako s porastom vremena hidrolitičkog starenja dolazi do sniženja vrijednosti slobodne površinske energije ishodnih japanskih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih adhezivima MC, RS, K i F. Sniženje slobodne površinske energije s porastom vremena starenja rezultat je oksidacijskih i degradacijskih promjena koje se zbivaju s papirom i samim adhezivom. Naime, tijekom degradacije papira i adheziva nastaju karbonilne i karboksilne skupine a smanjuje se udio OH skupina prisutnih na površini, što je utvrđeno FTIR analizom.

Kako je ukupna površinska energija (γ) zbroj polarne (γ^p) i disperzne (γ^d) komponente, stupanj polarnosti (χ_p) se izražava omjerom polarne komponente (γ^p) u odnosu na ukupnu površinsku energiju (γ). Na slikama 67-69 prikazane su izračunate vrijednosti stupnja polarnosti prema OW i Wu modelu ishodnih japanskih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih adhezivima MC, RS, K i F prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja.

Iz rezultata je vidljivo kako unatoč vrlo sličnim slobodnim površinskim energijama ishodni papiri imaju različitu polarnost koja prema Wu-ovom modelu za JP1 iznosi 0,27, za JP2 iznosi 0,18 dok za JP3 iznosi 0,24, što ukazuje na različita površinska svojstva papira, koja su posljedica različitog sastava ishodnih papira. Polarnost uglavnom raste nanošenjem adheziva na ishodne papire. Dobivene vrijednosti za adhezivom premazane ishodne papire (JP1, JP2 i JP3) su sljedeće:

JP1+MC ($\chi_p = 0,29$), JP2+MC ($\chi_p = 0,28$), JP3+MC ($\chi_p = 0,22$)

JP1+RS ($\chi_p = 0,25$), JP2+RS ($\chi_p = 0,28$), JP3+RS ($\chi_p = 0,27$)

JP1+K ($\chi_p = 0,33$), JP2+K ($\chi_p = 0,27$), i JP3+K ($\chi_p = 0,25$)

Najveća polarnost dobivena je za ishodne papire laminirane filmoplastom R:

JP1+F ($\chi_p = 0,46$), JP2+F ($\chi_p = 0,48$) i JP3+F ($\chi_p = 0,46$).

Za vrijeme hidrolitičkog starenja polarnost ishodnih uzoraka se snižava i to nakon 7 dana 41 % za JP1 (od 0,27 na 0,16), JP2 za 39 % (od 0,18 do 0,11) i za JP3 33 % (od 0,24 do 0,16).

Vrijednosti polarne komponente smanjuju se s vremenom hidrolitičkog starenja za ishodne papire JP1, JP2 i JP3 premazane adhezivima, što ima za posljedicu sniženje stupnja polarnosti, χ_p s porastom vremena hidrolitičkog starenja. Dobivene vrijednosti stupnja polarnosti uzoraka nakon 7 dana hidrolitičkog starenja su sljedeće:

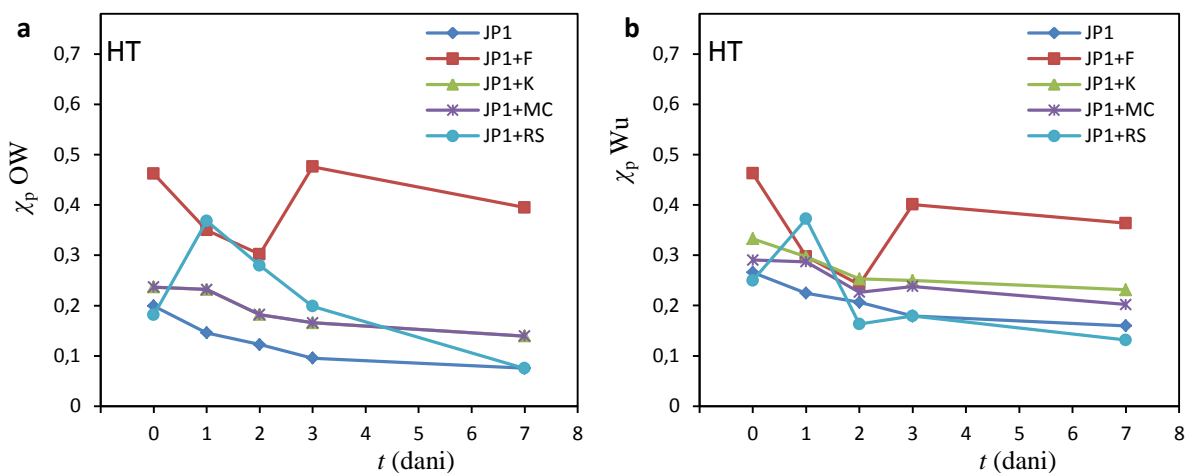
JP1+MC ($\chi_p = 0,25$), JP2+MC ($\chi_p = 0,10$), JP3+MC ($\chi_p = 0,19$),

JP1+RS ($\chi_p = 0,13$), JP2+RS ($\chi_p = 0,22$), JP3+RS ($\chi_p = 0,22$),

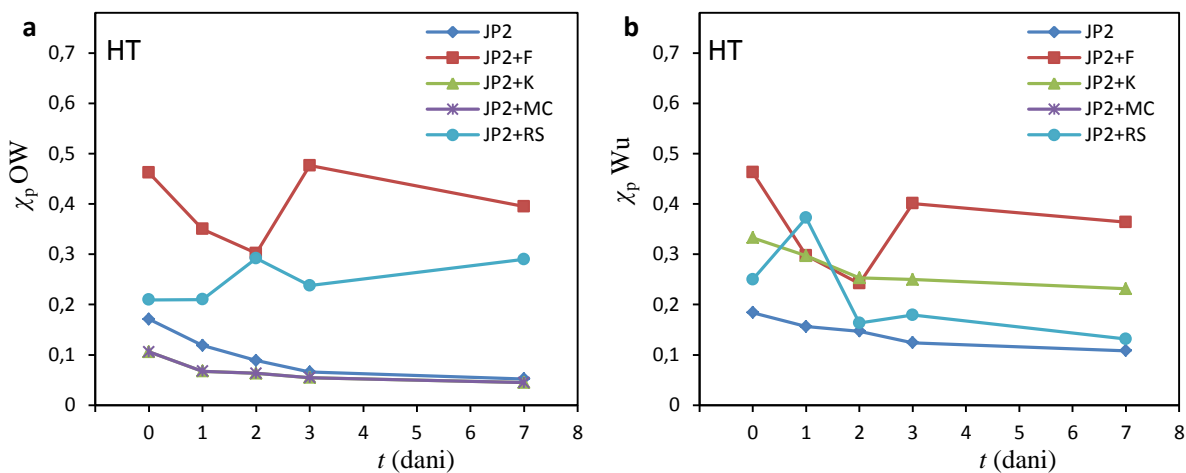
JP1+K ($\chi_p = 0,23$), JP2+K ($\chi_p = 0,21$), JP3+K ($\chi_p = 0,21$),

JP1+F ($\chi_p = 0,36$), JP2+F ($\chi_p = 0,45$), JP3+F ($\chi_p = 0,36$).

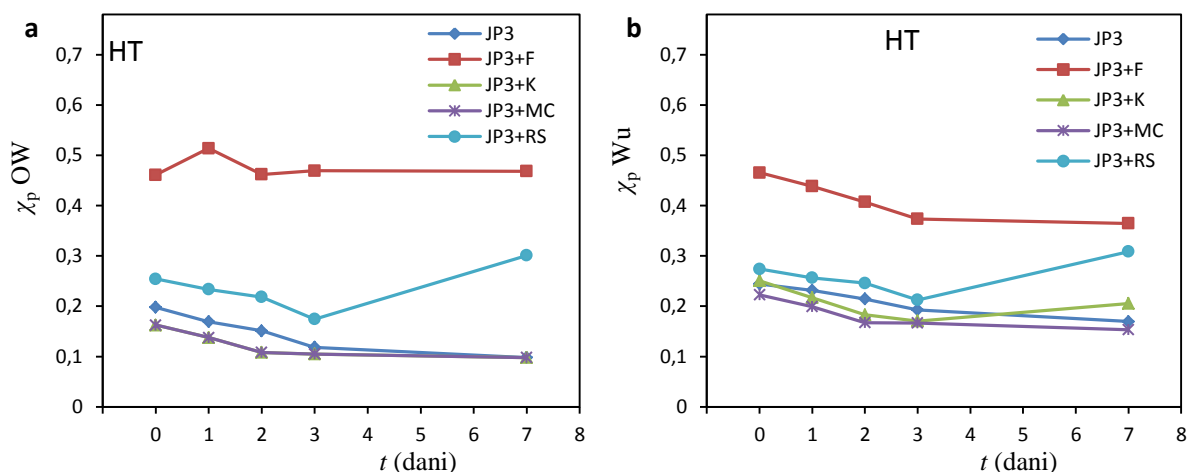
Vrijednosti disperzne komponente ne mijenjaju se znatno tijekom starenja, a iznose 13 % za JP1 (od 0,73 na 0,84), JP2 za 8 % (od 0,81 do 0,89) i za JP3 9 % (od 0,75 do 0,88). Izvjesno sniženje disperzne komponente slobodne površinske energije te znatno sniženje polarne komponente jasno ukazuju na sniženje doprinosa disperznih i polarnih sila kao posljedica degradacijskih procesa.



Slika 67. Vrijednosti polarnosti prema OW (a) i Wu (b) modelu za papir JP1 i papir JP1 premazan MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



Slika 68. Vrijednosti polarnosti prema OW (a) i Wu (b) modelu za papir JP2 i papir JP2 premazan MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



Slika 69. Vrijednosti polarnosti prema OW (a) i Wu (b) modelu za papir JP3 i papir JP3 premazan MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

U molekuli celuloze i u adhezivima tijekom hidrolitičkog starenja papira (celuloze) dolazi do oksidacije alkoholnih skupina u karbonilne skupine koje su manje polarne u odnosu na alkoholne skupine, a kao rezultat javlja se sniženje vrijednosti polarne komponente s vremenom hidrolitičkog starenja. Sniženje vrijednosti polarne komponente ima za posljedicu i sniženje vrijednosti mjerenih kontaktnih kutova za vodu s porastom vremena hidrolitičkog starenja ishodnih papira JP1, JP2 i JP3i papira premazanih adhezivima MC, RS, K i F. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako premazivanjem papira JP1, JP2 i JP3 sa svim ispitivanim adhezivima MC, RS, K i F vodi do porasta hidrofobnosti. Porast hidrofobnosti površine papira prilikom restauracije pozitivno je svojstvo jer na taj način papir postaje manje podložan utjecaju vlage, koja je često previsoka u arhivskim spremištima. Prevelika količina vlage u papiru uzrokuje bubrenje vlakana i ubrzava degradacijske procese molekule celuloze. Tijekom hidrolitičkog starenja dolazi do oksidacije alkoholnih skupina molekule celuloze i ispitivanih adheziva MC, RS, K i F u karbonilne skupine, što ima za posljedicu sniženje vrijednosti kontaktnih kutova za vodu i sniženje polarne komponente.

4.3.2 Utjecaj UV tretmana na površinsku energiju papira

S ciljem da se utvrde razlike u površinskim svojstvima ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 tijekom UV starenja analizirani su rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta.

U tablicama 12-14 prikazane su izmjerene vrijednosti kontaktnih kutova ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih adhezivima MC, RS, K i F prije i nakon različitih vremena UV starenja.

Iz tablica 12-14 vidljivo je kako vrijednosti kontaktnih kutova za vodu kod ishodnih papira rastu s vremenom UV zračenja do trećeg dana, a zatim se s daljnjim porastom vremena zračenja smanjuju. Tijekom UV zračenja papira u prvoj fazi dolazi do oksidacije alkoholnih skupina u aldehidne i keto skupine što ima za posljedicu porast hidrofobnosti, kao i kod hidrolitičkog starenja. Međutim, kako je starenje zračenjem destruktivnije od hidrolitičkog starenja može se pretpostaviti da daljnjom oksidacijom karbonilne skupine prelaze u karboksilne. Obzirom da su karboksilne skupine polarnije od karbonilnih i alkoholnih skupina, nakon trećeg dana starenja UV zračenjem degradacija napreduje i dolazi do povećanja hidrofilnosti, a papir postaje uslijed starenja podložniji upijanju i prodiranju vode.

Kod ishodnih papira premazanih MC, RS i K adhezivima kontaktni kutovi s vodom također se povećavaju s vremenom UV starenja do trećeg dana, nakon čega se daljnjim porastom vremena zračenja počinju smanjivati kao i kod ishodnih japanskih papira. I kod ovih uzoraka u početku UV zračenja dolazi do oksidacija alkoholnih skupina papira i adheziva u karbonilne skupine, koje daljnjom oksidacijom prelaze u karboksilne skupine uz otvaranje glukopiranoznog prstena. Rezultat svih ovih promjena porast je udjela karboksilnih skupina te nastanak mravlje kiseline i formaldehida.^{135,136} FTIR analizom utvrđeno je da UV starenjem do trećeg dana kod ishodnih papira premazanih MC, RS i K dolazi do oksidacije alkoholnih skupina u aldehidne i keto skupine, a nakon trećeg dana dolazi do oksidacijskih promjena koje uzrokuju otvaranje prstena.

Jedino se kod papira laminiranih filmoplastom R kontaktni kutovi s vodom povećavaju s porastom vremena UV zračenja, jer dominira proces oksidacije alkoholnih skupina u aldehidne i keto skupine. Laminacijom filmoplast prekriva cijelu površinu papira, tako da prilikom mjerenja kontaktnih kutova najveći doprinos površinskim promjenama koje se događaju doprinose promjene u samom adhezivu u odnosu na papir. FTIR analiza pokazala je minimalne promjene na uzorcima papira laminiranih filmoplastom R tijekom UV starenja, što navodi na zaključak kako filmoplast R minimalno degradira tijekom UV starenja.

Tablica 12. Vrijednosti kontaktnog kuta papira JP1 i papira JP1 premazanih MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

$t /$ dani	Kontaktни kut $\theta / ^\circ$														
	JP1			JP1+ MC			JP1 + RS			JP1 + K			JP1 + F		
	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM
UV															
0	68,0	35,1	45,8	73,4	53,2	62,1	72,9	47,2	54,5	69,3	51,2	58,5	73,1	55,6	82,2
1	72,5	47,6	45,4	75,8	55,9	59,7	75,7	55,9	56,4	70,6	58,3	55,7	74,5	60,1	82,8
2	73,9	53,6	47,4	76,9	65,4	59,9	76,7	57,8	55,9	71,9	60,3	55,4	76,1	65,6	82,1
3	71,8	51,6	48,8	74,5	58,3	58,0	73,6	54,4	54,7	69,2	56,3	54,4	76,9	75,6	83,9
7	70,7	45,6	51,7	70,6	52,8	58,3	71,9	52,9	57,7	66,3	56,3	57,4	75,5	77,4	84,9
14	70,3	35,6	48,7	72,6	42,8	55,0	70,2	50,9	56,5	66,9	55,1	53,8	79,9	77,9	85,9

Tablica 13. Vrijednosti kontaktnog kuta papira JP2 i papira JP2 premazanih MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

$t /$ dani	Kontaktни kut $\theta / ^\circ$														
	JP2			JP2+ MC			JP2 + RS			JP2 + K			JP2 + F		
	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM
UV															
0	68,0	30,5	33,8	83,8	65,8	53,3	76,1	38,4	64,3	70,3	45,8	56,7	68,2	72,2	79,5
1	76,3	48,5	40,4	77,6	67,4	54,4	78,9	64,3	62,0	76,4	60,3	62,3	70,3	74,4	79,2
2	74,5	63,6	35,6	80,2	67,8	56,1	80,9	64,7	56,5	77,1	68,2	54,1	72,1	76,3	79,9
3	72,5	55,2	43,4	78,1	66,8	55,3	80,0	63,7	53,2	72,1	54,8	65,0	74,5	76,9	85,0
7	70,5	20,0	41,4	76,2	65,5	55,5	77,7	52,3	55,9	65,8	57,8	76,7	70,3	79,9	85,9
14	67,8	24,1	31,3	74,1	64,5	55,2	78,6	47,6	50,4	59,0	62,8	56,6	81,9	78,7	90,9

Tablica 14. Vrijednosti kontaktnog kuta papira JP3 i papira JP3 premazanih MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

$t /$ dani	Kontaktни kut $\theta / ^\circ$														
	JP3			JP3+ MC			JP3 + RS			JP3 + K			JP3 + F		
	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM	voda	FA	DM
UV															
0	66,6	34,7	43,2	78,1	45,9	56,8	69,3	52,8	53,9	68,9	44,3	48,6	69,3	51,1	78,9
1	70,9	33,7	44,4	79,9	48,7	55,8	71,9	54,9	56,8	72,7	45,8	51,2	69,9	45,0	83,9
2	74,5	36,3	46,2	81,5	50,6	65,9	73,8	58,4	56,4	74,5	50,4	51,9	65,5	59,9	73,8
3	77,9	38,9	46,6	85,0	56,1	60,9	79,4	62,5	57,6	78,8	54,4	53,2	67,0	68,8	71,7
7	73,9	35,3	45,3	78,3	55,5	58,9	75,8	54,9	56,8	73,1	45,8	53,9	68,0	71,0	80,5
14	65,6	36,3	43,6	71,9	56,1	52,6	74,1	48,9	52,6	67,3	41,8	51,9	75,4	71,9	83,5

U tablicama 15-20 prikazane su vrijednosti slobodne površinske energije izračunate prema OW i Wu modelu ishodnih papira i papira premazanih adhezivima prije i nakon različitih vremena UV starenja.

Tablica 15. Vrijednosti slobodne površinske energije prema OW modelu papira JP1 i papira JP1 premazanih MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

<i>t</i> / dani	Slobodna površinska energija OW (mJ m ⁻²)														
	JP1			JP1 + MC			JP1 + RS			JP1 + K			JP1+F		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
UV															
0	37,6	9,4	46,9	27,9	8,7	36,7	32,8	7,3	40,0	29,2	11,9	41,1	17,8	15,3	33,1
1	36,2	7,1	43,3	26,0	8,1	36,5	29,9	7,5	37,4	28,4	10,1	38,4	16,9	14,6	31,5
2	34,0	6,9	40,9	28,2	7,7	33,7	29,8	6,9	36,8	28,3	9,3	37,6	16,3	13,5	29,8
3	33,4	8,1	41,5	28,2	8,5	36,7	30,5	8,2	38,8	28,3	10,9	39,2	13,6	13,7	27,3
7	33,4	9,0	42,5	33,0	10,5	39,1	29,1	9,7	38,8	27,2	12,9	40,1	12,9	13,6	26,6
14	36,9	8,6	45,5	35,9	8,7	41,7	29,8	10,3	40,1	29,2	11,7	40,9	12,9	12,4	25,3

Tablica 16. Vrijednosti slobodne površinske energije prema Wu modelu papira JP1 i papira JP1 premazanih MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

<i>t</i> / dani	Slobodna površinska energija Wu (mJ m ⁻²)														
	JP1			JP1 + MC			JP1 + RS			JP1 + K			JP1+F		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
UV															
0	36,8	13,4	50,2	28,8	11,8	40,6	32,7	10,9	43,6	29,9	14,9	44,8	20,4	17,5	37,9
1	36,4	9,5	45,9	29,7	10,1	39,7	31,1	9,5	40,6	30,2	11,3	41,4	19,9	15,8	35,6
2	34,9	8,9	43,8	28,3	8,9	37,3	31,1	8,9	40,0	30,2	10,5	40,7	19,5	14,5	33,9
3	34,3	10,1	44,3	29,8	10,1	39,9	31,7	10,2	41,8	29,9	12,2	42,1	17,6	13,9	31,4
7	33,8	11,4	45,2	29,9	12,2	42,1	30,4	11,5	41,9	29,1	13,7	42,8	17,0	13,8	30,8
14	36,4	11,6	48,0	33,1	11,4	44,5	30,9	12,2	43,1	30,8	12,8	43,6	16,9	12,8	29,7

Tablica 17. Vrijednosti slobodne površinske energije prema OW modelu papira JP2 i papira JP2 premazanih MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

<i>t</i> / dani	Slobodna površinska energija OW (mJ m ⁻²)														
	JP2			JP2 + MC			JP2 + RS			JP2 + K			JP2+F		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
UV															
0	42,6	8,8	51,3	31,3	3,7	35,1	30,1	7,9	38,1	31,9	10,1	41,9	17,8	15,3	33,1
1	38,8	4,9	43,7	27,3	6,7	34,0	29,4	6,2	35,6	28,8	7,9	36,8	16,9	14,6	31,5
2	33,8	5,8	39,6	27,7	5,6	33,3	28,7	5,3	33,9	27,8	6,7	34,4	16,3	13,5	29,8
3	34,9	6,9	41,8	27,9	6,4	34,3	30,5	5,2	35,6	25,4	11,2	36,6	13,6	13,7	27,3
7	42,9	7,2	50,1	27,7	7,3	35,0	32,1	5,5	37,5	25,7	9,1	39,5	12,9	13,6	26,6
14	45,2	8,2	53,4	27,7	8,2	35,9	35,9	5,7	41,6	24,9	17,3	42,3	12,9	12,4	25,3

Tablica 18. Vrijednosti slobodne površinske energije prema Wu modelu papira JP2 i papira JP2 premazanih MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

<i>t</i> / dani	Slobodna površinska energija Wu (mJ m ⁻²)														
	JP2			JP2 + MC			JP2 + RS			JP2 + K			JP2+F		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
UV															
0	42,9	9,7	52,5	32,3	6,3	38,6	30,1	11,9	42,1	32,6	12,5	45,1	18,9	17,2	36,1
1	38,5	7,5	46,1	29,8	7,7	37,6	31,3	7,5	38,9	29,3	10,4	39,9	18,5	16,1	34,7
2	36,4	6,7	43,1	30,2	6,7	36,9	30,6	6,9	37,4	30,4	7,5	37,9	18,2	15,2	33,5
3	39,1	3,2	42,2	30,3	7,5	37,8	32,1	6,8	38,9	27,1	12,8	39,9	16,7	15,4	32,1
7	41,1	11,1	52,3	30,1	8,3	38,4	32,5	8,1	40,6	27,9	14,3	42,3	16,3	14,3	33,0
14	41,9	14,3	56,3	29,9	9,2	39,2	34,9	19,2	44,2	27,5	16,8	44,4	15,5	13,7	29,2

Tablica 19. Vrijednosti slobodne površinske energije prema OW modelu papira JP3 i papira JP3 premazanih MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

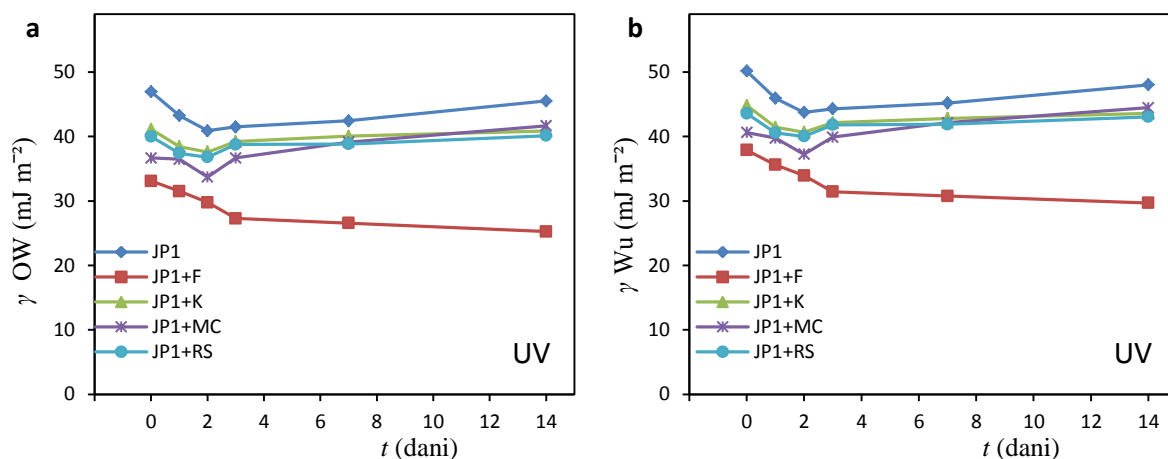
<i>t</i> / dani	Slobodna površinska energija OW (mJ m ⁻²)														
	JP3			JP3 + MC			JP3 + RS			JP3 + K			JP3+F		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
UV															
0	38,6	9,5	48,1	32,8	6,4	39,1	30,3	10,3	40,6	34,7	9,4	44,1	19,4	16,6	36,1
1	39,4	7,6	46,9	33,0	5,4	38,5	29,1	9,5	38,6	34,1	7,9	42,0	17,8	17,9	35,7
2	39,0	6,2	45,2	32,4	4,9	37,4	28,7	8,5	37,3	33,1	7,3	40,3	17,7	18,2	35,9
3	39,2	4,9	44,1	29,9	4,2	34,2	28,4	6,1	34,5	32,5	5,6	38,1	16,9	17,5	34,5
7	39,2	6,8	46,0	29,4	6,7	36,2	29,9	7,5	37,5	32,9	8,2	41,2	15,4	17,6	33,0
14	37,8	10,2	48,0	30,6	8,7	39,3	33,0	7,5	40,6	33,4	10,9	44,2	14,8	14,1	28,9

Tablica 20. Vrijednosti slobodne površinske energije prema Wu modelu papira JP3 i papira JP3 premazanih MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

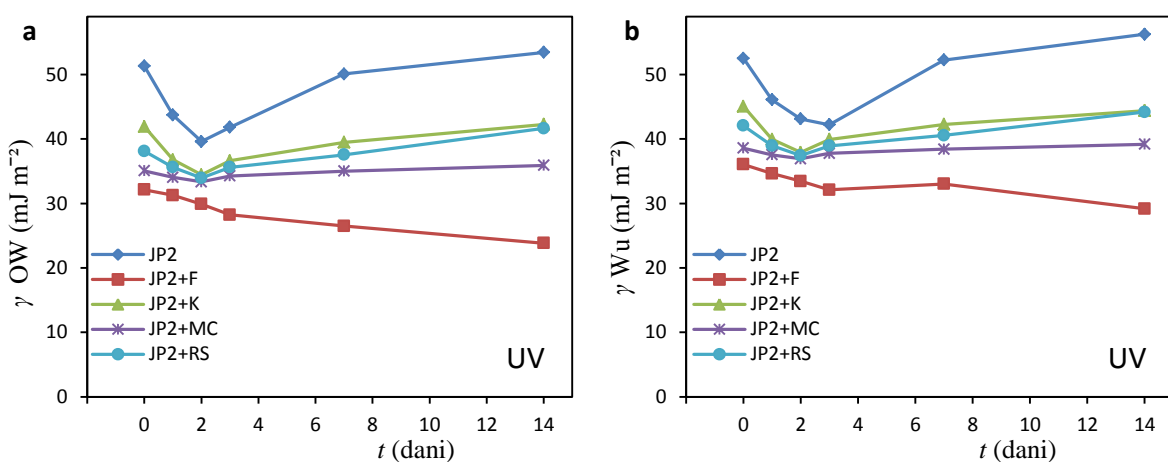
<i>t</i> / dani	Slobodna površinska energija Wu (mJ m ⁻²)														
	JP3			JP3 + MC			JP3 + RS			JP3 + K			JP3+F		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
UV															
0	38,2	12,3	50,5	32,7	9,4	42,1	31,5	11,9	43,5	34,9	11,7	46,7	21,8	18,9	40,7
1	38,5	10,8	49,4	33,0	8,4	41,4	30,4	11,2	41,6	34,3	10,5	44,8	20,5	18,9	39,4
2	38,0	9,6	47,6	32,5	7,9	40,4	30,4	10,1	40,4	33,6	9,6	43,2	21,0	17,9	38,9
3	38,0	8,3	46,4	30,5	6,9	37,4	30,2	7,8	37,9	33,2	7,9	41,1	20,6	16,9	37,5
7	38,3	10,1	48,4	30,5	8,9	39,4	31,1	9,6	40,7	33,2	10,8	44,0	17,4	18,9	36,3
14	37,6	12,8	50,4	31,9	10,3	42,3	33,5	9,9	43,4	33,7	13,1	46,8	18,3	15,6	33,9

Iz tablica 15-20 vidljivo je da se pod utjecajem UV zračenja slobodne površinske energije ishodnih papira i papira premazanih MC, RS i K adhezivima snižavaju tijekom prva tri dana starenja, a nakon toga rastu vrijednosti slobodne površinske energije s porastom vremena zračenja. Slobodne površinske energije kod uzoraka laminiranih filmoplastom R snižavaju se i nakon trećeg dana starenja zračenjem. Dobivene vrijednosti slobodne površinske energije u skladu su s izmjerenim vrijednostima kontaktnih kutova za vodu.

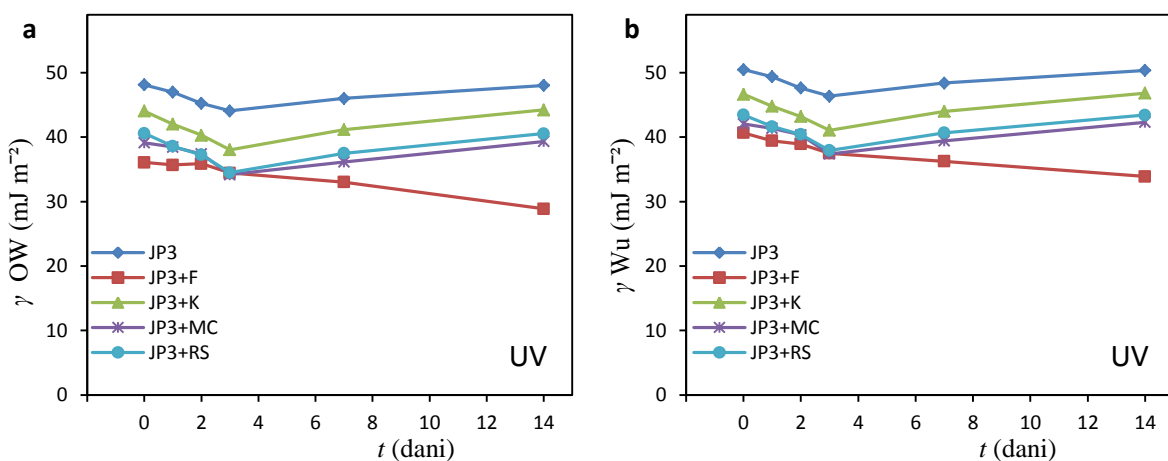
Na slikama 70-72 dani su grafički prikazi slobodne površinske energije OW i Wu ishodnih japanskih papira i papira premazanih adhezivima prije i nakon različitih vremena starenja UV zračenjem. Slobodna površinska energija ishodnih papira i papira premazanih MC, RS i K adhezivima snižava se do trećeg dana starenja zračenjem, a nakon toga s porastom vremena zračenja povećavaju se vrijednosti slobodne površinske energije. To je posljedica nastajanja karboksilnih skupina koje su polarnijeg karaktera u odnosu na karbonilne skupine. Za uzorke papira laminiranih filmoplastom R slobodne površinske energije smanjuju se s porastom vremena zračenja kao posljedica nastajanja skupina manje polarosti u odnosu na OH skupine. Kao što je već spomenuto, površinske promjene koje su zabilježene kod ovih uzoraka ovisne su najviše o promjenama koje se zbivaju sa slojem α celuloze koja predstavlja osnovni sloj na koji je nanesen polimerni sloj filmoplasta R.



Slika 70. Vrijednosti slobodne površinske energije prema OW (a) i Wu (b) modelu papira JP1 i papira JP1 premazanih MC, RS, K i F adhezivima nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

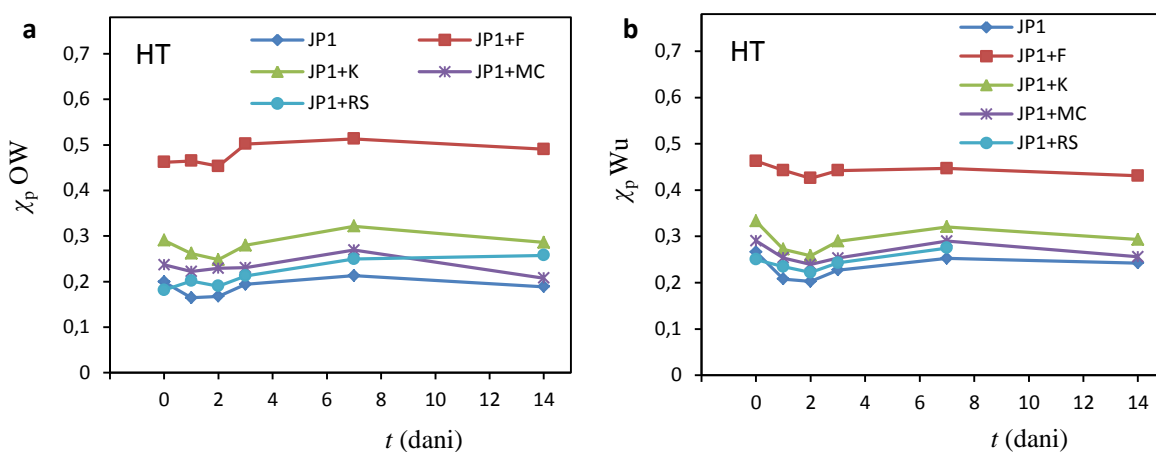


Slika 71. Vrijednosti slobodne površinske energije prema OW (a) i Wu (b) modelu papira JP2 i papira JP2 premazanih MC, RS, K i F adhezivima nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

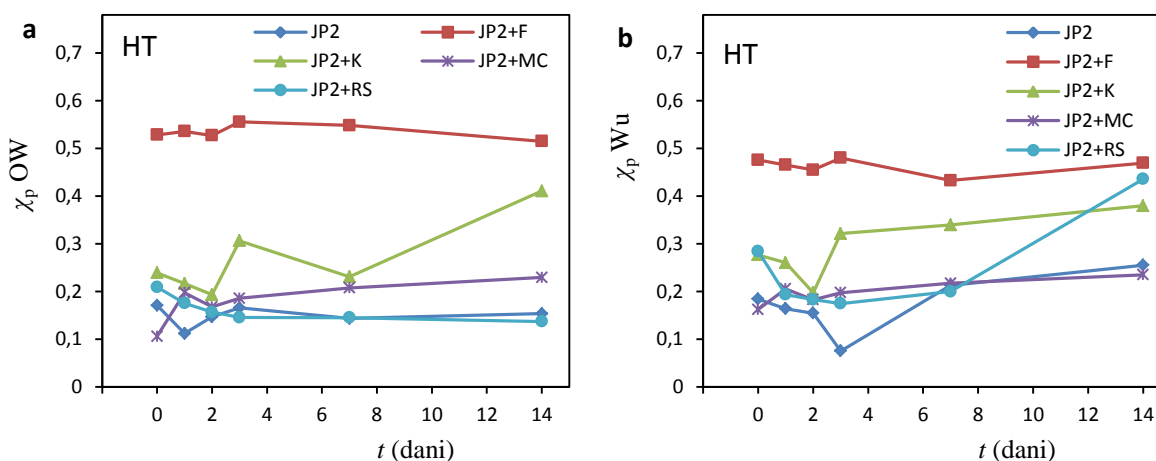


Slika 72. Vrijednosti slobodne površinske energije prema OW (a) i Wu (b) modelu papira JP3 i papira JP3 premazanih MC, RS, K i F adhezivima nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

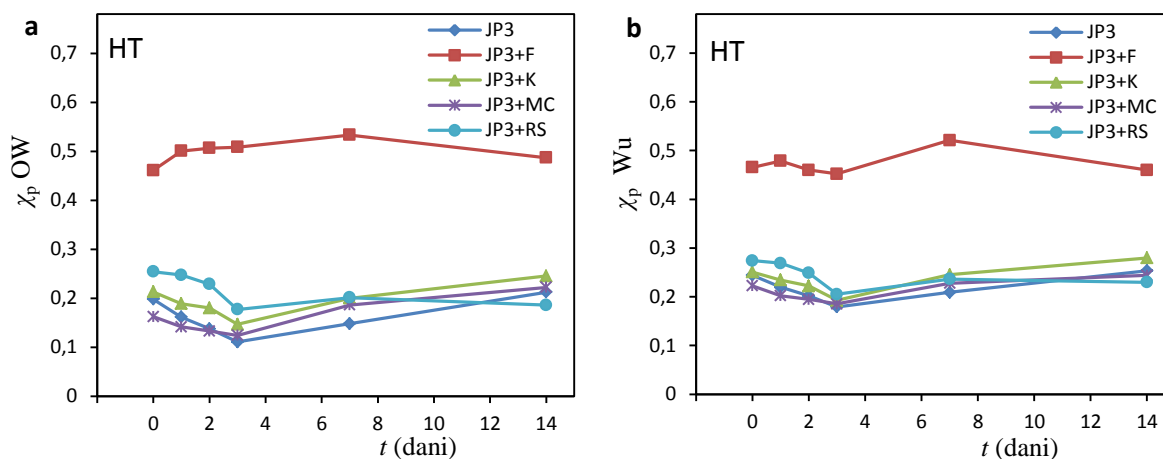
Na slikama 73-75 dani su grafički prikazi polarnosti izračunate prema OW i Wu modelu za tri ishodna japanska papira i papire premazane sa ispitivanim adhezivima prije i nakon različitih vremena starenja zračenjem. Na slikama 73-75 vidljivo je kako se vrijednosti polarne komponente za ishodne papire i papire premazane adhezivima K, RS i MC snižavaju do trećeg dana starenja zračenjem, a nakon toga daljnjim starenjem vrijednosti polarnosti počinju rasti. Vrijednosti polarne komponente za uzorke laminirane filmoplastom R padaju tijekom starenja zračenjem, ali se polarnost ne mijenja značajno s vremenom zračenja. Ovakvo ponašanje papira laminiranih filmoplastom R posljedica je strukture adheziva koji je po sastavu kopolimer estera akrilne kiseline. Akrilati su općenito otporni na djelovanje UV zračenja tako da se degradacija filmoplasta R razlikuje se u odnosu na proces degradacije MC, K i RS.



Slika 73. Vrijednosti polarnosti prema OW (a) i Wu (b) modelu papira JP1 i papira JP1 premazanih MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena starenja UV zračenjem



Slika 74. Vrijednosti polarnosti prema OW (a) i Wu (b) modelu papira JP2 i papira JP2 premazanih MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena starenja UV zračenjem



Slika 75. Vrijednosti polarnosti prema OW (a) i Wu (b) modelu papira JP3 i papira JP3 premazani MC, RS, K i F adhezivima, nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

Usporedbom vrijednosti kontaktnih kutova s vodom svih uzoraka papira tijekom hidrolitičkog starenja (tablice 3.-5.) s vrijednostima kontaktnih kutova dobivenih starenjem UV zračenjem (tablice 12.-14.) vidljivo je kako kod hidrolitičkog starenja vrijednosti kontaktnih kutova rastu s porastom vremena starenja i to do vrijednosti $80,6^\circ$ za papir JP1 (7 dana HT), pa sve do $83,5^\circ$ (7 dana HT) za uzorak JP2. Međutim kod starenja zračenjem vrijednosti kontaktnih kutova s porastom vremena zračenja ne dosežu ni približno tako visoke vrijednosti. Najviše vrijednosti su zabilježene drugog dana starenja $74,5^\circ$ za uzorak JP2 i trećeg dana starenja $77,9^\circ$ za uzorak JP3. Daljnjim porastom vremena zračenja vrijednosti kontaktnih kutova počinju se smanjivati. Iz ovih rezultata za pretpostaviti je kako se hidrolitičko starenje odvija različitim mehanizmom u odnosu na starenje zračenjem. Vjerojatno kod hidrolitičkog starenja prevladava proces oksidacije alkoholnih skupina u karbonilne skupine što ima za rezultat porast hidrofnosti papira. Kod starenja UV zračenjem na samom početku dominira proces oksidacije alkoholnih skupina u karbonilne skupine. Međutim daljnjim zračenjem vrlo brzo karbonilne skupine dalje oksidiraju u karboksilne skupine uz otvaranje prstena tako da dolazi do sniženja hidrofnosti. Rezultati ovih analiza su pokazali su kao i FTIR analiza kako starenje zračenjem izaziva značajne promjene u ispitivanim uzorcima u usporedbi s hidrolitičkim starenjem.

4.4. MEHANIČKA SVOJSTVA PAPIRA

Mehanička svojstva papira usko su povezana s njegovim sastavom i morfologijom.^{137,138} Čvrstoća papira ovisi o čvrstoći orijentiranih linearnih lanaca i o jakosti vodikovih veza između lanaca.¹³⁹ Prekidna čvrstoća osnovna je značajka kod procjene mehaničkih svojstava.¹⁴⁰ Njena vrijednost ovisi o broju neprekinutih molekulnih lanaca i o stupnju povezanosti između lanaca. Sniženje vrijednosti prekidne čvrstoće nedvojbeno ukazuje na kidanje lanca, odnosno promjena prekidne čvrstoće ovisna je o promjeni stupnja polimerizacije. U skladu sa svim do sad provedenim mjerenjima i prikazanim rezultatima za očekivati je i promjenu mehaničkih svojstava papira za vrijeme hidrolitičkog i UV starenja.^{141,142}

Analizom rezultata mehaničkih ispitivanja dobivene su značajke rasteznih modula (E), prekidne čvrstoće (σ_B) i prekidnog istežanja (ϵ_R) za sva tri ishodna japanska papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih MC, RS, K i F adhezivima prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog i UV starenja.

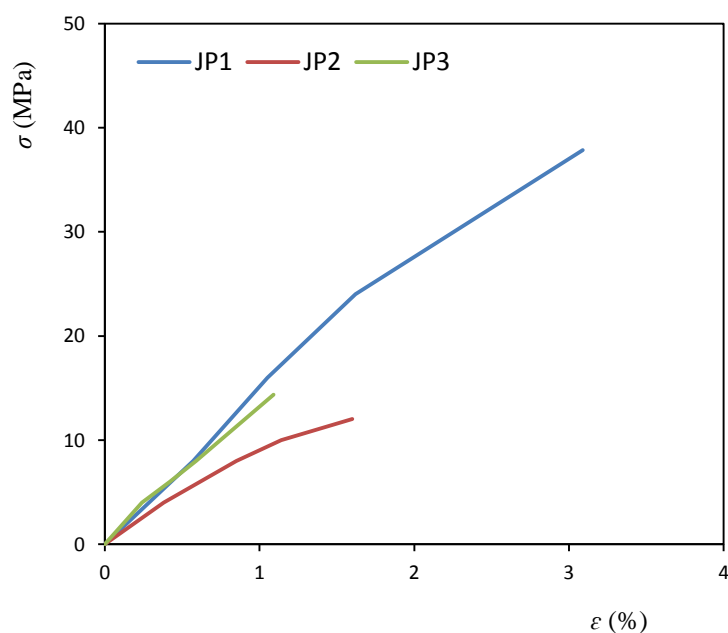
Cilj ovih ispitivanja bio je pokazati kako i na koji način sloj adheziva utječe na mehanička svojstva papira samim nanošenjem i za vrijeme različitih vrsta ubrzanog starenja.

4.4.1. Utjecaj hidrolitičkog tretmana na rastezna svojstva papira

Kako bi se utvrdile razlike između ishodnih japanskih papira JP1, JP2 i JP3 analizirane su dobivene krivulje naprežanje-istežanje.

Ispitivani uzorci papira u ovom radu JP1, JP2 i JP3 razlikuju se po svom sastavu i strukturi. Uzorak JP1 po svom sastavu je čisto kozo vlakno za koje je karakteristična velika duljina i čvrstoća. Uzorak JP2 u svom sastavu ima samo 50 % kozo vlakna, a ostatak je mješavina kraćih vlakana niže čvrstoće,¹⁴³ dok uzorak JP3 u svom sastavu ne sadrži uopće kozo vlakno već se sastoji od 10 % mitsumata vlakna koje je nešto kraće od kozo vlakna i kao kod JP2 ostalih 90 % njegovog sastava je mješavina raznih kraćih vlakana.

Na slici 76 prikazane su krivulje naprežanje-istežanje ishodnih papira JP1, JP2 i JP3. Vidljivo je kako su najviše vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istežanja dobivene za papir JP1. Čvrstoća ispitivanih japanskih papira slijedi niz JP1 > JP3 > JP2.



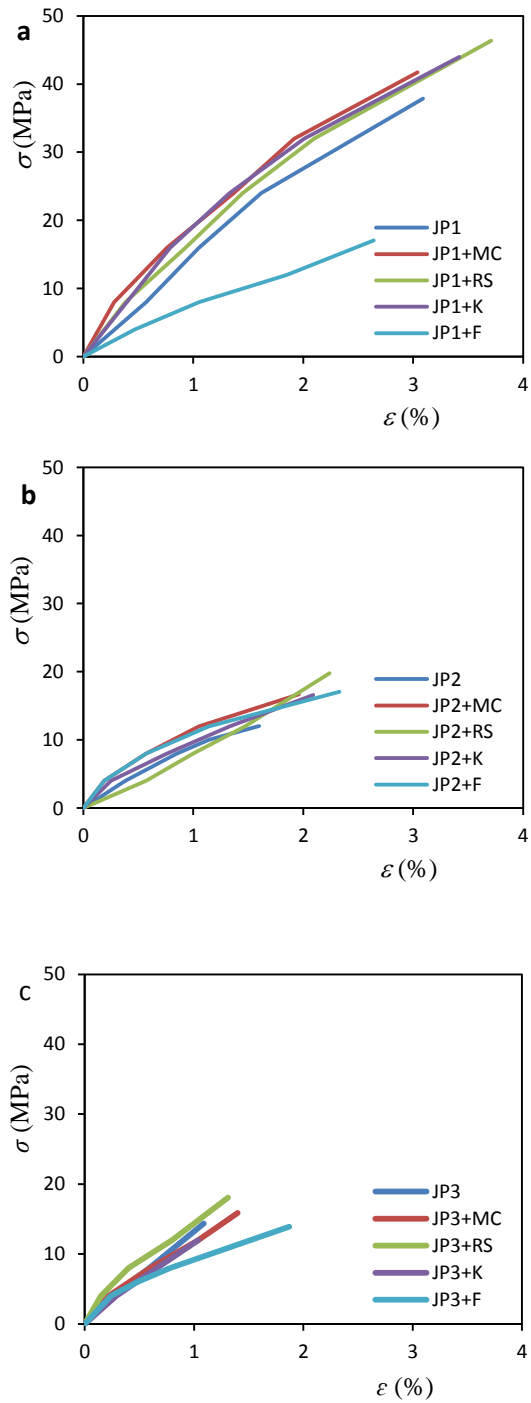
Slika 76. Krivulje naprezanje-istezanje japanskih papira JP1, JP2 i JP3

Kako bi se utvrdile promjene koje nastaju impregnacijom ispitivanih adheziva MC, RS, K i F na ishodne japanske papire JP1, JP2 i JP3 analizirane dobivene krivulja naprezanje-istezanje.

Na slici 77 a) – c) prikazane su krivulje naprezanje-istezanje ishodnih japanskih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih različitim adhezivima. Usporedbom ishodnih japanskih papira s uzorcima papira premazanih adhezivima vidljivo je kako premazivanjem adheziva dolazi do porasta prekidne čvrstoće i prekidnog istežanja. Za ispitivane papire premazane adhezivima čvrstoća se snižava u nizu:

- a) JP1+RS > JP1+K > JP1+MC > JP1 > JP1+F,
- b) JP2+RS > JP2+K > JP2+MC > JP2+F > JP2,
- c) JP3+RS > JP3+K > JP3+MC > JP3+F > JP3.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da do najvećeg porasta prekidne čvrstoće dolazi kod papira JP1 JP2 i JP3 premazanih rižinim škrobom (RS). Najmanji doprinos povećanju prekidne čvrstoće utvrđen je za papire JP1, JP2 i JP3 laminirane filmoplastom R.



Slika 77. Krivulje naprezanje-istezanje ishodnih papira i papira premazanih različitim adhezivima prije starenja a) JP1, b) JP2 i c) JP3

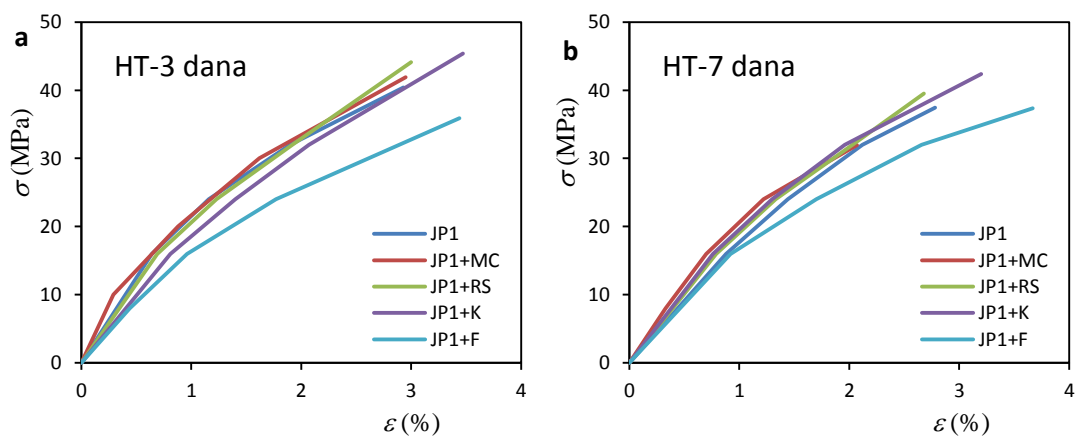
Kako bi se utvrdile promjene koje nastaju u ishodnim papirima i papirima premazanim ispitivanim adhezivima nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja analizirane su značajke mehaničkih svojstava iz krivulja naprezanje-istezanje.

Na slikama 78-80 prikazane su krivulje naprezanje-istezanje ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih adhezivima MC, RS, K i F nakon 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja. Vidljivo je da se pod utjecajem hidrolitičkog starenja kod ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 snižavaju vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja s porastom vremena starenja. Dobiveni rezultat posljedica je oksidacijskih i degradacijskih procesa koji se odvijaju u samom papiru tijekom starenja, koji u konačnici vode do kidanja celuloznih lanaca i do smanjenja stupnja polimerizacije. Cocca i suradnici¹⁴⁴ su u svom radu umjetno starili Whatman papir različitim metodama: toplinski, UV, kemijskom oksidacijom i foto-oksidacijom. Nastale promjene pratili su ATR-FTIR, X-ray, kolorimetrijskom i TGA analizom, mjerenjem DP-a, prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i modula elastičnosti. Rezultati su pokazali kako tijekom bilo koje vrste starenja dolazi do oksidacijskih i degradacijskih promjena u samom papiru. Dolazi do porasta rastezanih modula i do sniženja prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i stupnja polimerizacije.

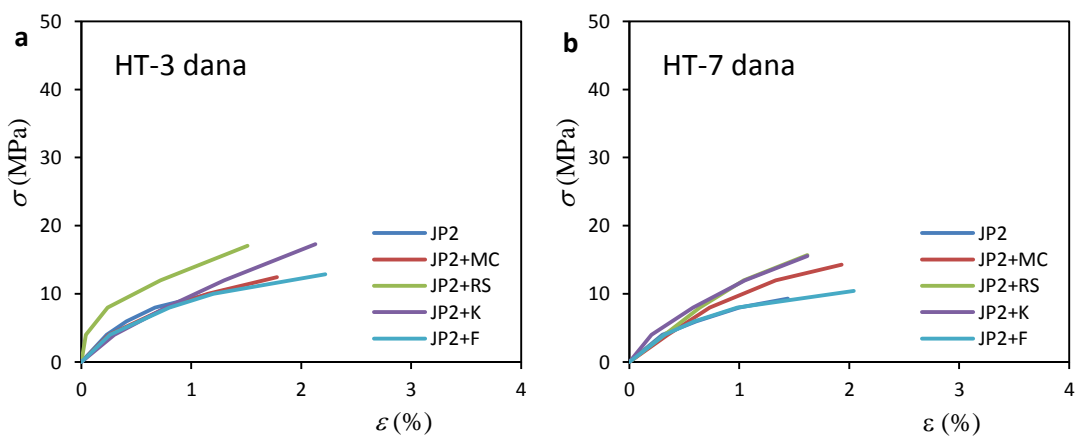
Kod papira JP1, JP2 i JP3 premazanih adhezivima također dolazi do sniženja prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja s porastom vremena starenja, kao posljedica oksidacijskih i degradacijskih procesa kako samog papira tako i nanesenog adheziva.

Hofenk-de Graaf¹⁴⁵ je u svojim ispitivanjima na površinu papira nanosio 2 %-tne otopine hidroksipropil celuloze, karboksimetil celuloze i metil celuloze. Utvrdio je da se prekidna čvrstoća i otpornost na presavijanje povećavaju nanošenjem adheziva. Uzorke je stario 3 dana na 105 °C. Stareni uzorci premazani adhezivima vrlo malo su promijenili mehanička svojstva za vrijeme starenja.

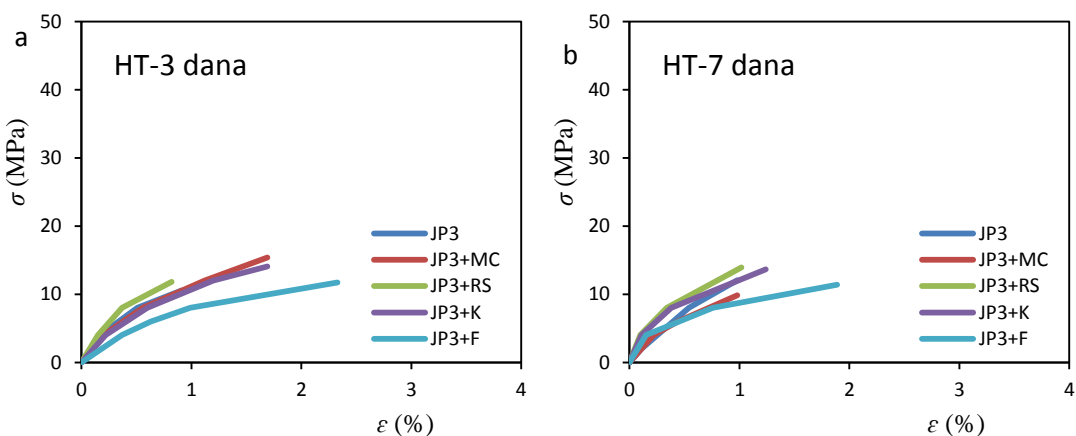
Metil celuloza (MC), klucel (K) i rižin škrob (RS) pripremljeni su kao otopine i naneseni premazivanjem na japanske papire JP1, JP2 i JP3. Osim što stvaraju površinski sloj na površini papira kako je pokazano i u FTIR-ATR analizi, adhezivi djelomično prodiru i u njegovu strukturu ovisno o poroznosti papira. Hummert i suradnici¹⁴⁶ su premazivali površinu papira želatinom i otopinom metil-celuloze. Površinske promjene pratili su uz pomoć fluorescentnog mikroskopa. Rezultati su pokazali da adhezivi u obliku premaza naneseni na površinu papira stvaraju površinski film, mijenjajući mu na taj način površinska svojstva, ali prodiru i u strukturu papira djelujući na neki način kao vezivo. Što je papir porozniji adheziv više prodire u njegovu strukturu.



Slika 78. Krivulje naprezanje-istezanje papira JP1, JP1+MC, JP1+RS, JP1+K i JP1+F nakon hidrolitičkog starenja a) 3 dana i b) 7 dana



Slika 79. Krivulje naprezanje-istezanje papira JP2, JP2+MC, JP2+RS, JP2+K i JP2+F nakon: a) 3 dana i b) 7 dana hidrolitičkog starenja



Slika 80. Krivulje naprezanje-istezanje papira: JP3, JP3+MC, JP3+RS, JP3+K i JP3+F nakon: a) 3 dana i b) 7 dana hidrolitičkog starenja

Kako bi se utvrdile razlike ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 analizirane su značajke mehaničkih svojstava: rastezni modul (E), prekidna čvrstoća (σ_B) i prekidno istežanje (ϵ_R).

U tablicama 21-23 prikazane su dobivene vrijednosti rastezних modula (E), prekidne čvrstoće (σ_B) i prekidnog istežanja (ϵ_R) ishodnih japanskih papira i papira premazanih različitim adhezivima prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja. Iz tablica je vidljivo kako se prekidna čvrstoća (σ_B) i prekidno istežanje (ϵ_R) razlikuju za sva tri japanska papira. Prekidna čvrstoća papira JP1 je oko tri puta veća u odnosu na papir JP2 i JP3 ($\sigma_B(\text{JP1})/\sigma_B(\text{JP2})=3,1$; $\sigma_B(\text{JP1})/\sigma_B(\text{JP3})=2,6$), dok je prekidno istežanje papira JP1 oko dva puta veće u odnosu na papire JP2 i JP3.

Duljina i čvrstoća vlakna utječe na prekidnu čvrstoću i prekidno istežanje papira.¹⁴⁷ Papir koji sadrži ravna i duga vlakna ima veće vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istežanja (JP1kozo vlakno), dok papiri proizvedeni od uvijenih i plosnatih vlakna (JP2) imaju niže vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istežanja i niže module elastičnosti.

Različita mehanička svojstva posljedica su različitog sastava japanskih papira. Kao što je već rečeno papir JP1 je 100 % kozo vlakno (slika 26.) za koje je karakteristična velika čvrstoća i duljina, pa su i očekivane najviše vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istežanja. JP3 ima također ravna vlakna, ali puno kraća u odnosu na kozo vlakno (slika 28.), iz tog razloga ima nižu prekidnu čvrstoću i prekidno istežanje. Najniže vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istežanja dobivene su za uzorak JP2 (slika 27.) koji u svom sastavu pored ravnih i dugih vlakana ima dosta plosnatih i uvijenih vlakana.

Moduli elastičnosti daju uvid u elastičnost odnosno krutost ispitivanog uzorka. Ovisno o vrsti vlakna, odnosno njegovoj strukturi i usko su povezani s međumolekulnim vodikovim vezama.^{148, 149} Izmjerene vrijednosti rastezних modula za JP1 i JP3 podjednake su i značajno više u odnosu na vrijednost rasteznog modula za JP2. Niže vrijednosti rastezних modula kod papir JP2 mogu se objasniti, kao što je već spomenuto njegovim sastavom od uvijenih i plosnatih vlakana.

Na slikama 81-83 dana je ovisnost rastezних modula (E), prekidne čvrstoće (σ_B) i prekidnog istežanja (ϵ_R) ishodnih japanskih papira i papira premazanih adhezivima prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja.

Tablica 21. Vrijednosti prekidne čvrstoće (σ_B), rasteznog modula (E) i prekidnog istežanja (ϵ_R) papira JP1, JP1+MC, JP1+RS, JP1+K i JP1+F nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

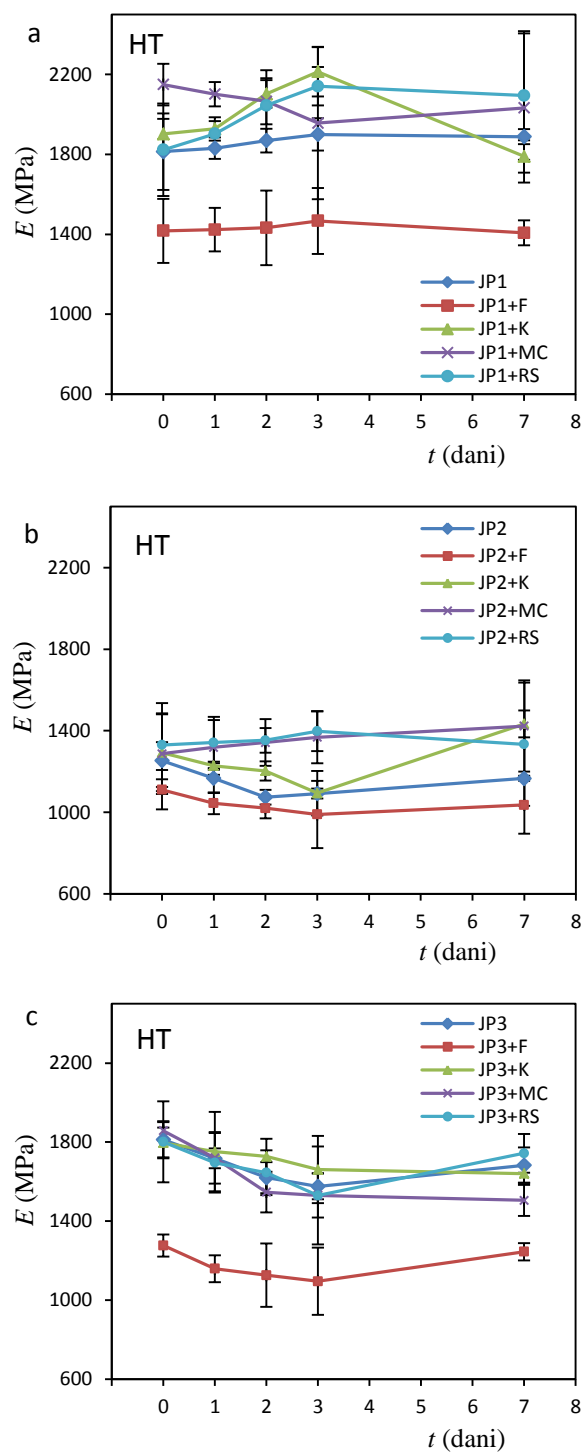
t (dan)	JP1			JP1+MC			JP1+RS			JP1+K			JP1+F		
	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (Mpa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (Mpa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)
HT															
0	1814,1±191,3	37,69±0,17	2,88±0,04	2149,4±104,4	43,57±0,86	3,10±0,19	1822,6±231,5	46,54±0,45	3,78±0,06	1901,6±76,2	46,98±0,05	3,58±0,09	1417,3±159,9	41,49±0,79	3,09±0,33
1	1830,5±53,7	36,57±2,25	2,86±0,06	2101,2±61,6	43,28±0,19	3,08±0,09	1902,8±64,1	44,11±0,43	3,33±0,01	1927,8±58,3	45,44±3,26	3,47±0,21	1423,3±109,0	39,16±0,46	3,26±0,04
2	1869,3±59,1	36,44±1,79	2,84±0,09	2065,5±115,7	43,25±1,24	3,06±0,07	2044,3±176,6	43,88±2,28	3,11±0,02	2102,5±69,3	44,38±3,36	3,41±0,04	1432,2±186,8	38,13±1,25	3,33±0,13
3	1899,7±80,6	36,34±0,27	2,84±0,09	1956,5±380,9	43,16±0,24	3,04±0,07	2140,9±96,6	43,75±0,20	3,69±0,02	2213,6±123,7	44,31±0,13	3,38±0,09	1466,6±164,8	37,75±0,39	3,44±0,24
7	1888,7±37,2	37,45±0,38	2,83±0,04	2032,4±373,7	42,31±0,21	3,11±0,18	2094,6±321,8	42,45±0,65	3,12±0,12	1790,0±81,0	43,73±0,37	3,16±0,04	1407,0±62,86	33,19±0,07	3,61±0,09

Tablica 22. Vrijednosti prekidne čvrstoće (σ_B), rasteznog modula (E) i prekidnog istežanja (ϵ_R) papira JP2, JP2+MC, JP2+RS, JP2+K i JP2+F nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

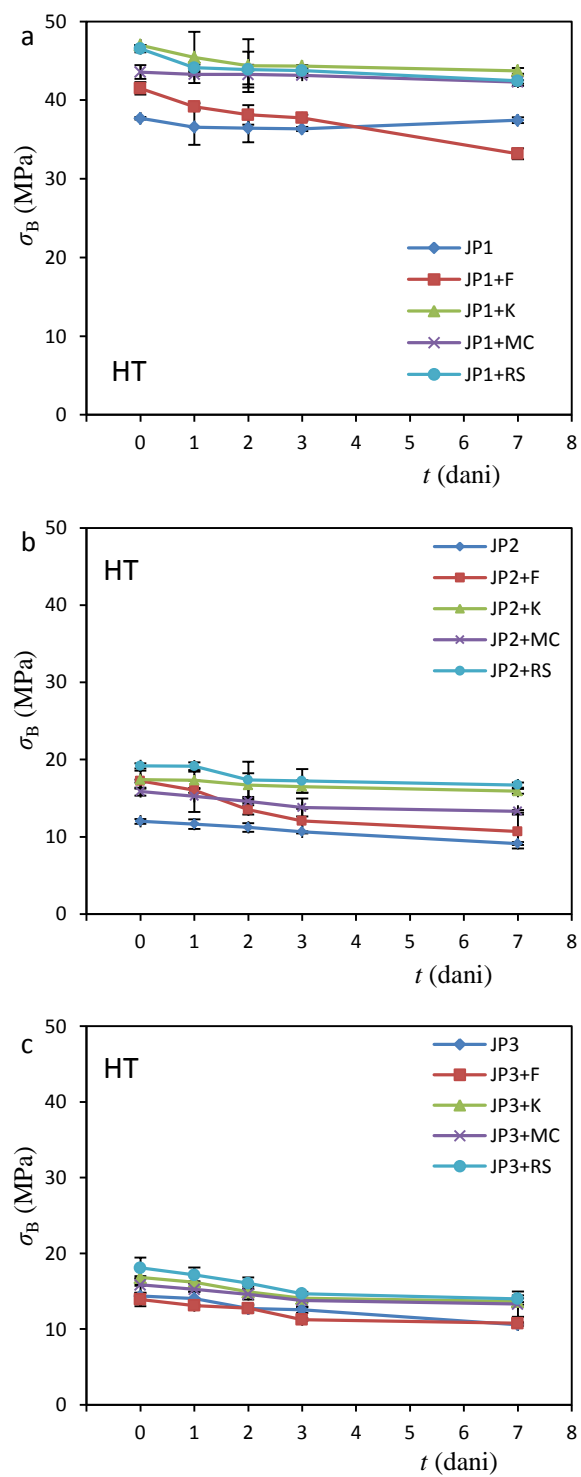
t (dan)	JP2			JP2+MC			JP2+RS			JP2+K			JP2+F		
	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (Mpa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (Mpa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)
HT															
0	1253,3±90,8	12,01±0,31	1,54±0,05	1287,5±197,4	16,56±0,50	1,99±0,06	1330,1±205,2	19,18±0,32	2,03±0,11	1292,7±188,8	17,40±1,15	2,13±0,02	1110,8±96,2	17,23±0,19	2,33±0,09
1	1267,2±73,34	10,65±0,62	1,69±0,15	1458,4±133,8	15,36±2,03	2,31±0,27	1442,6±126,2	19,14±0,50	2,49±0,04	1328,6± 19,6	17,31±1,12	2,13±0,09	1044,8±53,5	17,03±0,31	2,18±0,03
2	1274,1±35,85	10,22±0,56	1,60±0,02	1472,1±114,8	15,87±0,21	1,96±0,01	1453,5±60,5	17,35±2,39	1,75±0,25	1202,9± 47,3	16,69±1,53	2,22±0,08	990,3± 49,3	13,49±0,59	2,62±0,22
3	1091,5±24,3	10,65±0,02	1,42±0,09	1368,1±127,4	15,44±1,16	1,81±0,12	1398,2±98,2	17,23±1,54	1,72±0,10	1093,9±109,1	16,51±0,81	2,15±0,02	989,5±165,3	12,04±1,60	2,18±0,14
7	1166,3±12,9	9,13±0,18	1,34±0,10	1423,1±223,4	12,61±0,17	1,70±0,08	1333,7±301,8	16,71±0,34	1,58±0,06	1434,0± 65,9	15,89±0,32	1,63±0,01	1035,9±140,5	10,68±2,19	2,00±0,22

Tablica 23. Vrijednosti prekidne čvrstoće (σ_B), rasteznog modula (E) i prekidnog istežanja (ϵ_R) papira JP3, JP3+MC, JP3+RS, JP3+K i JP3+F nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

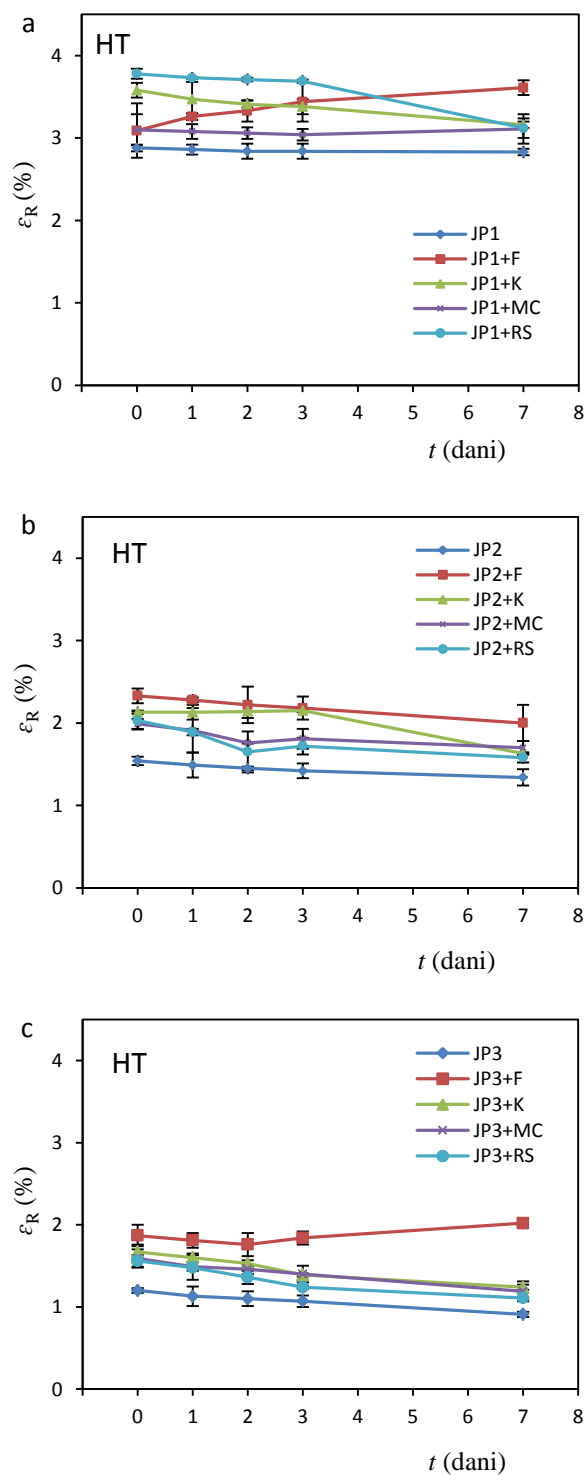
t (dan)	JP3			JP3+MC			JP3+RS			JP3+K			JP3+F		
	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (Mpa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (Mpa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)
HT															
0	1812,0±88,9	14,37±0,42	1,09±0,03	1857,5±48,9	15,85±0,12	1,42±0,11	1831,2±204,5	18,09±1,34	1,31±0,07	1796,0±77,8	16,81±0,17	1,42±0,09	1140,7±55,8	13,92±0,88	1,87±0,13
1	1420,2±50,8	14,04±0,94	1,09±0,12	1789,8±130,5	15,24±0,34	1,69±0,05	1695,2±150,3	17,14±0,99	1,21±0,15	1651,5±201,3	16,20±0,13	1,69±0,05	1276,2±67,6	13,11±0,13	2,03±0,09
2	1617,8±78,3	12,71±0,55	1,18±0,09	1546,8±102,7	14,59±0,67	1,60±0,06	1545,4±113,6	16,06±0,76	1,26±0,08	1726,9±89,6	14,91±0,67	1,53±0,04	1086,1±160,8	12,75±0,34	1,76±0,14
3	1575,7±65,7	12,56±0,43	1,07±0,07	1530,0±112,4	13,78±0,89	1,40±0,10	1529,2±247,9	14,68±0,23	1,24±0,02	1561,1±170,5	14,07±0,56	1,69±0,02	1095,3±170,6	11,25±0,19	1,84±0,08
7	1616,7±89,9	10,57±0,12	0,91±0,03	1505,1±78,9	13,31±1,67	1,31±0,12	1843,2±98,4	14,01±0,45	1,11±0,01	1640,5±45,8	13,65±0,43	1,24±0,03	1245,3±43,7	10,76±0,15	2,02±0,06



Slika 81. Ovisnost rasteznih modula (E) o vremenu hidrolitičkog starenja papira



Slika 82. Ovisnost prekidne čvrstoće (σ_B) o vremenu hidrolitičkog starenja



Slika 83. Ovisnost prekidnog istezanja (ϵ_R) o vremenu hidrolitičkog starenja papira

Kako bi se utvrdile promjene koje nastaju impregnacijom ispitivanih adheziva na japanske papire analizirane su značajke mehaničkih svojstava: rasteznih modul (E), prekidne čvrstoće (σ_B) i prekidnog istezanja (ε_R).

U skladu s literaturnim podacima,^{150, 151} mjereni rezultati u ovom ispitivanju pokazuju da se impregnacijom adheziva na površinu papira znatno mijenjaju njegova mehanička svojstva, odnosno dolazi do promjene rasteznih modula E , porasta prekidne čvrstoće σ_B i prekidnog istezanja ε_R .

Najveći porast prekidne čvrstoće σ_B papira JP1 (slika 82.) zabilježen je za papir JP1 premazan s K (za oko 25 % više), zatim slijedi RS za 23 %, MC za 16 % i na kraju filmoplast R za 10 %. Najveći porast prekidnog istezanja ε_R (slika 83.) pokazuje papir JP1 premazan s RS (oko 31%). Porast prekidne čvrstoće σ_B (slika 82.) u odnosu na ishodni papir JP2 impregnacijom adheziva raste kod papira JP2+MC za 38 %, kod JP2+RS za 59 %, kod JP2+K za 45 % i kod JP2+F za 43 %. Vrijednosti prekidnog istezanja ε_R za JP2 (slika 83) također rastu nanošenjem adheziva u donosu na ishodni JP2 papir i to kod JP2+MC za 29 %, kod JP2+RS za 32 %, kod JP2+K 38 % i kod JP2+F za 51 % u odnosu na ishodni JP2 papir.

Kod papira JP3 premazanog adhezivima (tablica 23., slika 82.) najveći porast prekidne čvrstoće σ_B vidljiv je kod papira premazanog RS JP3+RS za 26 %, JP3+K za 17 % JP3+MC za 10 % a za JP3 papir laminiran filmoplastom R JP3+F vrijednost prekidne čvrstoće smanjuje se za 3 %. Prekidno istezanje ε_R papira JP3 znatno raste nanošenjem adheziva i to kod JP3+MC za 30 %, kod JP3+RS za 20 %, kod JP3+K za 30 % i JP3+F 70 %. Zanimljivo je primijetiti kako nanošenjem filmoplasta R na papir JP3 dolazi do sniženja prekidne čvrstoće σ_B za 3 % dok prekidno istezanje ε_R raste za 70 % u odnosu na ishodni papir.

Najveće promjene prekidnog istezanja i prekidne čvrstoće zabilježene su kod papira JP2 premazanog s MC, RS i K adhezivima, u odnosu na uzorke JP1 i JP3 premazane s istim adhezivima. S obzirom na strukturu papira očekivano je da tekući adheziv puno dublje prodre u strukturu papira koji je porozniji (JP2) i na taj način znatnije mijenja mehanička svojstva. Najviše vrijednosti prekidne čvrstoće izmjerene su kod papira premazanih rižinim škrobom, koji duboko prodire u strukturu papira, te djeluje na papir kao ojačavalo, što daje papiru kompaktniju strukturu i bolja mehanička svojstva.

Iz slike 81 vidljivo je da papiri JP1, JP2 i JP3 premazani MC, RS i K adhezivima imaju više vrijednosti modula u odnosu na ishodne papire bez adheziva, što ukazuje na porast krutosti papira. Adhezivi nanoseni kao tekućine prodiru kroz poroznu strukturu papira, popunjavaju šupljine između vlakana pri čemu se smanjuje elastičnost papira s. Moduli elastičnosti metil celuloze i hidroksipropil celuloze ovise o stupnju metiliranja, odnosno što je

više OH skupina zamijenjeno s metil ili hidroksipropil skupinama to adheziv ima manju elastičnost.¹⁵² Najviše vrijednosti modula elastičnosti dobivene su kod papira JP1 i JP3 premazanih metil celulozom (MC) i papira JP2 premazanog rižinim škrobom (RS). Za metil celulozu je karakteristično da ima viši modul elastičnosti u odnosu na hidriksipropil celulozu¹⁵³, a obzirom da papiri JP1 i JP3 nemaju veliku poroznost metilceluloza koja formira sloj na površini daje krutost papiru. Za rižin škrob je karakteristično svojstvo dubokog prodiranja u strukturu papira. S obzirom na to da je JP2 puno porozniji u odnosu na JP1 i JP3 papire, rižin škrob (RS) površinski nanesen prodire puno jače u strukturu, popunjavajući šupljine i na taj način daju papiru JP2 puno veću krutost u odnosu na MC i ostale adhezive.

Papiri laminirani slojem filmoplasta R koji je po svom sastavu kopolimer estera akrilne kiseline rezultira sniženjem vrijednosti modula elastičnosti za sva tri papira JP1+F, JP2+F i JP3+F jer je tanka folija filmoplasta izrazito elastična te na taj način smanjuje krutost ispitivanih uzoraka. Adheziv ne prodire u ovom slučaju u strukturu papira već ostaje u obliku tankog filma na površini. Vjerojatno dolazi do nezavisnog kidanja papira i adheziva pri čemu se na nekim mjerenjima papir kida prije.

Iz provedenih mjerenja zaključujemo kako nanošenjem tekućih adheziva na površinu papira, uslijed prodiranja adheziva u strukturu papira dolazi do povećanja krutosti, prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja ispitivanih uzoraka. Laminacijom F na površinu papira dolazi do povećanja elastičnosti i prekidne čvrstoće uzoraka. Svi ovi rezultati ukazuju na poboljšanje mehaničkih svojstava japanskih papira kada su premazani adhezivima.

Kako bi se dobio uvid u promjene koje se zbivaju sa ishodnim papirima tijekom hidrolitičkog starenja provedena je analiza: rasteznih modula (E), prekidne čvrstoće (σ_B) i prekidnog istezanja (ϵ_R) ishodnih JP1, JP2 i JP3 papira nakon hidrolitičkog starenja.

Iz tablica 21-23 vidljivo je kako kod ishodnih uzoraka JP1, JP2 i JP3 za vrijeme hidrolitičkog starenja dolazi do sniženja vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja.

Tijekom hidrolitičkog starenja od 7 dana kod ishodnog papira JP1 dolazi do neznatnog sniženja prekidne čvrstoće σ_B (0,6 %) i prekidnog istezanja ϵ_R (1,7 %). Veće promjene nakon 7 dana hidrolitičkog starenja zabilježene su kod uzorka JP2, sniženje prekidne čvrstoće za 24 % i prekidnog istezanja za 13 %, (tablica 22.), dok je za papir JP3 nakon istog perioda starenja sniženje prekidne čvrstoće za 26 % i prekidnog istezanja za 24 % (tablica 23.). Najmanje promjene zabilježene su za uzorak JP1 u odnosu na uzorke JP2 i JP3 iz čega možemo zaključiti kako je papir JP1 stabilniji pod utjecajem hidrolitičkog starenja u odnosu na papir JP2 i JP3. Posljedica toga je već spomenut sastav papira JP1 koji u svom sastavu ima 100 % kozo vlakno, dok se ostala dva papira sastoje od kombinacije kraćih i tanjih vlakana.

Sniženje prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja posljedica je oksidacijskih promjena u molekuli celuloze koje uzrokuju degradaciju i depolimerizaciju same molekule, a rezultira mehaničkim promjenama ispitivanih uzoraka. Oksidacijske promjene tijekom hidrolitičkog starenja kod ishodnih papira zabilježene u također analizom FTIR-ATR krivulja i mjerenjem kontaktnog kuta.

Tijekom hidrolitičkog starenja vrijednosti rasteznog modula papira JP1 rastu, dok se za papire JP2 i JP3 snižavaju s vremenom starenja (tablice 21.-23.). Povećanje krutosti papira JP1 za vrijeme hidrolitičkog starenja može se objasniti reorganiziranjem vodikovih veza uslijed degradacije amornog dijela celuloze i povećanja kristalne strukture papira što je utvrđeno IR spektroskopijom. Sniženje krutosti papira JP2 i JP3 tijekom hidrolitičkog starenja može se objasniti plastificirajućim učinkom vode zbog prisutne pulpe u papiru koja omogućava lakši prodor vode u strukturu vlakna i na taj način povećava papiru elastična svojstva.¹⁵⁴

Kako bi se dobio uvid u promjene koje se zbivaju s ishodnim papirima premazanih adhezivima pod utjecajem hidrolitičkog starenja analizirani su rezultati: rasteznih modula (E), prekidne čvrstoće (σ_B) i prekidnog istezanja (ϵ_R).

Iz tablica 21-23 vidljivo je da se vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja japanskih papira premazanih adhezivima smanjuju tijekom hidrolitičkog starenja.

Nakon 7 dana hidrolitičkog starenja vrijednosti prekidne čvrstoće papira JP1 premazanih adhezivima veće u odnosu na ishodni uzorak JP1 hidrolitički staren 7 dana i to 13 % za JP1+MC i JP1+RS i 17 % JP1+K. Jedino se kod papira JP1 laminiranog filmoplastom R prekidna čvrstoća nakon 7 dana hidrolitičkog starenja snižava za 11 % u odnosu na vrijednosti 7 dana hidrolitički starenog ishodnog papira JP1. Za papir JP2 premazan različitim adhezivima, (tablica 22., slika 82.b) u odnosu na ishodni papir JP2 nakon 7 dana hidrolitičkog starenja prekidna čvrstoća veća je 38 % za JP2+MC, 83 % za JP2+RS, 74 % za JP2+K i 17 % za JP2+F. Za papir JP3 premazan različitim adhezivima, (tablica 23., slika 82.c) u odnosu na ishodni papir JP3 nakon 7 dana hidrolitičkog starenja prekidna čvrstoća veća je 26 % za JP3+MC, 33 % za JP3+RS, 29 % za JP3+K i 2 % JP3+F.

Tijekom hidrolitičkog starenja (tablica 21., slika 83.a) izmjerene vrijednosti prekidnog istezanja papira JP1 premazanih adhezivima nakon 7 dana hidrolitičkog starenja više su u odnosu na ishodne papire hidrolitički starene 7 dana, i to 10 % za JP1+MC i JP1+RS, te 11 % za JP1+K i JP1+F u odnosu na JP1. Za uzorak JP2 premazan adhezivima nakon 7 dana hidrolitičkog starenja (tablica 22, slika 83.b) vrijednosti prekidnog istezanja više su u odnosu na ishodni papir 27 % za JP2+MC, 18 % za JP2+RS, 24 % za JP2+K i 49 % za JP2+F. Za

papir JP3 (tablica 23., slika 83.c) te vrijednosti su više 8 % za JP3+MC, 22 % za JP3+RS, 36 % za JP3+K i 120 % za JP3+F, u odnosu na ishodni uzorak JP3 također hidrolitički staren 7 dana.

Prekidno istezanje snižava s porastom vremena starenja za sve ishodne i za sve adhezivom premazane papire, osim za uzorke JP1 i JP2 laminirane filmoplastom R. Porast vrijednosti prekidnog istezanja može se pripisati činjenici da adheziv obzirom na strukturu papira ostaje na površini te se kidanje adheziva i papira se odvija nezavisno. Iz istog razloga vrijednost prekidne čvrstoće nakon 7 dana hidrolitičkog starenja za papir JP1+F u odnosu na ishodni JP1 nakon 7 dana starenja niža je za 11 %. Vrijednosti prekidne čvrstoće za papir JP3+F i JP3 nakon 7 dana hidrolitičkog starenja ne mijenjaju se znatno, tj. ostaju nepromijenjene.

Na slici 81, tablice 21-23 prikazane su vrijednosti rasteznih modula ishodnih japanskih papira i papira premazanih adhezivima prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja. Vidljivo je da tijekom hidrolitičkog starenja papiri JP1 (slika 81.a) i JP2 (slika 81.b), premazani različitim adhezivima postaju krući, odnosno da se povećavaju vrijednosti modula elastičnosti što ukazuje na promjene u strukturi koje su posljedica degradacije adheziva i papira i nastalih umreženih struktura.¹⁵⁵ Tijekom hidrolitičkog starenja papira JP3 premazani adhezivima snižava se modul elastičnosti za JP3+MC, JP3+K i JP3+F papire izuzev papira premazanog rižinim škrobom JP3+RS. Vjerojatno visoki udio pulpe od 90 % ima presudnu ulogu, jer omogućava lakši prodor vode u strukturu vlakna koja ima plastificirajući učinak te papir postaje fleksibilniji.

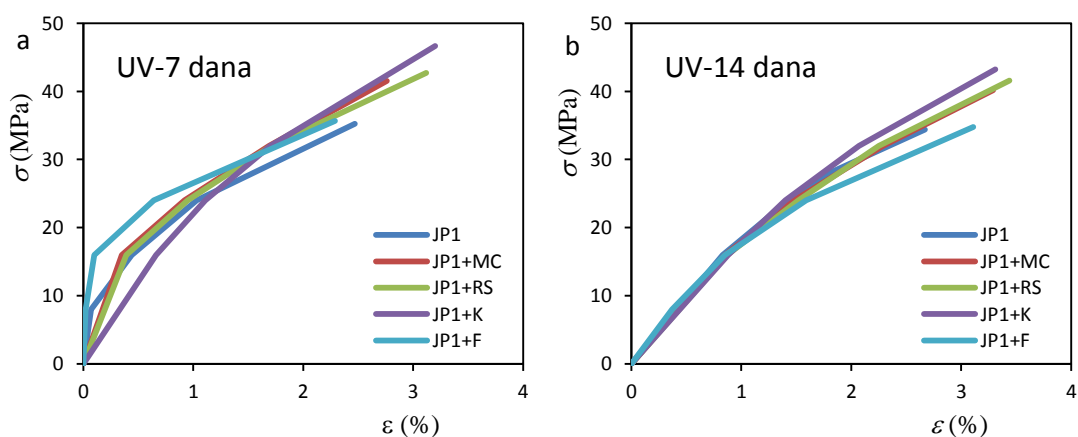
Iz provedene analize može se zaključiti kako tijekom hidrolitičkog starenja ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazane adhezivima MC, RS, K i F dolazi do pada prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja. Moduli elastičnosti za papire JP1 i JP2 premazane adhezivima rastu s porastom vremena hidrolitičkog starenja, dok za papir JP3 premazan adhezivima moduli elastičnosti padaju s porastom vremena starenja. Vrijednosti prekidne čvrstoće za japanske papire premazane adhezivima nakon 7 dana hidrolitičkog starenja više su u odnosu na prekidne čvrstoće ishodnih papira također 7 dana hidrolitički starene. Dobivena mjerenja ukazuju na zaštitna svojstva adheziva u odnosu na papir tijekom hidrolitičkog starenja.

4.4.2. Utjecaj UV tretmana na rastezna svojstva papira

S ciljem da se utvrdi učinak UV starenja na ishodne papire JP1, JP2 i JP3 analizirane su značajke mehaničkih svojstava: krivulje naprezanje-istezanje, rastezni moduli (E), prekidne čvrstoće (σ_B) i prekidno istežanje (ϵ_R).

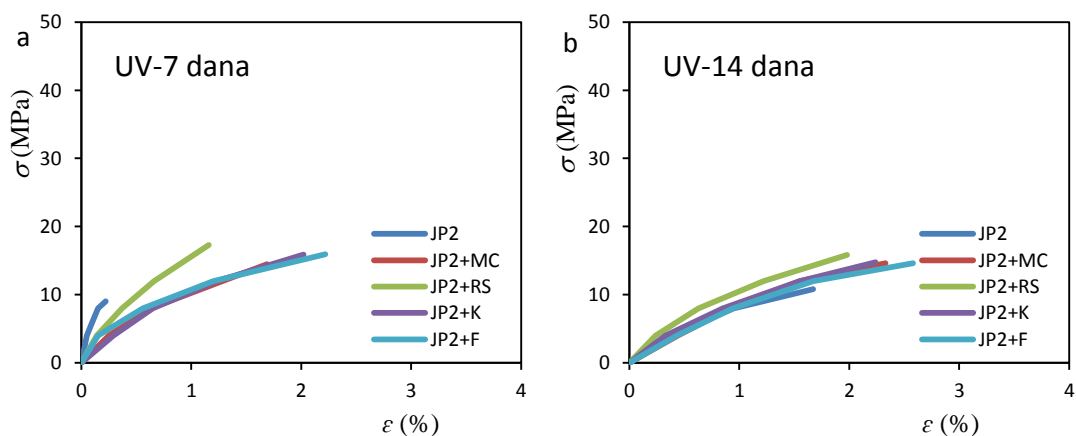
Na slikama 84-86 prikazane su krivulje naprezanje-istežanje ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih adhezivima u vremenu od 7 i 14 dana starenja UV zračenjem.

Iz prikazanih rezultata vidljivo je da se pod utjecajem UV zračenja papira JP1, JP2 i JP3 snižava vrijednost prekidne čvrstoće i prekidnog istežanja s porastom vremena starenja što je posljedica degradacije molekule celuloze tijekom starenja. Kao i kod hidrolitičkog starenja, uslijed starenja zračenjem dolazi do oksidacijskih promjena u molekuli celuloze što rezultira promjenom mehaničkih svojstava ispitivanih papira.

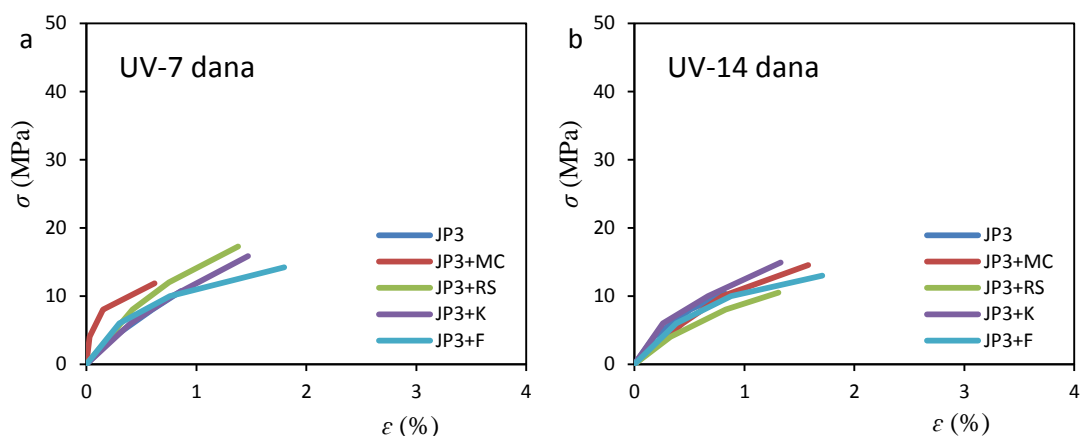


Slika 84. Krivulje naprezanje-istežanje papira JP1, JP1+MC, JP1+RS, JP1+K i JP1+F

a) nakon tri dana i b) sedam dana starenja UV zračenjem



Slika 85. Krivulje naprezanje-istezanje papira JP2, JP2+MC, JP2+RS, JP2+K i JP2+F
a) nakon tri dana i b) sedam dana starenja UV zračenjem



Slika 86. Krivulje naprezanje-istezanje papira JP3, JP3+MC, JP3+RS, JP3+K i JP3+F
a) nakon tri dana i b) sedam dana starenja UV zračenjem

U tablicama 24.-26 prikazane su mjerene vrijednosti rasteznih modula (E), prekidne čvrstoće (σ_B) i prekidnog istezanja (ϵ_R) ishodnih japanskih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih adhezivima prije i nakon različitih vremena starenja UV zračenjem.

Na slikama 87-89 prikazane su mjerene vrijednosti rasteznih modula (E), prekidne čvrstoće (σ_B) i prekidnog istezanja (ϵ_R) ishodnih japanskih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih adhezivima MC, RS, K i F prije i nakon različitih vremena starenja UV zračenjem.

Tablica 24. Vrijednosti prekidne čvrstoće (σ_B), rasteznog modula (E) i prekidnog istežanja (ϵ_R) za uzorke: JP1, JP1+MC, JP1+RS, JP1+K i JP1+F nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

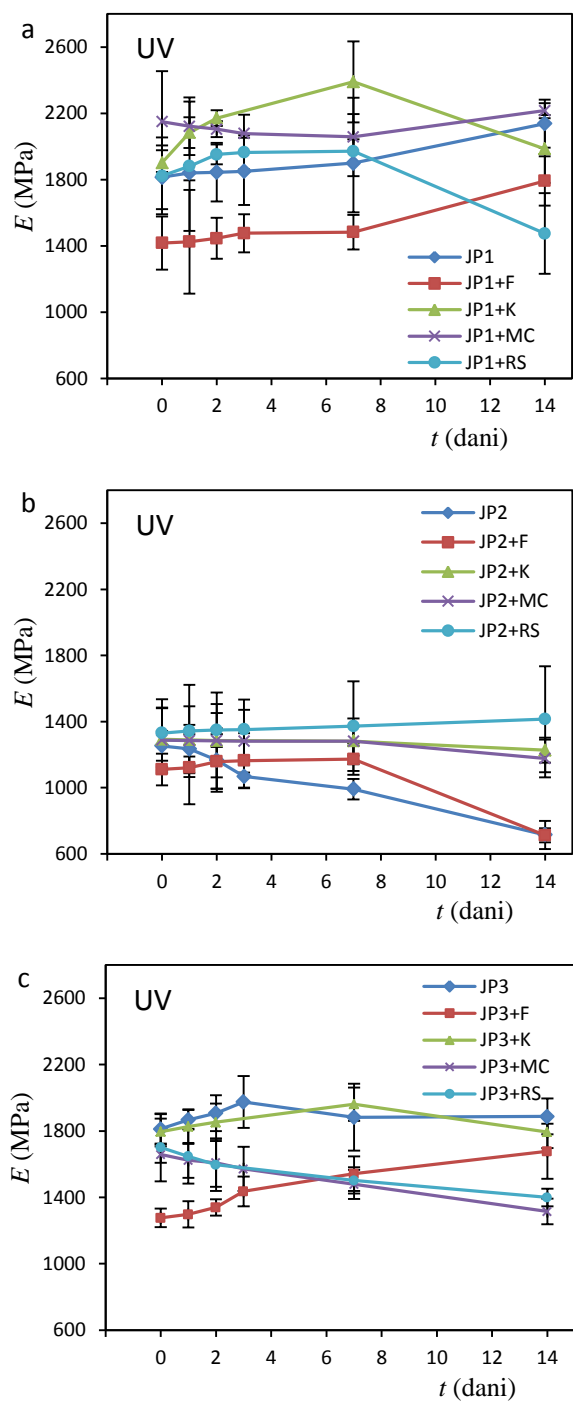
t (dan)	JP1			JP1+MC			JP1+RS			JP1+K			JP1+F		
	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (Mpa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (Mpa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)
UV															
0	1814,1±191,3	37,69±0,17	2,88±0,04	2149,4±304,4	43,57±0,86	3,10±0,19	1822,6±231,5	46,54±0,45	3,78±0,06	1901,6±76,2	46,98±0,05	3,58±0,09	1417,3±159,9	41,49±0,79	3,09±0,33
1	1840,6±45,4	37,18±0,54	2,83±0,06	2121,8±173,3	43,04±1,06	3,17±0,05	1881,0±389,9	45,95±0,56	3,67±0,09	2084,0±92,5	46,71±0,88	3,42±0,06	1425,0±312,8	41,70±0,32	3,09±0,05
2	1844,7±177,3	37,07±0,08	2,71±0,03	2104,3±48,5	42,84±1,07	3,29±0,06	1952,0±59,6	43,04±1,31	3,58±0,05	2171,3±46,8	45,63±0,29	3,28±0,07	1445,7±123,3	37,61±0,61	3,10±0,08
3	1850,2±202,8	36,4±0,343	2,69±0,04	2078,1±114,2	42,74±0,78	3,30±0,14	1964,4±103,7	42,80±1,42	3,40±0,17		45,51±0,60	3,23±0,11	1476,3±115,6	36,82±1,49	3,11±0,10
7	1899,1±296,9	36,36±0,14	2,64±0,04	2058,1±236,6	42,65±0,07	3,34±0,10	1975,1±72,8	42,71±0,87	3,11±,18	2390,5±244,6	46,07±0,56	3,20±0,11	1482,8±104,2	35,64±0,57	3,11±0,02
14	2138,3±145,2	34,19±0,19	2,47±0,43	2216,3±45,6	41,97±0,41	2,76±0,18	1475,5±242,5	39,64±0,53	2,91±0,01	1985,1±204,6	42,45±0,69	3,13±0,04	1792,4±148,2	34,77±,72	2,23±0,22

Tablica 25. Vrijednosti prekidne čvrstoće (σ_B), rasteznog modula (E) i prekidnog istežanja (ϵ_R) za uzorke: JP2, JP2+MC, JP2+RS, JP2+K i JP2+F nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

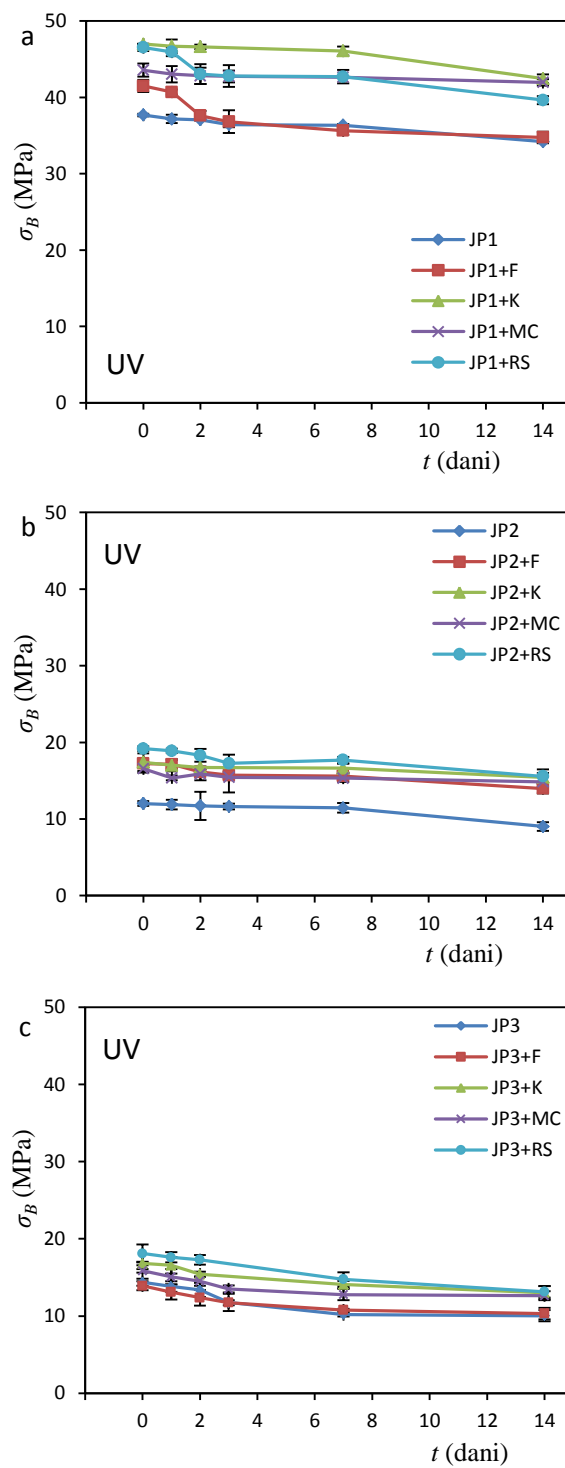
t (dan)	JP2			JP2+MC			JP2+RS			JP2+K			JP2+F		
	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (Mpa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (Mpa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)
UV															
0	1253,3±90,8	12,01±0,31	1,54±0,05	1287,5±197,4	16,56±0,50	1,99±0,06	1330,1±205,2	19,18±0,32	2,03±0,11	1292,7±188,8	17,40±1,15	2,13±0,02	1110,8±96,2	17,23±,19	2,33±0,09
1	1134,2±90,6	11,59±0,62	1,40±0,08	1304,2±96,1	15,36±0,31	2,31±0,03	1263,1±279,2	18,89±0,29	2,09±0,01	1272,8±202,2	17,01±0,80	2,0±0,014	1011,1±221,2	17,13±0,57	2,31±0,06
2	1167,0±191,8	10,43±1,84	1,64±,08	1231,7±231,67	15,87±0,83	1,98±0,08	1378,8±102,5	18,31±0,85	1,79±0,07	1210,3±290,1	16,74±0,10	2,22±0,05	1058,3±165,8	16,12±0,37	2,13±0,04
3	1268,2±67,6	10,33±0,38	1,53±0,01	1267,4±189,9	15,45±1,99	1,62±0,03	1251,6±181,4	17,25±1,15	2,00±0,12		16,60±0,72	2,09±0,03	1173,7±66,6	15,72±0,45	2,40±0,02
7	991,6±61,8	11,45±0,62	1,77±0,10	1280,8±138,4	15,34±0,49	2,16±0,17	1372,3±271,6	17,69±0,42	2,28±0,91	1282,5±87,6	16,63±0,60	2,19±0,05	1126,2±95,6	15,60±0,45	2,26±0,04
14	714,2±85,4	9,02±0,56	0,44±0,07	1176,5±114,2	14,85±0,66	1,69±0,13	1414,7±320,7	15,56±0,91	1,44±0,27	1227,3±75,1	15,43±0,44	2,08±0,03	712,2±1,9	13,97±0,63	2,15±0,02

Tablica 26. Vrijednosti prekidne čvrstoće (σ_B), rasteznog modula (E) i prekidnog istežanja (ϵ_R) za uzorke: JP3, JP3+MC, JP3+RS, JP3+K i JP3+F nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

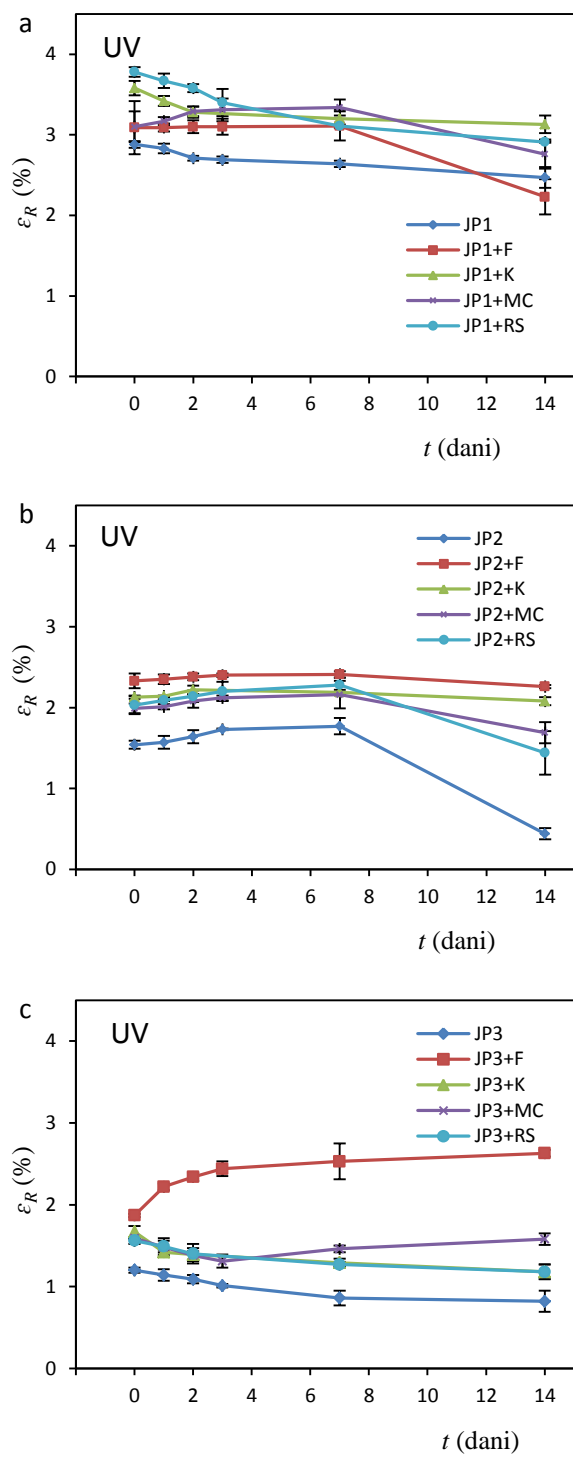
t (dan)	JP3			JP3+MC			JP3+RS			JP3+K			JP3+F		
	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (Mpa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)	E (Mpa)	σ_B (MPa)	ϵ_R (%)
UV															
0	1812,1±88,9	14,37±0,45	1,09±0,03	1657,5±48,9	15,85±0,21	1,42±0,01	1601,2±204,5	18,09±1,16	1,31±0,04	1796,0±77,8	16,81±0,22	1,42±0,07	1140,7±55,8	13,92±0,57	1,87±0,02
1	1667,3±58,4	13,00±0,68	1,24±0,07	1702,8±104,7	15,07±0,99	1,38±0,11	1547,8±164,5	17,61±0,67	1,31±0,07	1866,5±103,7	16,87±1,08	1,42±0,03	1297,2±78,9	13,10±0,98	2,22±0,04
2	1907,3±108,6	13,38±0,92	1,09±0,05	1609,0±145,7	14,52±0,59	1,58±0,05	1596,2±156,7	17,28±0,63	1,38±0,12	1852,3±113,6	15,41±0,33	1,29±0,08	1239,4±48,9	12,38±1,02	2,00±0,05
3	1824,9±156,7	11,76±1,12	0,89±0,02	1871,4±132,5	13,50±0,46	1,31±0,08		16,61±0,92	1,47±0,03		15,23±0,47	1,47±0,05	1136,0±89,5	11,73±0,32	2,64±0,09
7	1882,9±201,4	10,19±0,23	0,86±0,09	1678,6±87,9	12,78±0,74	1,24±0,04	1501,6±79,3	14,75±0,74	1,07±0,09	1961,4±99,8	14,08±0,84	1,09±0,09	1342,3±104,6	10,78±0,17	1,78±0,22
14	1743,3±107,7	10,04±0,73	0,82±0,13	1314,6±76,8	12,62±0,58	0,98±0,07	1499,1±53,4	13,14±0,59	1,18±0,07	1793,6±96,9	13,02±0,63	1,18±0,05	1377,1±165,9	10,32±0,74	1,78±0,04



Slika 87. Ovisnost modula elastičnosti (E) o vremenu UV zračenja papira



Slika 88. Ovisnost prekidne čvrstoće (σ_B) o vremenu UV zračenja papira



Slika 89. Ovisnost prekidnog istežanja (ϵ_R) o vremenu UV zračenja papira

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se pod utjecajem UV zračenja vrijednosti prekidne čvrstoće σ_B ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 smanjuju s porastom vremena zračenja.

Vrijednost prekidne čvrstoće papira JP1 nakon 14 dana starenja UV zračenjem smanjuje se za 10 %, za papir JP2 33 % te za papir JP3 30 %, dok je promjena prekidnog istezanja za JP1 niža 14 %, za JP2 71 % i za JP3 25 %. Najznačajnije promjene prekidnog istezanja tijekom UV zračenja utvrđene su za papir JP2. Sva ova mjerenja ukazuje na značajnu promjenu strukture i degradaciju papira uvjetovanih starenjem.

Tijekom UV starenja povećavaju se vrijednosti modula elastičnosti (tablice 24.-26.) papira JP1 dok se vrijednosti modula snižavaju za papire JP2 i JP3, kao i kod hidrolitičkog starenja. Nakon 14 dana starenja UV zračenjem modula papira JP1 povećava se za 18 %. Ovo povećanje može se objasniti umrežavanjem i reorganizacijom postojećih skupina. Nakon 14 dana UV zračenja papira JP2 i JP3 modul se snižava za 43 % (JP2) odnosno za 4 % (JP3). Sniženje krutosti JP2 i JP3 papira posljedica je degradacije tijekom UV zračenja i promjena u strukturi koje su rezultat kidanja CO veza, što je primijećeno u FTIR-ATR spektrima.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti kako kod papira JP1 pod utjecajem UV starenja nastaju manje promjene mehaničkih svojstava u odnosu na papire JP2 i JP3.

Kako bi se utvrdio učinak UV starenja na ishodne papire JP1, JP2 i JP3 premazane adhezivima analizirane su značajke mehaničkih svojstava: rastezni moduli (E), prekidne čvrstoće (σ_B) i prekidno istezanje (ϵ_R).

Iz slika 87-89 vidljivo je kako porastom vremena zračenja za ishodne papire premazane adhezivima dolazi do pada prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja.

Nakon 14 dana starenja UV zračenjem papira JP1 premazanih različitim adhezivima vrijednosti prekidne čvrstoće veće su u odnosu na ishodni papir JP1 staren 14 dana zračenjem, i to 23 % za JP1+MC, 16 % za JP1+RS i 24 % JP1+K. Prekidna čvrstoća JP1 laminiranog s filmoplastom R JP1+F smanjuje se u odnosu na ishodni JP1 nakon 14 dana UV zračenja kao i kod hidrolitičkog starenja. Za pretpostaviti je kako je filmoplast R stabilan na posljedice UV starenja, što je pokazala i FTIR-ATR analiza, ali papir JP1 na koji je laminiran filmoplast R degradira pri čemu produkti degradacije papira ostaju u papiru te dolazi do autokatalitičke degradacije papira, zbog čega dolazi do pada prekidne čvrstoće.

Prekidna čvrstoća papira JP2 premazanih adhezivima u odnosu na ishodni JP2 nakon 14 dana UV zračenja povećava se 65 % za JP2+MC, 73 % za JP2+RS, 71 % za JP2+K i 55 % JP2+F.

Porast prekidne čvrstoće JP3 premazanih adhezivima u odnosu na ishodni papir JP3 nakon 14 dana UV starenja iznosi 26 % za JP3+MC, 31 % za JP3+RS, 29 % za JP2+K i 3 % JP2+F.

Vrijednosti prekidnog istezanja papira JP1 premazanih adhezivima (tablica 24., slika 89.a) u odnosu na ishodni JP1 nakon 14 dana starenja UV zračenjem veće su za JP1+MC 11 %, za JP1+RS 18 % i JP1+K za 27 %. Laminacija filmoplastom R papira JP1 (JP1+F) u odnosu na ishodni JP1 rezultira sniženjem vrijednosti prekidnog istezanja nakon 14 dana UV zračenja kao i kod hidrolitičkog.

Prekidno istezanje značajno se povećava kod papira JP2 premazanih adhezivima u odnosu na ishodni JP2 nakon 14 dana UV starenja (slika 89.). Vrijednosti u odnosu na ishodni JP2 su više za 280 % kod JP2+MC, 120 % kod JP2+RS, 370 % kod JP2+K i 380 % kod JP2+F.

Iz tablice 26 vidljivo je kako su vrijednosti prekidnog istezanja papira JP3 premazanog adhezivima nakon 14 dana zračenja više u odnosu na ishodni papir i to za 19 % kod JP3+MC, 44 % kod JP3+RS i JP3+K te 117 % kod JP3+F.

Sniženje prekidnog istezanja i prekidne čvrstoće kod UV starenih ishodnih papira premazanih adhezivima posljedica su degradacije celuloze i samog adheziva. Papiri JP2 i JP3 premazani adhezivima tijekom UV starenja imaju manju promjenu prekidnog istezanja u odnosu na ishodne papire, što znači da papir premazan adhezivom manje gubi na elastičnosti u odnosu na ishodni papir.

Iz slike 87 vidljivo je kako se moduli elastičnosti papira JP1 premazani adhezivima povećavaju se s porastom vremena zračenja što je posljedica degradacije amornog dijela celuloze i uslijed toga povećanja krutosti, što je pokazala i FTIR-ATR analiza. Rastezni moduli japanskih papiri JP2 i JP3 premazani adhezivima s porastom vremena zračenja rastu, jer vjerojatno dolazi do razgradnje kristalične celuloze i do kidanja glikozidnih veza što je pokazano u FTIR-ATR analizi.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako su najveće vrijednosti prekidne čvrstoće nakon hidrolitičkog i UV starenja dobivene su za papir JP1 premazan klucelom i JP2 i JP3 papire premazane rižinim škrobom. Najniže vrijednosti prekidne čvrstoće dobivene su za uzorak JP1+F nakon 7 dana hidrolitičkog starenja. Ovi rezultati nedvojbeno upućuju da adhezivi MC, RS i K poboljšavaju i zadržavaju mehanička svojstva JP1 papira tijekom procesa starenja. Jedino nanošenjem filmoplasta R dolazi do pogoršavanja mehaničkih svojstava papira tijekom vremena. Filmoplast R bez obzira na svoju veliku stabilnost prema toplinskoj i fotokemijskoj degradaciji pokazao se izuzetno lošom zaštitom, jer on sam ostaje stabilan tijekom starenja ali

papir koji bi trebao štititi kao da ubrzano stari tj. brže degradira. Vjerojatno je da produkti degradacije papira ostaju zarobljeni ispod laminiranog sloja i djeluju autokatalitički na proces degradacije.

Iz tablice 25 vidljivo je kako se vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja nakon toplinskog i UV starenja papira JP2 značajnije mijenjaju u odnosu na papir JP1. Prekidna čvrstoća papira JP2 nakon 14 dana starenja UV zračenjem snižava se za 33 %, dok se prekidno istezanje snižava za čak 71 % u odnosu na ishodni JP2.

Kod papira JP3 kao i kod papira JP2 najviše vrijednosti prekidnog istezanja zabilježene su slučaju laminacije filmoplastom R nakon hidrolitičkog i UV starenja u usporedbi s ostalim adhezivima. Nasuprot tome najniže izmjerene vrijednosti prekidne čvrstoće izmjerene su kod papira laminiranih filmoplastom R. To navodi na zaključak da adheziv filmoplast R ne pokazuje zaštitni učinak prema degradaciji već dapače da ubrzava razgradnju papira. Niske vrijednosti prekidne čvrstoće papira laminiranih filmoplastom R prije starenja u odnosu na ostale adhezive ukazuju na slabu adheziju između filmoplasta R i površine papira JP1, JP2 i JP3, što dodatno doprinosi smanjenju zaštitnog djelovanja.

Iz navedenih rezultata može se zaključiti kako premazivanjem adheziva K, MC i RS dolazi do značajnog poboljšanja mehaničkih svojstava papira u odnosu na ishodne papire te oni pokazuju zaštitni učinak prema degradaciji uvjetovanoj djelovanjem vode, topline i UV zračenja. Također valja voditi računa da za ove vrste japanskih papira filmoplast R, sa stanovišta zaštite papira od degradacije ne predstavlja dobar odabir, već dapače potiče i ubrzava njihovu razgradnju što nikako nije poželjno u restauraciji vrijedne knjižne građe.

4.5. STUPANJ POLIMERIZACIJE PAPIRA

Stupanj polimerizacije (*DP*) je mjera za duljinu makromolekularnih lanaca u pojedinom uzorku. Promjena *DP* vrijednosti kvantitativno opisuje degradacijske procese tijekom vremena, odnosno daje uvid u stupanj degradacije molekule.

4.5.1. Utjecaj hidrolitičkog tretmana na *DP* papira

Kako bi se utvrdile razlike između ishodnih japanskih papira JP1, JP2 i JP3 provedena je analiza rezultata *DP* mjerenja

U tablicama 27-29 prikazani su rezultati mjerenja *DP* ishodnih papira prije starenja i papira premazanih adhezivima nakon 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja. Iz rezultata prikazanih u tablicama 27–29 vidljivo je da ishodni papir JP1 u odnosu na papire JP2 i JP3 ima višu vrijednost stupnja polimerizacije. Ovakvi rezultati su očekivani jer je papir JP1 po svom sastavu 100 % kozo vlakno. Ovo vlakno kako je već pokazano ranije ima izuzetno duga vlakna (10-15 mm), odnosno vlakna su veće molekulne mase što doprinosi čvrstoći i fleksibilnosti u odnosu na mitsumatu i gampi vlakna. Iz tog razloga 90 % svih papira koji se izrađuju za restauratorske svrhe imaju u svom sastavu kozo vlakno. Papir JP2 ima 34 % niži *DP* u odnosu na papir JP1. Papir JP2 u svom sastavu ima samo 50 % kozo vlakna a ostalo je kombinacija ostalih vlakana, što ima za posljedicu nižu *DP* vrijednost odnosno vlakna su manje molekulne mase. Vidljivo je kako promjena sastava papira znatno utječe na njegov *DP*, a između ostalog i na ostala fizikalna i kemijska svojstva. Papir JP3 ima stupanj polimerizacije za 52 % manji u odnosu na JP1. JP3 je po svom sastavu 10 % mitsumata i 90 % mješavina različitih vlakana. Vlakno mitsumate znatno je kraće i manje čvrstoće od kozo vlakna odnosno ovaj papir ima vlakna najmanje molekulne mase.

Kako bi se utvrdile promjene u duljini makromolekulnih lanaca ispitivanih ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 tijekom hidrolitičkog starenja provedena je *DP* analiza.

Tablica 27. Vrijednosti stupnja polimerizacije (*DP*) ishodnog papira JP1 i papira premazanih adhezivima JP1, JP1+MC, JP1+RS, JP1+K i JP1+M nakon 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja

<i>t</i> / dani	Stupanj polimerizacije (<i>DP</i>)				
	JP1	JP1+MC	JP1+RS	JP1+K	JP1+F
HT					
0	3434	3434	3434	3434	3434
3	3152	3159	3292	3169	3053
7	2913	2965	3087	2983	2895

Tablica 28. Vrijednosti stupnja polimerizacije (*DP*) ishodnog papira JP2 i papira premazanih adhezivima JP2, JP2+MC, JP2+RS, JP2+K i JP2+M nakon 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja

<i>t</i> / dani	Stupanj polimerizacije (<i>DP</i>)				
	JP2	JP2+MC	JP2+RS	JP2+K	JP2+F
HT					
0	2274	2274	2274	2274	2274
3	1523	1542	1634	1578	1416
7	1099	1137	1342	1211	1081

Tablica 29. Vrijednosti stupnja polimerizacije (*DP*) ishodnog papira JP3 i papira premazanih adhezivima JP3, JP3+MC, JP3+RS, JP3+K i JP3+M nakon 3 i 7 dana hidrolitičkog starenja

<i>t</i> / dani	Stupanj polimerizacije (<i>DP</i>)				
	JP3	JP3+MC	JP3+RS	JP3+K	JP3+F
HT					
0	1637	1637	1637	1637	1637
3	1062	1267	1304	1211	1067
7	987	1099	1193	1062	991

Iz tablica 27-29 vidljivo je kako pod utjecajem hidrolitičkog starenja dolazi do sniženja *DP* vrijednosti s vremenom starenja za sva tri ishodna papira. *DP* vrijednost papira JP1 nakon 7 dana hidrolitičkog starenja snižava se za 15 %, dok se *DP* vrijednosti papira JP2 smanjuju za 52 %, odnosno za JP3 oko 40 %. Stephens i sur.¹⁵⁶ istraživali su degradaciju pamučnog, lanenog i kozo papira hidrolitičkim starenjem pri 90 °C i 50 % RH. Utvrdili su da se s vremenom hidrolitičkog starenja znatno snižava *DP* vrijednost pojedinog papira kao posljedica degradacije. Rezultati su pokazali da brzina sniženja *DP* vrijednosti ovisi o početnoj molekularnoj masi papira. Laneni papir veće početne molekularne mase najsporije je

degradirao, što objašnjavaju nemogućnošću vode da dopre do amorfnih područja i zbog toga sporije inicira reakciju degradacije.¹⁵⁶

Izmjerene *DP* vrijednosti ispitivanih papira prije i nakon hidrolitičkog starenja u skladu su sa dosadašnjim znanstvenim spoznajama. JP1, JP2 i JP3 papiri imaju različite početne *DP* vrijednosti, odnosno različite molekulne mase. Identifikacijom vlakana Graffovim C-testom bojenja pokazano je kako je kozo vlakno dva puta deblje i oko deset puta dulje u odnosu na ostala vlakna koja sadrže papiri JP2 i JP3. Navedeno doprinosi većoj čvrstoći i boljim mehaničkim svojstvima (veći *DP*) te su vlakna i stabilnija na utjecaj hidrolitičkog starenja (manja promjena *DP*-a tijekom starenja) u odnosu na ostale papire JP2 i JP3. Mješavina kraćih i tanjih vlakana s kozo vlaknom (JP2) ili mitsumata vlaknom (JP3) u papiru ima za posljedicu nižu *DP* vrijednost, a rezultira i kraćim vijekom trajanja papira, što se očituje u većoj promjeni *DP* vrijednosti tijekom starenja.

Kako bi se utvrdio utjecaj adheziva MC, RS, K i F na trajnost ispitivanih papira JP1, JP2 i JP3, provedena je *DP* analiza tijekom različitih vremena hidrolitičkog starenja

Usporedbom stupnja polimerizacije papira JP1, JP2 i JP3 (tablice 27.-29.) premazanih adhezivima nakon 7 dana hidrolitičkog starenja, vidljivo je da papiri premazani s metil celulozom, rižinim škrobom i klucelom nakon starenja imaju više *DP* vrijednosti u odnosu na ishodne papire JP1, JP2 i JP3 starene 7 dana. Za sva tri japanska papira premazana adhezivima najviše *DP* vrijednosti nakon 7 dana hidrolitičkog starenja zabilježene su na papirima premazanim rižinim škrobom (JP1+RS, JP2+RS i JP3+RS), zatim slijede papiri premazani klucelom (JP1+K, JP2+K i JP3+K), dok papiri premazani metil celulozom (JP1+MC, JP2+MC i JP3+MC) imaju najniže *DP* vrijednosti u odnosu na papire premazane sa RS i K.

Najniže izmjerene *DP* vrijednosti utvrđene su kod ishodnih papira laminiranih filmoplastom R (JP1+F, JP2+F i JP3+F) nakon 7 dana hidrolitičkog starenja i gotovo su identične ili čak i niže od *DP* vrijednosti dobivenih za ishodne papire JP1, JP2 i JP3 također nakon 7 dana hidrolitičkog starenja.

Zervos⁴¹ je također dokazao da Whatmanov filter papir premazan metil celulozom nakon određenog vremena starenja na temperaturi 80 °C i pri 75 % relativne vlažnosti ima višu *DP* vrijednost u odnosu na papir koji nije premazan adhezivom. Bicchieri i suradnici,³⁸ u svom radu UV zračenjem starili su uzorke ishodnog Whatmanovog papira i papira premazanog polivinil alkoholom PVA. Rezultati su pokazali kako su papiri premazani s PVA imali viši *DP* u odnosu na ishodne uzorke nakon određenog vremena starenja zračenjem.

Zaključili su da se primjenom premaza smanjuje količina oksidiranih skupina odnosno da premaz štiti lanac celuloze od degradacije.

Rezultati dobiveni u ovom radu upućuju na zaključak da sloj adheziva MC, RS i K usporava proces hidrolitičke razgradnje papira JP1, JP2 i JP3 što se očituje većim DP vrijednostima u odnosu na ishodne papire bez premaza, što je u skladu s literaturnim spoznajama. Laminacijom filmoplasta R na ishodne papire ne postiže se zaštitni učinak prema degradaciji već sloj adheziva dodatno ubrzava degradaciju papira, što je vidljivo iz sniženja DP vrijednosti papira s filmoplastom R u odnosu na DP vrijednosti ishodnog papira starenog jednako vrijeme.

4.5.2. Utjecaj UV tretmana na DP papira

Kako bi se promjene koje se događaju sa ishodnim papirima JP1, JP2 i JP3 tijekom UV starenja, provedena je analiza DP-a nakon različitih vremena UV starenja.

U tablicama 30-32 prikazani su rezultati mjerenja stupnja polimerizacije (DP) ishodnih papira i papira premazanih adhezivima nakon 7 i 14 dana UV starenja. Iz rezultata je vidljivo da starenje zračenjem tijekom vremena od 7 i 14 dana rezultira sniženjem vrijednosti stupnja polimerizacije ishodnih papira. Sniženje vrijednosti stupnja polimerizacije nakon 14 dana UV starenja iznosi 22 % za JP1, 62 % za JP2 i 46 % za JP3 papir, što ukazuje na najznačajniju degradaciju papira JP2 dok je najveća stabilnost prema djelovanju UV zračenja utvrđena kod papira JP1.

Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima mehaničkih svojstava gdje su najveće promjene prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja dobivene za papir JP2 nakon 14 dana starenja zračenjem u odnosu na papire JP1 i JP3.

Kako bi se utvrdio utjecaj sloja adheziva na trajnost papira tijekom UV starenja, provedena je analiza DP mjerenja na uzorcima papira premazanih različitim adhezivima nakon različitih vremena UV starenja.

Usporedbom rezultata (tablice 30.-32.) dobivenih nakon 14 dana UV starenja papira premazanih adhezivima i ishodnih papira vidljivo je da su DP vrijednosti ishodnih papira niže u odnosu DP vrijednosti papira premazanih metil celulozom, klucelom i rižinim škrobom. Kao i kod hidrolitičkog starenja najviše vrijednosti DP-a nakon 14 dana starenja UV zračenjem dobivene za papire premazane rižinim škrobom, zatim slijede papiri premazani klucelom i na kraju metil celulozom. Najniže vrijednosti DP-a dobivene su za papire

laminirane filmoplastom R nakon 14 dana UV starenja koje su bliske vrijednostima dobivenim za ishodne papire nakon 14 dana UV zračenja.

Na osnovi dobivenih rezultata (tablice 27.-32.) vidljivo je da sloj adheziva ima zaštitni učinak prema UV starenju što se odražava višom vrijednosti stupnja polimerizacije papira u odnosu na papir bez adheziva. Evidentno je da sloj adheziva povoljno utječe na proces i brzinu starenja japanskih papira te usporava proces degradacije celuloze. Adheziv formira zaštitni sloj na površini papira,¹⁵⁷ i na taj način štiti papir od utjecaja hidrolitičkog i UV starenja.

Usporedbom *DP* vrijednosti UV starenih papira s *DP* vrijednostima hidrolitički starenih papira vidljivo je značajnije sniženje *DP*-a tijekom UV zračenja što ukazuje na značajniji utjecaj UV zračenja na degradaciju papira. Promjena *DP*-a za papir JP1 nakon 7 dana starenja zračenjem iznosi oko 18 %, za JP2 55 %, dok za JP3 iznosi 43 %, dok su izmjerene promjene *DP*-a nakon 7 dana hidrolitičkog starenja 15 % za JP1, za JP2 52 % i za JP3 40 %. Dobiveni rezultati su u skladu s teorijom prema kojoj se hidrolitičko i UV starenje odvijaju različitim oksidacijskim i degradacijskim mehanizmima. Rezultati *DP*-a ukazuju na značajniji utjecaj UV zračenja na degradaciju molekule celuloze u odnosu na hidrolitičko starenje što se očituje u većim promjenama *DP*-a papira. Da se radi o različitim mehanizmima starenja pokazala su također i prethodna FTIR-ATR mjerenja i mjerenja kontaktnog kuta.

Adheziv nanesen na površinu papira pod utjecajem hidrolitičkog i UV starenja također degradira.¹⁵⁸ Alkoholne skupine prisutne u adhezivu pod utjecajem hidrolitičkog i UV starenja oksidiraju u karbonilne i karboksilne skupine, što rezultira degradacijom i depolimerizacijom adheziva. Rezultati ukazuju da metil celuloza, klucel i rižin škrob nanese na površinu papira degradiraju te na taj način usporavaju proces degradacije samog papira, odnosno štite papir od hidrolitičkog i UV djelovanja. Za sustave kad je filmoplast R laminiran na površinu papira iz mjerenih *DP* vrijednosti može se zaključiti kako se degradacija papira odvija kao da na nju nije nanesen sloj adheziva što ukazuje na to da filmoplast R ne štiti papir i ne usporava degradaciju.

Tablica 30. Vrijednosti stupnja polimerizacije (*DP*) papira JP1, JP1+MC, JP1+RS, JP1+K i JP1+M prije i nakon 3 i 7 dana starenja UV zračenjem

<i>t</i> / dani	Stupanj polimerizacije (<i>DP</i>)				
	JP1	JP1+MC	JP1+RS	JP1+K	JP1+F
UV					
0	3434	3434	3434	3434	3434
7	2818	2835	3026	2904	2825
14	2677	2782	2974	2870	2613

Tablica 31. Vrijednosti stupnja polimerizacije (*DP*) papira JP2, JP2+MC, JP2+RS, JP2+K i JP2+M prije i nakon 3 i 7 dana starenja zračenjem

<i>t</i> / dani	Stupanj polimerizacije (<i>DP</i>)				
	JP2	JP2+MC	JP2+RS	JP2+K	JP2+F
UV					
0	2274	2274	2274	2274	2274
7	1011	1067	1342	1196	998
14	861	955	1067	1011	880

Tablica 32. Vrijednosti stupnja polimerizacije (*DP*) papira JP3, JP3+MC, JP3+RS, JP3+K i JP3+M prije i nakon 3 i 7 dana starenja zračenjem

<i>t</i> / dani	Stupanj polimerizacije (<i>DP</i>)				
	JP3	JP3+MC	JP3+RS	JP3+K	JP3+F
UV					
0	1637	1637	1637	1637	1637
7	931	1081	1174	1043	933
14	874	1006	1118	968	879

Usporedbom rezultata mehaničkih ispitivanja s dobivenim *DP* vrijednostima JP1, JP2 i JP3 papira nakon hidrolitičkog i UV starenja, može se zaključiti kako su mehanička svojstva papira manje osjetljiva metoda „detekcije“ procesa degradacije u odnosu na određivanje stupnja polimerizacije. Naime, *DP* vrijednosti značajnije se mijenjaju s vremenom starenja u odnosu na vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja.

4.6. MATEMATIČKI MODEL DEGRADACIJE PAPIRA

Osim povijesnih dokumenta i kulturne baštine pisane na papiru, celuloza ima izuzetno široku primjenu u papirnoj industriji te u proizvodnji visoko naponskih kabela i transformatora. Kako bi se predvidio tijek trajanja knjiga, dokumenata, kablova i transformatora sve više je radova i istraživanja koja su usmjerena na pronalaženje i definiranje kinetike degradacije celuloze.¹⁵⁹ Prvi korak je definirati degradacijske varijable, jer se učinak degradacije ne može direktno mjeriti. Zatim je potrebno postaviti jednadžbu s degradacijskim varijablama koje su ovisne o čimbenicima koji uzrokuju degradaciju celuloze. U trećem koraku uspostavlja se temeljna veza u kinetičkoj analizi kojom se predviđa stupanj degradacije celuloze u realnim uvjetima i trenutak kad celuloza potpuno gubi svoja svojstva.

U literaturi¹⁶⁰ najčešće korištena metoda kojom bi se opisala degradacija celuloze je definiranje broja prekinutih lanaca (eng. Average Number of Chain Scission) *CSN*. *CSN* predstavlja prosječan broj prekinutih lanaca u odnosu na jedinični lanac u nekom vremenu a može se opisati jednadžbom (15) Calvini i Gorassini:¹⁶¹

$$CSN = \frac{DP_0}{DP} - 1 \quad (15)$$

gdje je DP_0 (eng. Degree of Polymerization) i DP stupanj polimerizacije prije i nakon određenog vremena degradacije.

SFCU (eng. Scission Fraction of Cellulose Unit) predstavlja omjer prekinutih celuloznih lanaca u odnosu na ukupan broj lanaca celuloze i opisuje se jednadžbom (16) (Chan i Lucia):¹⁶²

$$SFCU = \frac{CSN}{DP_0} = \frac{1}{DP} - \frac{1}{DP_0} \quad (16)$$

Pod pretpostavkom kako je *SFCU* funkcija vremena starenja, te kako se degradacija odvija nasumično, u literaturi¹⁶³ se najčešće koristi Ekenstam-ova jednadžba (17) koja opisuje kinetiku degradacije celuloze (Zou i suradnici)¹⁶⁴:

$$\ln\left(1 - \frac{1}{DP_0}\right) - \ln\left(1 - \frac{1}{DP}\right) = kt \quad (17)$$

Obzirom da su DP_0 i DP velike brojčane vrijednosti tada se jednadžba 17 piše u reduciranom obliku jednadžbom (18)¹⁶⁵:

$$\frac{1}{DP} - \frac{1}{DP_0} = kt \quad (18)$$

gdje je k konstanta reakcije a t vrijeme.

Jednadžbe (17) i (18) u literaturi su poznatije kao Ekenstam-ove jednadžbe koje se koriste za opisivanje različitih degradacijskih procesa molekule celuloze poput kisele hidrolize, starenja

zračenjem, hidrolitičkog starenja i toplinskog starenja.¹⁶⁶ Jednadžba (18) opisuje degradaciju homogenog sustava celuloze, dok je u heterogenim sustavima potrebno uzeti u obzir ulogu strukture celuloze na proces degradacije, odnosno broj raspoloživih mjesta za daljnju degradaciju, α jednadžba (19)

$$\frac{1}{DP} - \frac{1}{DP_0} = \alpha kt \quad (19)$$

Da bi definirali degradaciju celuloze kroz smanjenje vrijednosti DP -a uvodi se varijabla δ jednadžba (20) koja opisuje mjeru zadržavanja DP -a:

$$\delta = \frac{DP}{DP_0} \quad (20)$$

Vrijednosti δ se kreću $\delta=1$ ($t=0$) do $\delta=0$.

Iz jednadžbe (20) proizlazi da je ukupan gubitak DP -a celuloze ω_{DP} jednadžba (21):

$$\omega_{DP} = 1 - \delta = 1 - \frac{DP}{DP_0} \quad (21)$$

Jednadžba (21) koristi se za utvrđivanje degradacije celuloze na osnovi mjerenja DP -a celuloze. Kako bi se proračunao kinetički model degradacije celuloze pretpostavlja se da je na molekularnom nivou degradacija posljedica kidanja lanaca te da u vremenu t koje je nula postoji broj potencijalnih mjesta za pucanje lanca odnosno za degradaciju, koji se naziva kapacitet rezerve (ω_{DP}^*). Tako da se prema kemijskoj reakcijskoj teoriji kinetički model degradacije prvog reda može napisati jednadžba (22):

$$\frac{d\omega_{DP}}{dt} = k_{DP}(\omega_{DP}^* - \omega_{DP}), \omega_{DP}(t=0)=0 \quad (22)$$

gdje je k_{DP} konstanta koja definira brzinu kidanja lanaca, $d\omega_{DP}/dt$ je promjena akumuliranog DP -a celuloze u odnosu na preostali DP raspoloživ za degradaciju ($\omega_{DP}^* - \omega_{DP}$).

Početni uvjeti pretpostavljaju da nije još započela nikakva degradacija u molekuli celuloze i pod pretpostavkom da je k_{DP} konstanta jednadžba (22) može se napisati kao jednadžba (23):

$$\omega_{DP} = 1 - \frac{DP}{DP_0} = \omega_{DP}^*(1 - e^{-k_{DP}t}) \quad (23)$$

gdje je ω_{DP}^* kapacitet rezerve DP -a

Vrijednost ω_{DP}^* se može izračunati ako postavimo da je za granični slučaj $\omega_{DP}(t = t_f) = 1$, gdje je t_f vrijeme kad dolazi do potpune degradacije. Ova jednadžba, koja predstavlja unaprijedenu jednadžbu degradacije celuloze, a dokazana je kroz više serija eksperimenata na različitim uzorcima papira i pri različitim uvjetima starenja.¹⁵⁹ Pretpostavka je kako se

jednadžba kinetičkog modela, jednadžba (23) može koristiti i za definiranje ukupnog gubitka prekidne čvrstoće pa se analogno može napisati kao jednadžba (24):

$$\omega_{DP} \equiv 1 - \frac{TS}{TS_0} = \omega_{TS}^*(1 - e^{-k_{TS}t}) \quad (24)$$

gdje je TS_0 početna prekidna čvrstoća, TS prekidna čvrstoća nakon nekog vremena, k_{TS} je konstanta sniženja prekidne čvrstoće, a ω_{TS}^* kapacitet rezerve prekidne čvrstoće.

U literaturi postoji više matematičkih modela koji opisuju degradaciju celuloze,¹⁶⁷ međutim u novije vrijeme najčešće su korištene jednadžbe (23) i (24) koje su postavili Ding i Wang¹⁵⁹.

Kinetički model koji je već odavno postavljen, također opisuje gubitak prekidne čvrstoće tijekom vremena a predložili su ga Moser i Dahinden¹⁶⁸ te Gasser i suradnici¹⁶⁹ a dan je izrazom jednadžba (25):

$$TS = TS_0 e^{-C_{TS}t} \quad (25)$$

gdje su TS_0 i TS prekidna čvrstoća prije i nakon starenja, C_{TS} koeficijent brzine starenja.

Hill i suradnici¹⁷⁰ su također postavili jednadžbu 25 uz pretpostavku da se reakcija kidanja lanaca može opisati jednadžbom nultog reda, dok ovisnost prekidne čvrstoće o broju prekinutih veza opisuje jednadžba prvog reda. Prema Hill-u i suradnicima u jednadžbi (25), C_{TS} je konstanta u jednadžbi prvog reda a definira kidanje lanaca u molekuli celuloze.

Jednadžba (25) se može napisati i u obliku jednadžba (26):

$$1 - \frac{TS}{TS_0} = 1 - e^{-C_{TS}t} \quad (26)$$

Prema prethodnim ispitivanjima utvrđeno je da jednadžba 26 ne opisuje najbolje degradaciju celuloze u praksi.¹⁷¹

U ovom radu jednadžbama 24 i 26 ocijenjena je primjenjivost za opisivanje tijeka degradacije papira pri različitim uvjetima starenja. U tu svrhu jednadžbe (24) i (26) korištene su za izračun teorijskih vrijednosti prekidne čvrstoće za ishodne uzorke papira i za papire premazane adhezivima pri različitim uvjetima starenja. Dobivene teorijske vrijednosti uspoređene su s eksperimentalno dobivenim rezultatima. Za izračun parametara jednadžbe 24 i 26 korištena je nelinearna regresijska analiza računalnog programa OriginPro 8.

4.6.1. Matematički model degradacije papira djelovanjem hidrolitičkog tretmana

Kako bi se utvrdila primjenjivost gore opisanih jednadžbi (24) i (26) za uzorke ispitivane u ovome radu proračunati su parametri jednadžbi na osnovi mjerenih vrijednosti prekidne čvrstoće nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja. Izračuni su napravljeni za ishodne papire JP1, JP2 i JP3 i za papire premazane adhezivima MC, RS, K i F.

U tablici 33 prikazane su izračunate vrijednosti koeficijenata prema jednadžbama (24) i (26), na osnovi mjerenih vrijednosti prekidne čvrstoće. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako vrijednost kapaciteta rezerve prekidne čvrstoće ω_{TS}^* nije veća od 1 niti za jedan uzorak. To je u skladu s teorijom Ding-a i Wang-a prema kojoj je za granični slučaj $\omega_{TS}(t = t_f) = 1$, gdje je t_f vrijeme kad dolazi do potpune degradacije. Što znači da za vrijeme trajanja starenja još uvijek nije došlo do potpune razgradnje papira, odnosno do potpune depolimerizacije.

Tablica 33. Izračunate vrijednosti parametara jednadžbe (24) i (26) ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih MC, RS, K i F adhezivima tijekom različitih vremena hidrolitičkog starenja

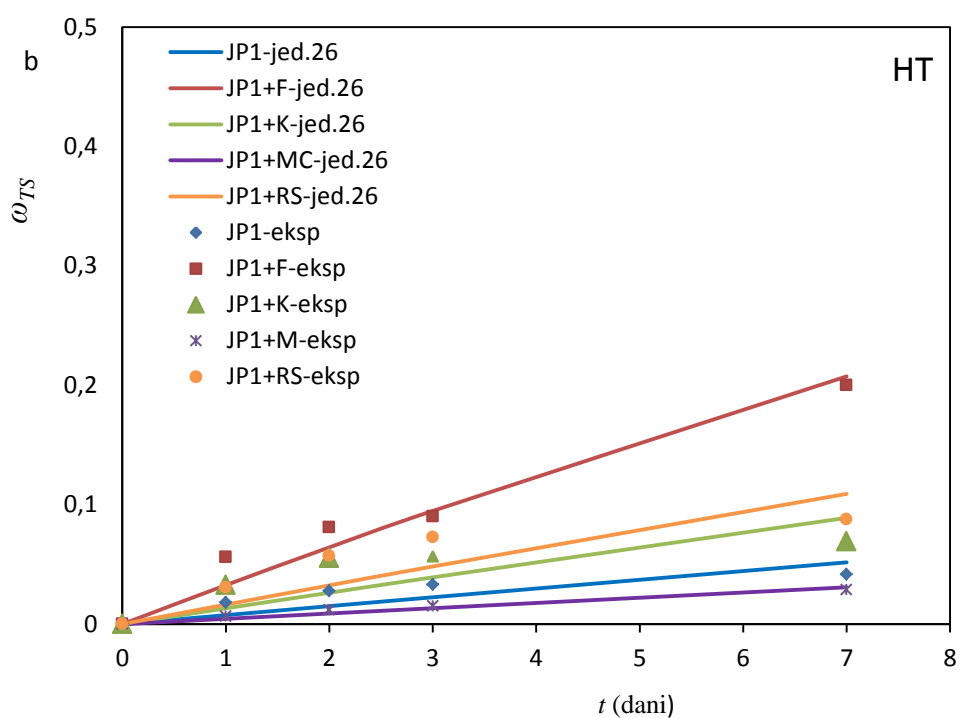
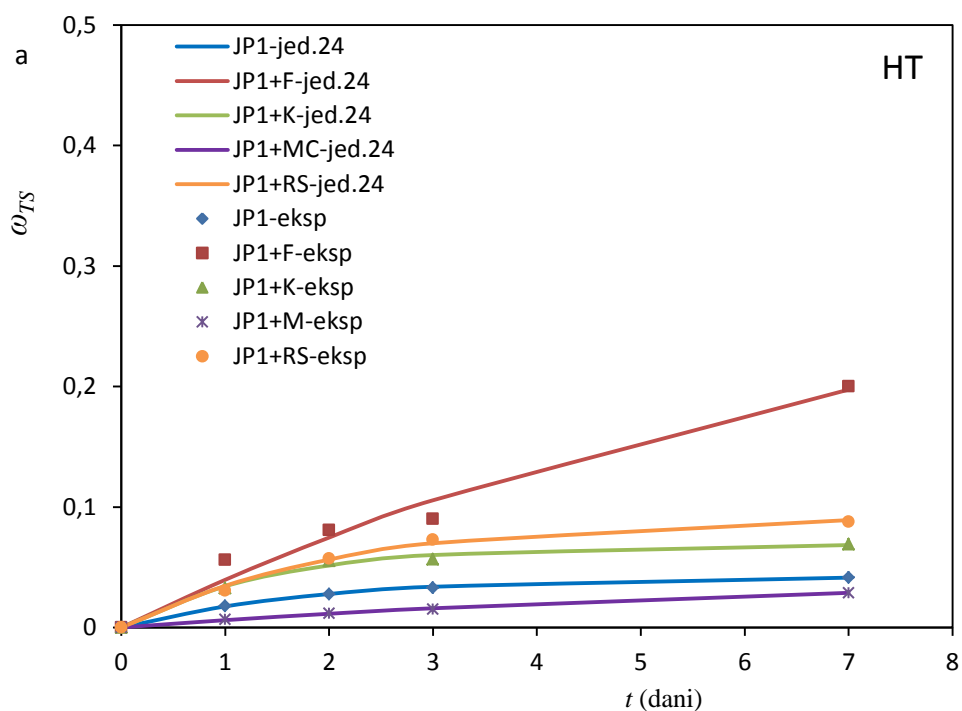
Uzorak	Jednadžba (24)			Jednadžba (26)	
	ω_{TS}^*	k_{TS} (dan^{-1})	R^2	C_{TS} (dan^{-1})	R^2
HT					
JP1	0,0424	0,5328	0,99896	0,00759	0,52177
JP1+MC	0,0449	0,1466	0,99641	0,00448	0,95523
JP1+RS	0,0927	0,4682	0,99283	0,01065	0,61716
JP1+K	0,0690	0,6851	0,98715	0,01332	0,35215
JP1+F	0,3413	0,1234	0,96503	0,03322	0,95744
JP2	0,3078	0,1341	0,98445	0,03155	0,96750
JP2+MC	0,0449	0,1466	0,99640	0,00448	0,95529
JP2+RS	0,0927	0,4682	0,99283	0,01650	0,61716
JP2+K	0,1172	0,1935	0,99220	0,01429	0,92799
JP2+F	0,4356	0,3239	0,95041	0,08522	0,85682
JP3	0,3239	0,2420	0,99790	0,05164	0,92965
JP3+MC	0,1841	0,3195	0,96059	0,03012	0,80334
JP3+RS	0,2591	0,3246	0,95033	0,04475	0,80951
JP3+K	0,2008	0,4517	0,98228	0,03813	0,66990
JP3+F	0,2526	0,3703	0,96292	0,04610	0,77046

Sve vrijednosti determinacijskih koeficijenata R^2 za jednadžbu (24) veće su od 0,95, za razliku od jednadžbe (26) kod koje su vrijednosti determinacijskih koeficijenata R^2 bitno niže za većinu uzoraka $R^2 < 0,7$ (tablica 33.).

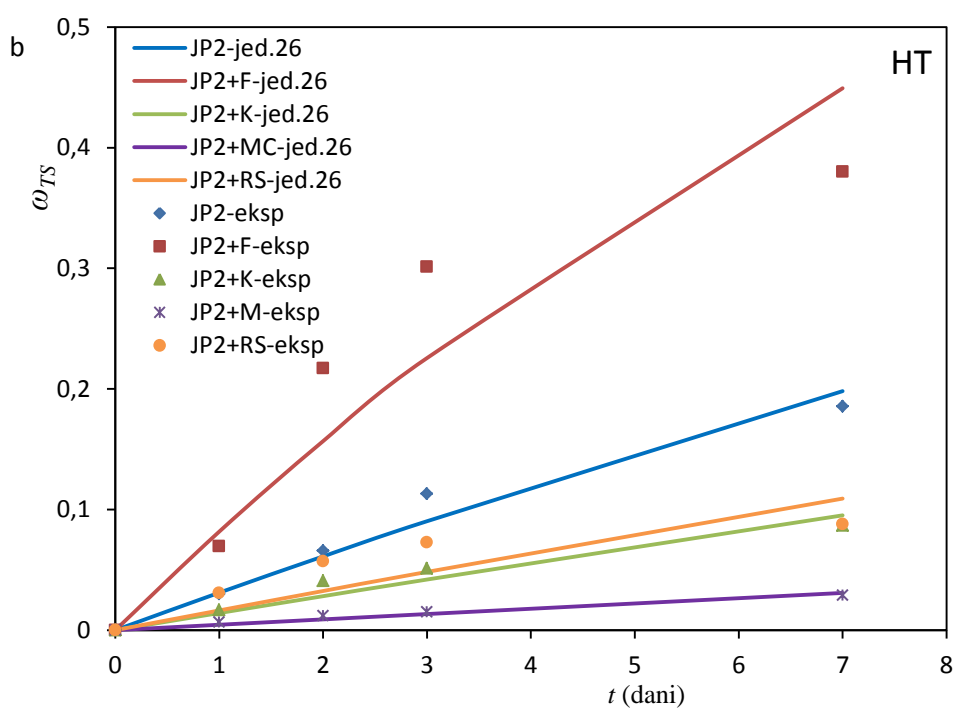
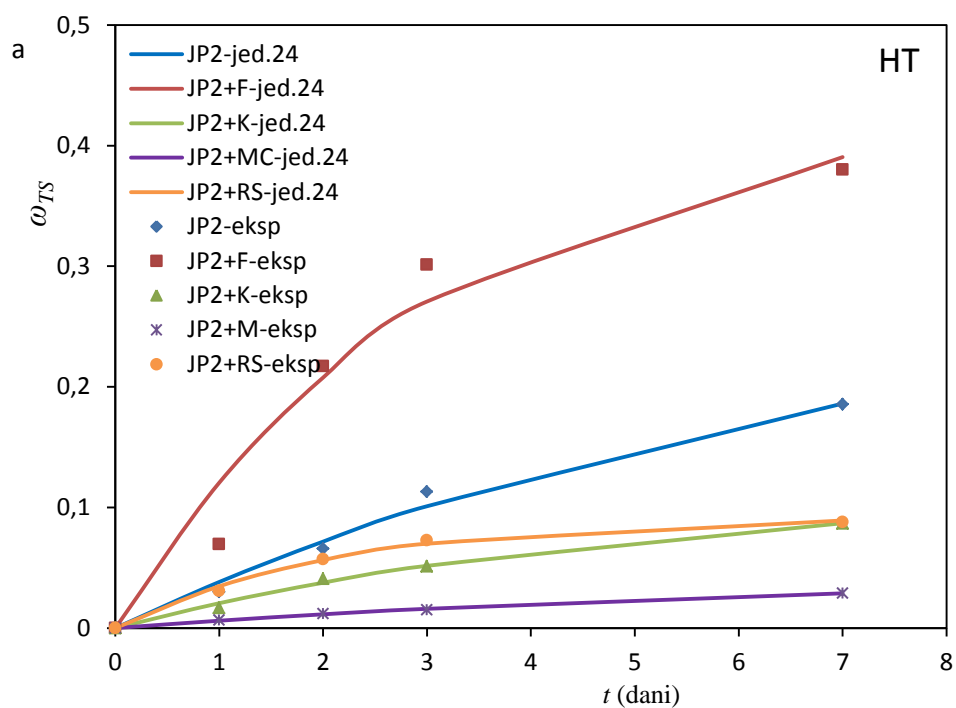
Vrijednosti koeficijenta determinacije govore o reprezentativnosti modela, a kreću se od 0 do 1, model je reprezentativniji što je R^2 bliži 1.¹⁷² Prema Chaddock-voj¹⁷³ ljestvici vrijednosti koeficijenta determinacije moraju iznositi od 0,7 do 1 da bi ispitivani matematički model bio primjenjiv u praksi. Ukoliko su vrijednosti determinacijskog koeficijenta između 0,7 i 0,9 govori se o dobroj primjenjivosti modela, a za slučaj kad su vrijednosti determinacijskog koeficijenta između 0,9 i 0,99 može se reći kako je model vrlo dobar za predviđanje i izračun teorijskih vrijednosti.¹⁷⁴

Na slikama 90-92 prikazane su eksperimentalno dobivene vrijednosti ukupnog gubitka prekidne čvrstoće celuloze (ω_{TS}) nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja za ishodne papire i papire premazane adhezivima. Na slikama su također ucrtane računski dobivene krivulje koje opisuju proces degradacije prema jednadžbama (24) i (26). Iz rezultata je vidljivo kako jednadžba (24) puno bolje opisuje stvarni proces degradacije u odnosu na model postavljen prema jednadžbi (26). Vrijednosti dobivene prema jednadžbi (26) znatno odstupaju od mjerenih. Razlog iz kojeg jednadžba (24) bolje opisuje stvarni proces degradacije je taj što je u njoj uzeta u obzir struktura celuloze koja utječe na hidrolizu molekule, odnosno ω_{TS}^* kapacitet rezerve prekidne čvrstoće. Hidroliza kristalne i amorfne strukture celuloze odvija se različitim brzinama. Reakcija hidrolize amorfne strukture brzo napreduje, dok kristalna struktura hidrolizira bitno sporije.

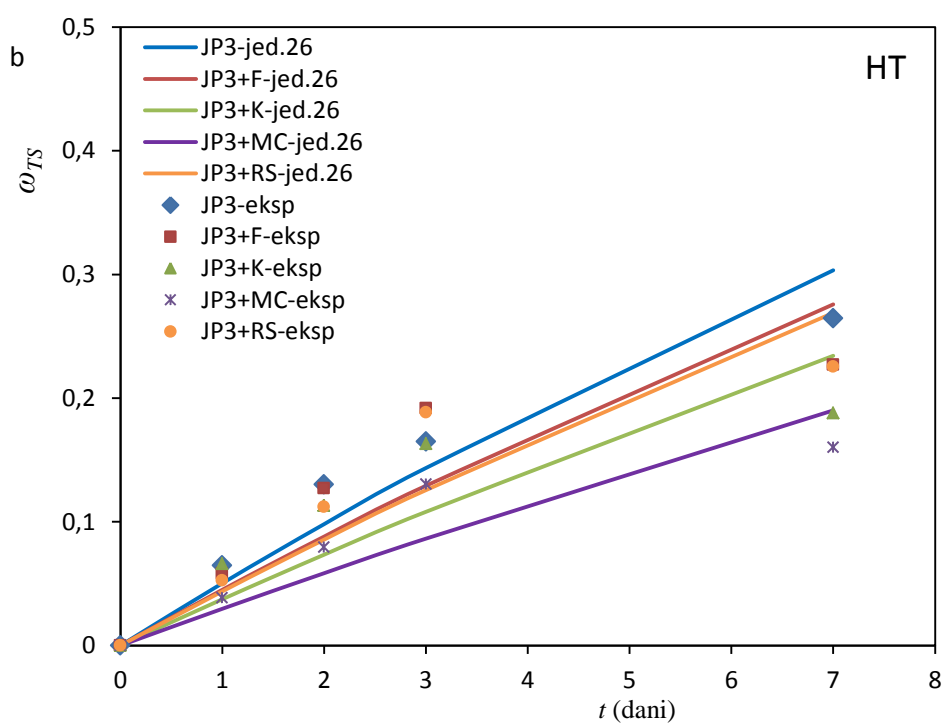
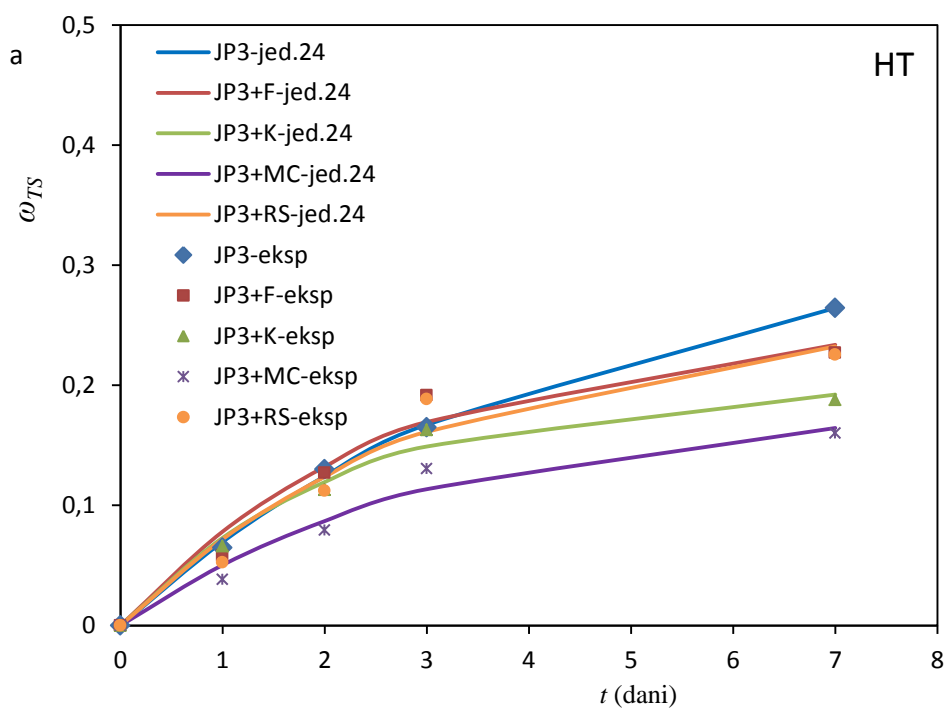
Kako bi se usporedila primjenjivost jednadžbi (24) i (26) za opisivanje tijeka degradacije papira Ding i Wang¹⁵⁹ su starili različite vrste papira u različitim uvjetima: Whatman filter papir i pamučno vlakno hidrolitičkim starenjem na 90 °C i 80 % relativne vlažnosti, izolacijski papir u mineralnom ulju na 120, 130 i 150 °C i Kraft izolacijski papir u ulju za transformatore na 129, 138, 153 i 166 °C. Usporedbom eksperimentalno mjerenih vrijednosti s vrijednostima dobivenim prema jednadžbama (24) i (26), pokazali su kako jednadžba (24) bolje opisuje proces degradacije papira, odnosno kako se računski dobivene vrijednosti prema jednadžbi (24) puno bolje poklapaju s mjerenim vrijednostima u odnosu na vrijednosti izračunate prema jednadžbi (26). Stephens i Whitmore¹⁵⁶ također su u svom radu pokazali da jednadžba (24) dobro opisuje degradaciju molekule celuloze, tako što su hidrolitički starili pamučno, laneno i kozo vlakno na 90 °C i 50 % relativne vlažnosti. Dobivene računске vrijednosti ukupnog gubitka prekidne čvrstoće ω_{TS} prema jednadžbi (24) pokazale su dobro slaganje s mjerenim vrijednostima ukupnog gubitka prekidne čvrstoće ω_{TS} s koeficijentima determinacije $R^2 > 0,95$.



Slika 90. Eksperimentalno dobivene vrijednosti ukupnog gubitka prekidne čvrstoće ω_{TS} nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja papira JP1, JP1+MC, JP1+RS, JP1+K i JP1+F: a) teorijske vrijednosti dobivene prema jednadžbi (24) i b) teorijske vrijednosti dobivene prema jednadžbi (26)



Slika 91. Eksperimentalno dobivene vrijednosti ukupnog gubitka prekidne čvrstoće ω_{TS} nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja papira JP2, JP2+MC, JP2+RS, JP2+K i JP2+F: a) teorijske vrijednosti dobivene prema jednadžbi (24) i b) teorijske vrijednosti dobivene prema jednadžbi (26)



Slika 92. Eksperimentalno dobivene vrijednosti ukupnog gubitka prekidne čvrstoće ω_{TS} nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja papira JP3, JP3+MC, JP3+RS, JP3+K i JP3+F: a) teorijske vrijednosti dobivene prema jednadžbi (24) i b) teorijske vrijednosti dobivene prema jednadžbi (26)

4.6.2. Matematički model degradacije papira djelovanjem UV tretmana

Kako bi se utvrdila primjenjivost gore opisanih jednadžbi (24) i (26) za uzorke ispitivane u ovome radu proračunati su parametri na osnovi mjerenih vrijednosti prekidne čvrstoće nakon različitih vremena UV starenja. Izračuni su napravljeni za ishodne papire JP1, JP2 i JP3 i za papire premazane adhezivima MC, RS, K i F. U tablici 34 prikazane su izračunate vrijednosti koeficijenata prema jednadžbama (24) i (26) na osnovi mjerenih vrijednosti prekidne čvrstoće. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kao i kod hidrolitičkog starenja da vrijednosti kapaciteta rezerve prekidne čvrstoće ω_{TS}^* ne prelazi vrijednost 1 niti za jedan uzorak. Sve vrijednosti determinacijskih koeficijenata R^2 za jednadžbu (24) su veće od 0,91, dok su vrijednosti determinacijskih koeficijenata R^2 za jednadžbu (26) kao i kod hidrolitičkog starenja za većinu uzoraka niže od 0,70.

Tablica 34. Izračunate vrijednosti parametara jednadžbe (24) i (26) ishodnih papira i papira premazanih MC, RS, K i F adhezivima nakon različitih vremena starenja UV zračenjem.

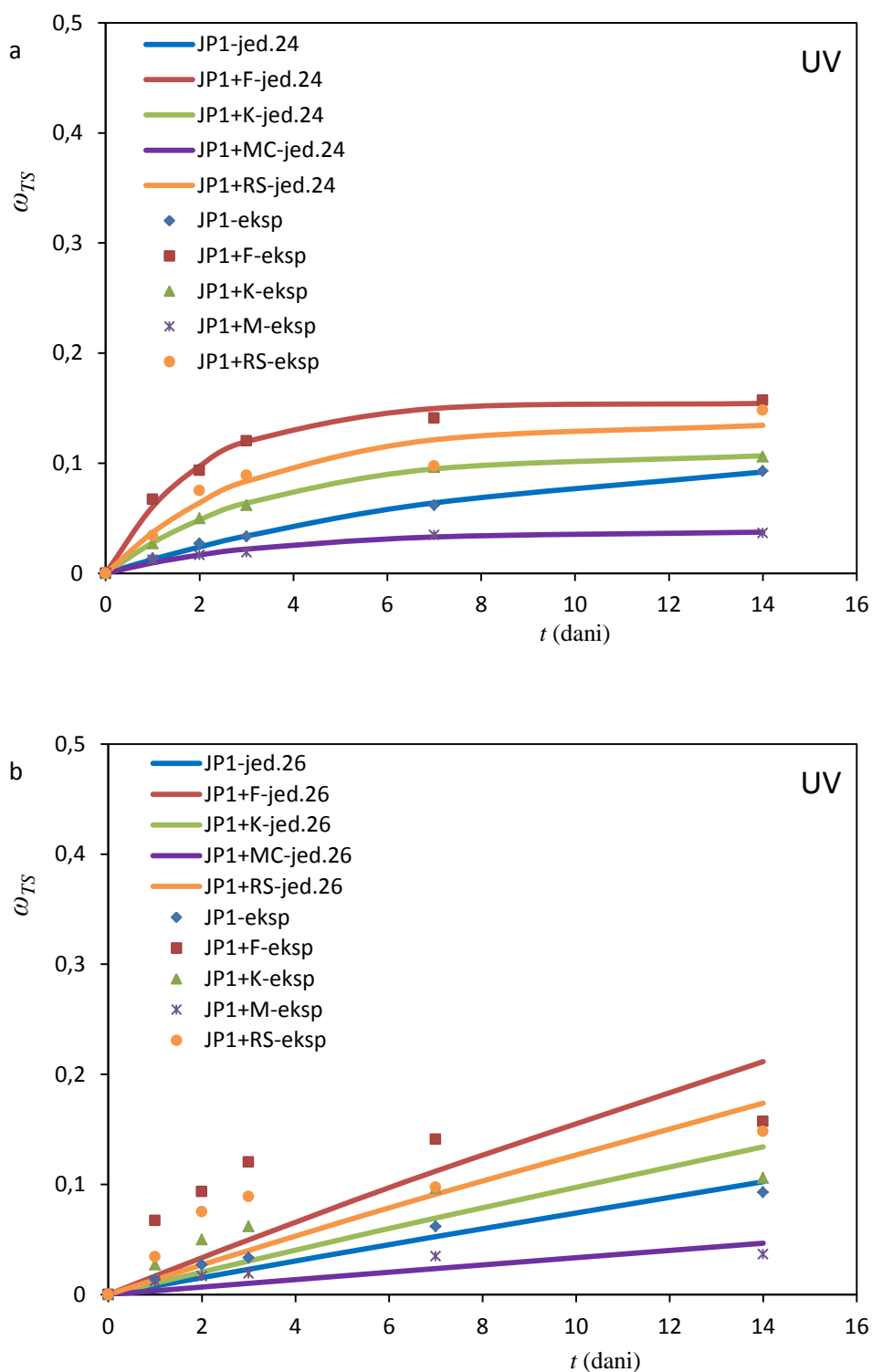
Uzorak	Jednadžba (24)			Jednadžba (26)	
	ω_{TS}^*	k_{TS} (dan ⁻¹)	R^2	C_{TS} (dan ⁻¹)	R^2
UV					
JP1	0,1139	0,1179	0,99647	0,00772	0,92020
JP1+MC	0,1360	0,3181	0,91298	0,00341	0,50700
JP1+RS	0,0381	0,2873	0,97460	0,01364	0,56259
JP1+K	0,1085	0,2961	0,99851	0,01029	0,55057
JP1+F	0,1545	0,4966	0,98571	0,01698	0,15081
JP2	0,5049	0,0477	0,98747	0,02085	0,98569
JP2+MC	0,0931	0,4145	0,93281	0,00955	0,35663
JP2+RS	0,3121	0,0649	0,98614	0,01559	0,97440
JP2+K	0,1223	0,1686	0,99021	0,00984	0,83904
JP2+F	0,2046	0,1672	0,98682	0,01722	0,85827
JP3	0,3371	0,2077	0,93090	0,03403	0,77187
JP3+MC	0,2115	0,3196	0,97410	0,02212	0,52795
JP3+RS	0,2942	0,2767	0,96546	0,03211	0,69377
JP3+K	0,2840	0,1146	0,95820	0,02057	0,91297
JP3+F	0,2639	0,2811	0,99763	0,02801	0,65830

Na slikama 93-95 prikazane su eksperimentalno dobivene vrijednosti ukupnog gubitka prekidne čvrstoće (ω_{TS}) nakon različitih vremena starenja UV zračenjem za ishodne papire i papire premazane adhezivima. Na slikama su također ucrtane računski dobivene krivulje koje opisuju proces degradacije prema jednadžbama (24) i (26).

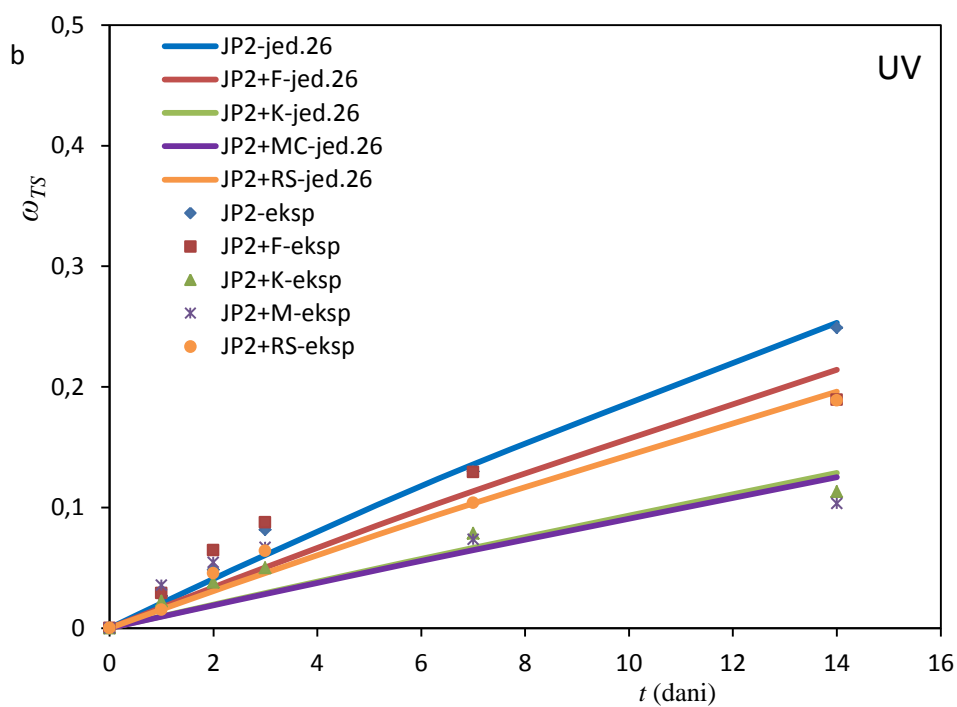
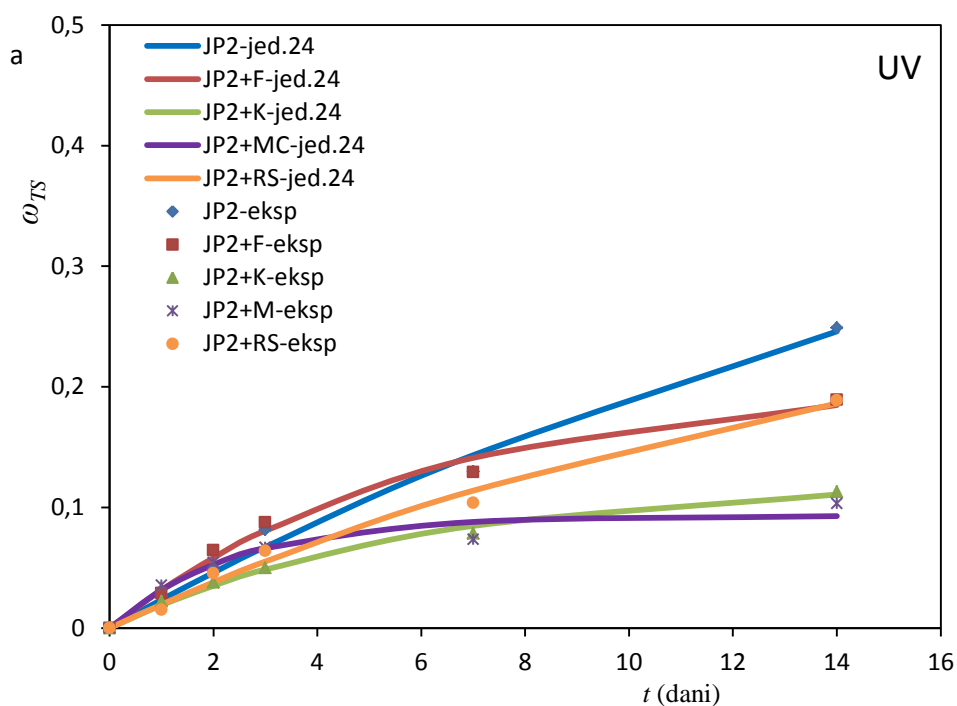
Vidljivo je (slike 93.-95.) da su teorijske vrijednosti dobivene prema jednadžbi (24) u dobrom slaganju s eksperimentalno dobivenim vrijednostima, dok vrijednosti dobivene prema jednadžbi (26) pokazuju bitno veće odstupanje u odnosu na mjerene vrijednosti.

Prema Chaddock-ovoj ljestvici procjene primjenjivosti matematičkog modela, zaključuje se da model opisan jednadžbom (24) dobro opisuje proces degradacije celuloze za različite uvjete starenja, odnosno da unaprijeđena jednadžba degradacije celuloze Ding-a i Wang-a¹⁵⁹ jednadžba (24) puno bolje opisuje degradaciju celuloze u stvarnim uvjetima u odnosu na jednadžbe Moser-a i Dahinden-a¹⁶⁸ te od Gasser-a i suradnika¹⁶⁹ jednadžba (26) koje su se u praksi dugo vremena koristile za procjenu vijeka trajanja celuloze.

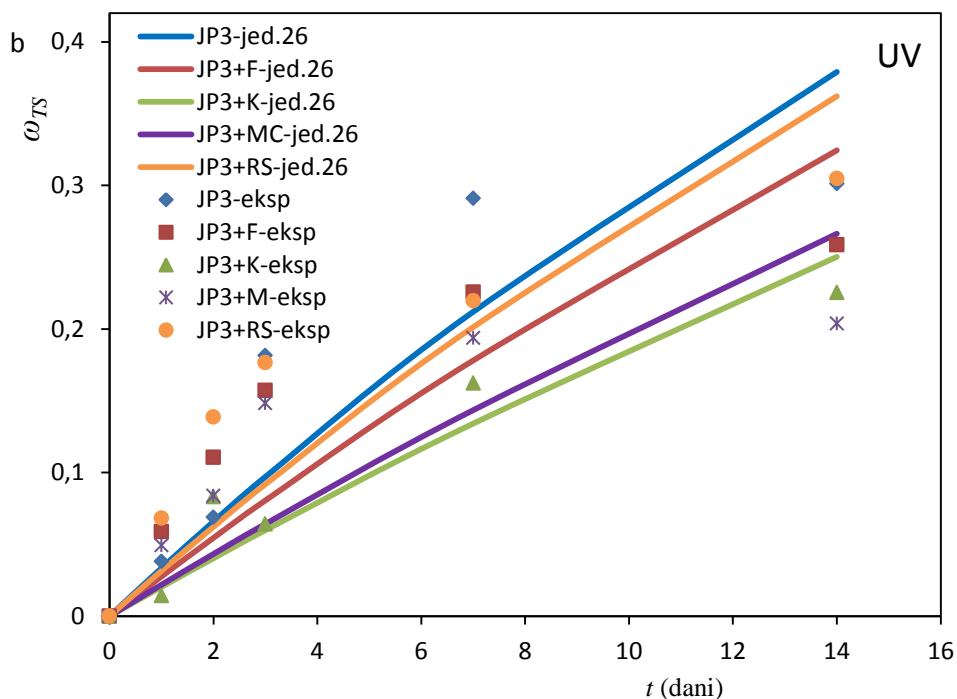
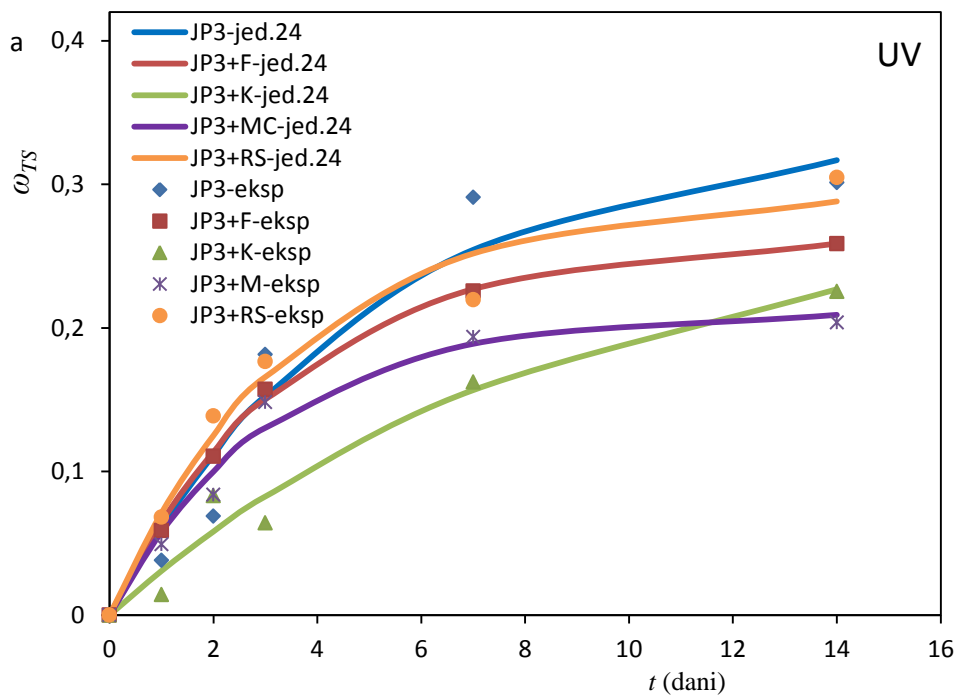
Svi dobiveni rezultati u ovom radu upućuju na zaključak da se degradacija ispitivanih papira i papira premazanih adhezivima tijekom hidrolitičkog i UV starenja može dobro opisati pomoću jednadžbe (24). Koeficijenti iz tablica 33 i 34 dobiveni su računski i vrijede samo za navedeni sustav, te ne upućuju na brzinu degradacije.



Slika 93. Eksperimentalno dobivene vrijednosti ukupnog gubitka prekidne čvrstoće ω_{TS} nakon različitih vremena starenja UV zračenjem papira JP1, JP1+MC, JP1+RS, JP1+K i JP1+F: a) teorijske vrijednosti dobivene prema jednadžbi (24) i b) teorijske vrijednosti dobivene prema jednadžbi (26)



Slika 94. Eksperimentalno dobivene vrijednosti ukupnog gubitka prekidne čvrstoće ω_{TS} nakon različitih vremena starenja UV zračenjem papira JP2, JP2+MC, JP2+RS, JP2+K i JP2+F: a) teorijske vrijednosti dobivene prema jednadžbi (24) i b) teorijske vrijednosti dobivene prema jednadžbi (26)



Slika 95. Eksperimentalno dobivene vrijednosti ukupnog gubitka prekidne čvrstoće ω_{TS} nakon različitih vremena starenja UV zračenjem papira JP3, JP3+MC, JP3+RS, JP3+K i JP3+F: a) teorijske vrijednosti dobivene prema jednadžbi (24) i b) teorijske vrijednosti dobivene prema jednadžbi (26)

4.7. REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE

Među molekulama celuloze prostorni raspored hidroksilnih skupina omogućava nastajanje vodikovih veza, koje su tako pravilne i dobro raspoređene da daju celulozi trodimenzijsku strukturu svojstvenu kristalnim tvarima. Međutim, celuloza nema kristalnu strukturu dužinom cijelog lanca, već su kristalna područja isprekidana područjima amorfne strukture. Iz tog razloga važna karakteristika o kojoj ovise svojstva celuloze je njena kristalnost. Kristalnost utječe na različita svojstva materijala poput krutosti, specifičnog volumena, specifične težine, specifičnog toplinskog kapaciteta, reaktivnosti i na ostala svojstva.^{175,176} U početnoj fazi starenja celuloze dolazi do razgradnje amornog dijela molekule, uslijed čega dolazi do povećanja kristalnosti i do pregrupiranja i porasta unutar i između molekulnih vodikovih veza unutar kristalne strukture.¹⁷⁷ Porastom temperature starenja i relativne vlažnosti, adsorbirana voda omogućava veću pokretljivost celuloznih lanaca na kojima je već došlo do degradacije, pa dolazi do nastajanja nove organizirane strukture unutar molekule.¹⁷⁸ Daljnjim starenjem dolazi do slabljenja vodikovih veza unutar kristalne strukture i do razgradnje kristalnog dijela.

Kako bi se uočile strukturne promjene koje se događaju tijekom vremena u molekuli celuloze DSC metodom praćene su promjene koje nastaju u papiru prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog i UV starenja za ishodne papire JP1, JP2 i JP3 premazane različitim adhezivima MC, RS, K i F.

Na osnovi dobivenih DSC krivulja utvrđene su vrijednosti tališta (T_f) i entalpije taljenja (ΔH_f) ishodnih japanskih papira i papira premazanih adhezivima, prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog i UV starenja.

4.7.1. DSC analiza hidrolitički starenog papira

Kako bi se utvrdile strukturne različitosti ispitivanih ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 analizirane su značajke iz mjerenih DSC krivulja.

Na slikama 96, 101 i 106 (PRILOG 1) prikazane su DSC krivulje ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja.

Celuloza je linearna makromolekula kristalne strukture, pa se očekuje pojava taljenja tijekom zagrijavanja. S druge strane, makromolekulni lanci celuloze sastoje se od eterskih veza -O-, koje su relativno slabe kemijske veze koje se mogu razoriti s toplinskom energijom

manjom od energije potrebne za taljenje. Kao rezultat toga dolazi do degradacije i razgradnje celuloze prije taljenja.

Na DSC krivuljama vidljiva su četiri karakteristična područja. U području I od 50-160 °C dolazi uslijed zagrijavanja do gubitka vezane vode unutar molekule celuloze. U području II od 160-300 °C započinje depolimerizacija te dolazi do pregrupiranja i jačanja vodikovih veza u papiru koji sad ima smanjen sadržaj vode. Ovo je područje gdje se uočava staklasti prijelaz ukoliko je prisutan. Područje III od 300-400 °C vezano je za potpunu toplinsku degradaciju celuloze. U tom području uočljiv je karakterističan prijelaz čiji oblik i pozicija ovise o početnom stupnju polimerizacije, tako da s porastom degradacije molekule prijelaz postaje manje izražen. Potpuna piroliza celuloze odvija se nakon 500 °C.

Moise i suradnici¹⁷⁹ ispitivali su promjene koje se događaju u papiru nakon starenja gama zračenjem, a promjene su pratili DSC i TG tehnikom. Rezultati su pokazali da s porastom vremena starenja gama zračenjem dolazi do sniženja vrijednosti temperature taljenja, T_t . Gama zračenje uzrokuje depolimerizaciju molekule celuloze, a kao posljedica na DSC krivuljama uočava se sniženje temperature taljenja. U svojim DSC mjerenjima nisu uočili pojavu staklastog prijelaza. Izostanak staklastog prijelaza objasnili su postojanjem nasumičnih intermolekulnih veza unutar amornog dijela celuloze. Naime struktura celuloze je nehomogena na mikroskopskom nivou pa se fazne promjene moraju promatrati unutar granica pojedine strukturne cjeline. Franceschi i suradnici¹⁸⁰ su ispitivali svojstva papira tijekom oksidacije, a promjene su pratili FTIR, DSC i TG tehnikama. Rezultati DSC mjerenja pokazali su kao i u prethodnom radu kako se temperatura taljenja celuloze pomiče prema nižim vrijednostima s porastom degradacije molekule celuloze.

Usporedbom ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 vidljivo je da različite vrijednosti temperature minimuma endotema ovise o vrsti japanskog papira. Najviša vrijednost temperature endotermnog prijelaza dobivena je za papir JP1, zatim za papir JP2, dok je vrijednost za JP3 najniža. Očito je da papir JP1 ima uređeniju kristalnu strukturu u odnosu na papire JP2 i JP3. U području temperatura od 160-300 °C kod ishodnih papira na DSC krivuljama nije uočen staklasti prijelaz.

Poletto i suradnici¹⁸¹ određivali su kristalnost celuloznih vlakana dobivenih iz različitih izvora i istraživali su kako kristalnost celuloze utječe na njena svojstva i stabilnost tijekom starenja pomoću FTIR spektroskopije, rendgenske difrakcije i TGA tehnike. Pokazali su kako celuloze dobivene iz različitih izvora imaju različit indeks kristalnosti, odnosno različit udio kristalne faze u odnosu na amorfnu. Pokazali su kako porastom kristalnosti dolazi

do povećanja krutosti, te do sniženja fleksibilnosti celuloznog vlakna, ali dolazi do porasta toplinske stabilnosti.

Kako bi se utvrdile promjene koje se događaju premazivanjem adheziva MC, RS, K i F na ishodne papire JP1, JP2 i JP3 analizirane su značajke strukturnih promjena iz mjerenih DSC krivulja.

Na slikama 96-110 (PRILOG 1) prikazane su DSC krivulje ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 premazanih adhezivima prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja. Na DSC krivuljama papira premazanih adhezivima u području temperatura od 160 do 300 °C također nije uočen staklasti prijelaz.

U tablicama 35-37 prikazane su vrijednosti temperature minimuma endoternog prijelaza temperature taljenja (T_i) dobivene DSC analizom ishodnih papira i papira premazanih adhezivima prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja.

Nanošenjem adheziva na papire JP1, JP2 i JP3 (tablice 35.-37.) dolazi do porasta temperature taljenja. Adheziv prodire u strukturu papira što rezultira uređenijom strukturom jer se stvaraju nove i preslaguju postojeće međumolekulne i unutarmolekulne veze, što ima za posljedicu porast temperature taljenja.

Trivedi i suradnici¹⁸² ispitivali su svojstva hidroksietil celuloze i hidroksipropil celuloze DSC i TGA tehnikama. Rezultati DSC mjerenja pokazali su da se temperatura taljenja hidroksipropil celuloze javlja kod 343,86 °C. Bocharnikova i suradnici¹⁸³ različitim su metodama ispitivali strukturu i termodinamičke parametre točke taljenja škroba u ovisnosti o različitom udjelu amiloze. Dobiveni rezultati pokazali su kako je temperatura taljenja škroba ovisna o udjelu amiloze, a nalazi se u temperaturnom području od 329,7 °C do 336,6 °C. Temperatura taljenja MC prema literaturi¹⁸⁴ nalazi se između 290 °C i 305 °C.

Kako bi se utvrdile promjene koje se događaju s ishodnim papirima JP1, JP2 i JP3 tijekom hidrolitičkog starenja analizirane su značajke strukturnih promjena iz mjerenih DSC krivulja. Pod utjecajem hidrolitičkog starenja temperatura taljenja papira JP1, JP2 i JP3 (tablice 35.-37.) raste s vremenom starenja (do trećeg dana), a zatim se pomiče prema nižim temperaturama. Vjerojatno na početku starenja kod ishodnih papira dolazi do degradacije amorfne celuloze tako da se temperatura taljenja pomiče prema višim vrijednostima s vremenom starenja jer se povećava udio kristalne celuloze¹⁸⁵. Uslijed povećane adsorpcije vode u papiru povećava se mogućnost stvaranja novih unutar i međumolekularnih vodikovih veza koje čine novu organiziranu strukturu na početku starenja papira. Daljnjim starenjem dolazi do degradacije kristalne celuloze, pa se temperatura taljenja pomiče prema nižim vrijednostima s daljnjim porastom hidrolitičkog starenja. Nakon 7 dana hidrolitičkog starenja

temperatura taljenja (T_f) pomiče se prema nižim vrijednostima za sve japanske papire jer započinje degradacija kristalne celuloze što rezultira manje uređenom strukturom.

Kako bi se utvrdile promjene koje se događaju premazivanjem adheziva MC, RS, K i F na papire JP1, JP2 i JP3 tijekom hidrolitičkog starenja analizirane su značajke strukturnih promjena iz mjerenih DSC krivulja.

Hidrolitičkim starenjem papira JP1, JP2 i JP3 premazanih s MC, RS i K dolazi do porasta temperature taljenja tijekom kraćeg vremena, a zatim se daljnjim starenjem temperatura taljenja snižava kao i kod ishodnih papira. U početku starenja (3 dana) dolazi do razgradnje amorfnje celuloze i adheziva što ima za posljedicu porast temperature taljenja. Daljnjim starenjem dolazi do potpune razgradnje amorfnje celuloze i adheziva, pa počinje razgradnja i kristalne celuloze što rezultira sniženjem temperature taljenja.

Temperatura taljenja nakon 7 dana hidrolitičkog starenja japanskih papira premazanih MC, RS i K adhezivima (tablice 35.-37.) viša je u odnosu na temperaturu taljenja ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 što ukazuje na zaštitni učinak adheziva i odgođenu degradaciju kristalne celuloze. Jedino laminacijom papira filmoplastom R (JP1+F, JP2+F i JP3+F) dolazi do sniženja temperature taljenja od prvog dana starenja, a temperatura taljenja je nakon 7 dana hidrolitičkog starenja niža u odnosu na ishodne japanske papire starene 7 dana. I ovdje kao i kod ostalih ispitivanja može se zaključiti kako površinski nanesen filmoplast R ne štiti papir od degradacije već doprinosi značajnijoj degradaciji papira.

Iz ovih rezultata može se zaključiti da sloj adheziva MC, K i R ima zaštitni učinak na japanske papire tijekom hidrolitičkog starenja, odnosno doprinosi usporavanju procesa degradacije celuloze tijekom procesa starenja.

U tablicama 38-40 prikazane su entalpije taljenja (ΔH_f) dobivene DSC analizom ishodnih papira i papira premazanih različitim adhezivima prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja.

Tablica 35. Temperature taljenja (T_t) dobivene DSC analizom papira JP1, JP1+MC, JP1+RS, JP1+K i JP1+F prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

t / dani	T_t (°C)				
	JP1	JP1+MC	JP1+RS	JP1+K	JP1+F
HT					
0	370,8	362,8	371,9	376,7	369,4
1	374,2	370,8	373,6	377,8	368,9
2	375,7	375,4	375,2	378,4	369,6
3	371,8	372,2	374,6	375,3	368,4
7	372,5	320,3	375,8	376,2	367,4

Tablica 36. Temperature taljenja (T_t) dobivene DSC analizom papira JP2, JP2+MC, JP2+RS, JP2+K i JP2+F prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

t / dani	T_t (°C)				
	JP2	JP2+MC	JP2+RS	JP2+K	JP2+F
HT					
0	352,0	355,5	359,9	364,2	363,5
1	356,7	364,8	362,1	363,8	359,5
2	363,2	363,7	363,3	366,1	359,5
3	364,5	358,7	365,9	371,6	359,2
7	364,4	366,8	359,3	365,5	358,9

Tablica 37. Temperature taljenja (T_t) dobivene DSC analizom papira JP3, JP3+MC, JP3+RS, JP3+K i JP3+F prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

t / dani	T_t (°C)				
	JP3	JP3+MC	JP3+RS	JP3+K	JP3+F
HT					
0	340,4	347,7	344,2	344,0	357,7
1	341,8	345,3	354,5	357,1	355,6
2	344,5	349,6	348,2	352,9	355,1
3	346,6	345,4	351,0	359,8	354,9
7	338,1	351,3	354,3	350,6	354,1

Tablica 38. Entalpije taljenja (ΔH_t) dobivene DSC analizom papira JP1, JP1+MC, JP1+RS, JP1+K i JP1+F prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

t / dani	Entalpija taljenja (ΔH_t)				
	JP1	JP1+MC	JP1+RS	JP1+K	JP1+F
HT					
0	128,59	136,19	134,83	169,18	119,00
1	114,17	126,00	172,79	167,34	145,67
2	180,97	167,30	175,25	165,72	172,85
3	117,17	105,98	92,61	110,74	70,41
7	49,48	71,03	52,26	83,04	123,83

Tablica 39. Entalpije taljenja (ΔH_t) dobivene DSC analizom papira JP2, JP2+MC, JP2+RS, JP2+K i JP2+F prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

Entalpija taljenja (ΔH_t)					
t / dani	JP2	JP2+MC	JP2+RS	JP2+K	JP2+F
HT					
0	248,84	113,91	147,50	172,22	141,23
1	265,19	104,23	162,50	166,61	133,47
2	194,38	176,42	182,88	181,18	111,32
3	193,42	123,44	190,88	174,16	131,77
7	177,45	245,98	120,68	173,63	125,01

Tablica 40. Entalpije taljenja (ΔH_t) dobivene DSC analizom papira JP3, JP3+MC, JP3+RS, JP3+K i JP3+F prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja

Entalpija taljenja (ΔH_t)					
t / dani	JP3	JP3+MC	JP3+RS	JP3+K	JP3+F
HT					
0	150,64	139,16	166,46	192,38	191,23
1	188,55	146,08	178,82	188,84	164,23
2	214,68	199,03	228,91	252,45	127,31
3	233,34	223,82	129,12	220,25	139,39
7	100,51	154,33	162,35	132,91	218,09

Tijekom hidrolitičkog starenja kod papira JP1, JP2 i JP3 (tablice 38.-40.) do 3 dana vrijednost entalpije taljenja se povećava dok se daljnjim porastom vremena starenja vrijednost entalpije taljenja snižava.

Kod ishodnih papira i papira premazanih adhezivima (tablice 38.-40.) uočava se jednaki trend porasta entalpije taljenja do 3 dana starenja, a kasnije se vrijednost entalpije taljenja smanjuje s porastom vremena hidrolitičkog starenja.

Porast entalpije taljenja kod ishodnih papira i papira premazanih adhezivima u početku starenja može se pripisati nastajanju većeg udjela kristalne strukture uslijed fizikalnog umreženja i pregrupiranja međumolekulnih i unutarmolekulnih veza. Porastom vremena starenja dolazi do razgradnje kristalne strukture i molekule celuloze što rezultira manjim udjelom kristalne strukture odnosno sniženjem vrijednosti entalpija taljenja.

4.7.2. DSC analiza UV starenog papira

U tablicama 41-43 prikazane su temperature taljenja (T_t) dobivene DSC analizom ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih adhezivima MC, RS, K i F prije i nakon različitih vremena starenja UV zračenjem.

Tablica 41. Temperature taljenja (T_t) dobivene DSC analizom papira JP1, JP1+MC, JP1+RS, JP1+K i JP1+F prije i nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

t / dani	T_t (°C)				
	JP1	JP1+MC	JP1+RS	JP1+K	JP1+F
UV					
0	370,8	362,8	371,9	376,7	369,4
1	373,8	360,8	370,9	373,0	390,1
2	374,1	361,7	370,8	374,0	380,5
3	370,4	363,2	368,0	375,9	372,4
7	370,2	365,8	370,0	370,7	378,9

Tablica 42. Temperature taljenja (T_t) dobivene DSC analizom papira JP2, JP2+MC, JP2+RS, JP2+K i JP2+F prije i nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

t / dani	T_t (°C)				
	JP2	JP2+MC	JP2+RS	JP2+K	JP2+F
UV					
0	352,0	355,5	359,9	364,2	363,5
1	358,4	357,5	361,5	362,0	389,6
2	359,9	366,5	364,8	363,6	390,4
3	359,0	365,4	365,8	364,6	390,2
7	355,0	369,2	367,2	365,2	387,9

Tablica 43. Temperature taljenja (T_t) dobivene DSC analizom papira JP3, JP3+MC, JP3+RS, JP3+K i JP3+F prije i nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

t / dani	T_t (°C)				
	JP3	JP3+MC	JP3+RS	JP3+K	JP3+F
UV					
0	340,4	347,7	344,2	344,0	357,7
1	340,8	335,1	340,3	345,2	360,4
2	334,5	348,1	355,5	347,9	370,8
3	340,5	349,9	350,3	349,7	390,1
7	345,9	352,6	355,5	352,2	390,2

Kako bi se utvrdile promjene koje se događaju sa ishodnim papirima JP1, JP2 i JP3 tijekom UV starenja analizirane su značajke strukturnih promjena iz mjerenih DSC krivulja.

Iz rezultata je vidljivo da temperatura taljenja (T_f) ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 raste s porastom vremena starenja UV zračenjem što se može pripisati nastajanju uređenije kristalne strukture uvjetovane zračenjem papira. To se može objasniti posljedicom reorganiziranja i stvaranja novih međumolekulnih vodikovih veza. Osim toga prijašnji rezultati (kontaktni kut i FTIR) pokazali su kako kod starenja UV zračenjem dolazi do značajnog porasta karbonilnih i karboksilnih skupina i porasta hidrofobnosti u odnosu na hidrolitičko starenje. Karbonilne i karboksilne skupine koje nastaju zračenjem jednog lanca vežu se s hidroksilnim skupinama susjednog lanaca pri čemu tvore esterske veze.¹⁸⁶ Uslijed spomenutih promjena papir postaje krući što rezultira porastom rasteznih modula (E) s porastom vremena UV zračenja, dok se čvrstoća i DP smanjuju.

Iz dobivenih rezultata očito je da se degradacija celuloze pri različitim uvjetima starenja odvija različitim mehanizmima, što je već utvrđeno i prethodnim ispitivanjima kontaktnog kuta, mjerenjem DP -a, mehaničkim ispitivanjima i FTIR spektroskopijom.

Kako bi se utvrdile promjene koje se događaju sa ishodnim papirima JP1, JP2 i JP3 premazane adhezivima tijekom UV starenja analizirane su značajke strukturnih promjena iz mjerenih DSC krivulja.

Za papire JP1, JP2 i JP3 premazane adhezivima MC, RS i K temperatura taljenja (T_f) u pravilu raste s porastom vremena UV zračenja kao posljedica promjena u kristalnoj strukturi kao i kod ishodnih papira. Vrijednosti temperatura taljenja (T_f) papira premazanih MC, RS i K adhezivima nakon 7 dana starenja UV zračenjem više su u odnosu na ishodne JP1, JP2 i JP3 papire UV starene 7 dana.

Dobiveni rezultati ukazuju na nastajanje uređenijih kristalnih formi i zaštitni učinak adheziva prema UV starenju.

Za razliku od hidrolitičkog starenja, laminiranjem JP1, JP2 i JP3 papira s filmoplastom R temperatura taljenja pomiče se prema višim temperaturama s porastom vremena UV zračenja. Dobiveni rezultati su posljedica promjena u strukturi i filmoplasta R i papira uvjetovanih UV zračenjem. Ova mjerenja ukazuju na stabilnost sloja filmoplasta R prema UV zračenju, što je pokazano i FTIR-ATR analizom i mjerenjem rasteznih svojstava papira. Međutim, niže vrijednosti stupnja degradacije papira (DP vrijednost) kada je prisutan filmoplast R na površini papira potvrđuju da sloj filmoplasta doprinosi ubrzanoj degradaciji papira.

U tablicama 44-46 prikazane su entalpije taljenja (ΔH_t) dobivene DSC analizom ishodnih JP1, JP2 i JP3 papira i papira premazanih adhezivima MC, RS, K i F prije i nakon različitih vremena starenja UV zračenjem.

Tablica 44. Entalpije taljenja (ΔH_t) dobivene DSC analizom papira JP1, JP1+MC, JP1+RS, JP1+K i JP1+F prije i nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

Entalpija taljenja (ΔH_t)					
t / dani	JP1	JP1+MC	JP1+RS	JP1+K	JP1+F
UV					
0	128,59	136,19	134,83	169,18	119,00
1	188,27	145,67	142,43	110,73	79,77
2	144,99	152,54	134,78	165,18	126,23
3	156,05	135,53	131,89	125,14	155,79
7	125,38	181,37	147,50	156,90	195,31

Tablica 45. Entalpije taljenja (ΔH_t) dobivene DSC analizom papira JP2, JP2+MC, JP2+RS, JP2+K i JP2+F prije i nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

Entalpija taljenja (ΔH_t)					
t / dani	JP2	JP2+MC	JP2+RS	JP2+K	JP2+F
UV					
0	248,84	113,91	147,50	172,22	141,23
1	246,62	89,19	184,44	220,70	120,86
2	226,59	174,00	234,85	189,76	138,34
3	188,05	169,54	113,03	141,95	143,91
7	146,16	118,80	136,99	228,91	152,16

Tablica 46. Entalpije taljenja (ΔH_t) dobivene DSC analizom papira JP3, JP3+MC, JP3+RS, JP3+K i JP3+F prije i nakon različitih vremena starenja UV zračenjem

Entalpija taljenja (ΔH_t)					
t / dani	JP3	JP3+MC	JP3+RS	JP3+K	JP3+F
0	150,64	139,16	166,46	192,38	191,23
1	167,34	124,16	187,04	162,72	178,54
2	174,36	147,52	197,77	158,12	157,43
3	185,66	156,60	178,94	141,67	117,88
7	122,96	167,56	168,76	151,14	146,40

Iz tablica 44-46 vidljivo je da do 3. dana vrijednosti entalpije taljenja (ΔH) papira JP1, JP2 i JP3 rastu s porastom vremena UV zračenja, a zatim se smanjuju nakon 7 dana zračenja.

Kod papira JP1, JP2 i JP3 premazanih adhezivima vrijednosti entalpija taljenja više su i nakon 7 dana UV starenja u odnosu na ishodne papire što ukazuje na zaštitni učinak sloja adheziva i odgođenu razgradnju kristalne faze celuloze.

Porast entalpije taljenja kako ishodnih papira tako i papira premazanih adhezivima u početku starenja povezan je s umrežavanjem i pregrupiranjem međumolekulnih i unutarmolekulnih veza pri čemu dolazi do porasta kristalnosti.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se tijekom hidrolitičkog i UV starenja papira premazanih adhezivima MC, RS i K u odnosu na ishodne papire usporava proces degradacije dok sloj filmoplasta R dodatno ubrzava degradaciju papira.

4.8. REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE

Udio kristalne faze u molekuli celuloze bitan je parametar o kojem ovise mnoga fizikalno-kemijska svojstva papira¹⁸⁷. Pored DSC tehnike kojom se mogu pratiti strukturne promjene koje nastaju uslijed starenja, često se koristi i TGA tehnika kojom se mogu pratiti promjene toplinske stabilnosti u korelaciji s promjenama u strukturi.

Na TG krivuljama papira (celuloze) tri su karakteristična područja. U području I do 200 °C dolazi do neznatnog gubitka mase uslijed isparavanja adsorbirane vode. U području II između 240 °C i 400 °C dolazi do razgradnje molekule celuloze, pri čemu dolazi do kidanja glikozidnih veza, depolimerizacije te promjene kristalne strukture celuloze uslijed čega nastaju CO₂, H₂O i razni ugljikovodici.^{188,189} U području III iznad 500°C manje su značajne promjene mase s porastom temperature te u tom području temperatura dolazi do potpune pirolize celuloze i nastajanja pepela.

Na osnovi dobivenih TG i DTG krivulja očitane su temperatura početka razgradnje (T^o_1 onset), temperatura završetka razgradnje (T^o_2 onset), gubitak mase uzorka do 200 °C (Δm), temperatura pri kojoj dolazi do 5 % gubitka mase ($T_{5\%}$), temperatura pri kojoj dolazi do 50 % gubitka mase ($T_{50\%}$), ostatak (R) i temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) ishodnih japanskih papira JP1, JP2 i JP3i papira premazanih adhezivima MC, RS, K i F, prije i nakon 7 dana hidrolitičkog i UV starenja.

4.8.1. TGA analiza hidrolitički starenog papira

Na slikama 111-119 (PRILOG 1) prikazane su TG krivulje ishodnih JP1, JP2 i JP3 papira i papira premazanih adhezivima MC, RS, K i F prije i nakon 7 dana hidrolitičkog i UV starenja.

U tablicama 47-50 prikazane su temperatura početka razgradnje (T°_1 onset), temperatura završetka razgradnje (T°_2 onset), gubitak mase uzorka do 200 °C (Δm), temperatura pri kojoj dolazi do 5 % gubitka mase ($T_{5\%}$), temperatura pri kojoj dolazi do 50 % gubitka mase ($T_{50\%}$), ostatak (R) i temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{\max}) ishodnih papira JP1 JP2 i JP3 i papira premazanih adhezivima MC, RS, K i F.

Kako bi se utvrdile razlike toplinske stabilnosti ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 analizirane su značajke iz mjerenih TG krivulja.

Iz tablica 47-49 vidljivo je da su temperatura početka razgradnje (T°_1 onset), temperatura završetka razgradnje (T°_2 onset), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{\max}) i temperatura pri kojoj dolazi do 50 % gubitka mase ($T_{50\%}$) najviše za papir JP1, zatim slijedi JP2 dok su vrijednosti temperatura za JP3 najniže.

Dobiveni rezultati za papir JP1 posljedica su najvećeg udjela kristalne celuloze u odnosu na papire JP2 i JP3. Papir JP3 ima najmanji udio kristalne celuloze što su pokazala i DSC mjerenja. Poletto¹⁹⁰ i suradnici uspoređivali su toplinska svojstva različitih uzoraka celuloze. U TGA rezultatima pokazali su kako porastom kristalnosti celuloze raste udio vodikovih veza između celuloznih lanaca a time raste i njena toplinska stabilnost. Također su pokazali kako je temperatura početka razgradnje (T°_1 onset) povezana sa stupnjem kristalnosti. Što je veća kristalnost ispitivanog uzorka viša je i temperature početka razgradnje (T°_1 onset).

Kako bi se utvrdile promjene toplinske stabilnosti papira premazivanjem adheziva MC, RS, K i F na ishodne papire JP1, JP2 i JP3 analizirane su značajke iz mjerenih TG krivulja.

Nanošenjem adheziva MC, RS i F na papire JP1 i JP2 (tablice 47. i 48.) dolazi do sniženja temperature početka razgradnje (T°_1 onset) jer razgradnja adheziva počinje na nižoj temperaturi od temperature razgradnje JP1 i JP2. Nanošenjem adheziva K na papire JP1 i JP2 dolazi do porasta temperature početka razgradnje (T°_1 onset) jer je K toplinski stabilniji u odnosu na ostale adhezive i ishodne japanske papire JP1 i JP2. Nanošenjem adheziva na papir JP3 (tablica 49.) dolazi do porasta temperature početka razgradnje za sve ispitivane adhezive (T°_1 onset) jer razgradnja svih adheziva počinje na višoj temperaturi u odnosu na papir JP3.

Evidentno je kod papira JP3 kako sloj adheziva „štiti“ papir od toplinske razgradnje sve do temperature kad počinje razgradnja i samog adheziva, a tada počinje i razgradnja papira. Temperature početka razgradnje (T°_1 onset) japanskih papira premazanih adhezivima najniže su kada su premazani s RS, a najviše kad su premazani s K. Rezultati ukazuju na manju toplinsku stabilnost rižinog škroba u odnosu na ostale adhezive MC, K i F. Aggarwal i suradnici¹⁹¹ u svom radu ispitivali su toplinska svojstva škroba TGA i DSC metodom, a rezultati su pokazali kako temperatura početka razgradnje škroba (T°_1 onset) pri brzini zagrijavanja 10 °C/min iznosi oko 285 °C, dok su Filho i suradnici¹⁹² u svojim TGA mjerenjima pokazali kako temperatura početka razgradnje (T°_1 onset) pri brzini zagrijavanja 20 °C/min za metil celulozu iznosi 325 °C. Trivedi i suradnici¹⁹³ ispitivali su svojstva hidroksietil i hidroksimetil celuloze XRD, DSC i TGA tehnikama. U rezultatima su prikazali kako temperatura početka razgradnje hidroksipropil celuloze (klucel) (T°_1 onset) pri brzini zagrijavanja 5 °C/min iznosi 350 °C. Iz tablice 50 vidljivo je da je izmjerena temperatura početka razgradnje (T°_1 onset) filmoplasta R pri 10 °C/min 327,72 °C, dok je za klucel (K) pri istoj brzini zagrijavanja temperatura početka razgradnje (T°_1 onset) 337,49 °C.

Prema literaturnim spoznajama temperatura početka razgradnje (T°_1 onset) adheziva K znatno je viša u odnosu na MC, RS i F, pa su stoga i temperature početka razgradnje (T°_1 onset) za papire premazane s K više u odnosu na temperature dobivene premazivanjem papira ostalim adhezivima. Temperatura završetka razgradnje premazivanjem adheziva raste za sva tri japanska papira iz čega je vidljivo kako je sustav papir/adheziv temperaturno stabilniji u odnosu na sam papir jer je potrebna viša temperatura za potpunu razgradnju.

Premazivanjem papira adhezivima temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) snižava se za papire JP1 i JP2 dok za papir JP3 vrijednost temperature raste. Ovo se može objasniti činjenicom da se papir JP3 razgrađuje na nižoj temperaturi u odnosu na papire JP1 i JP2. Papir JP3 se razgrađuje na nižoj temperaturi u odnosu na ispitivane adhezive pa je iz tog razloga temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) kod papira JP3 premazanog adhezivima viša u odnosu na ishodni JP3.

Do 200 °C gubitak mase najveći je za japanske papire premazane rižinim škrobom (RS). Temperatura pri kojoj dolazi do 5% gubitka mase ($T_{5\%}$) za japanske papire premazane adhezivom viša je u odnosu na ishodne papire JP1, JP2 i JP3. Sustav papir/adheziv je toplinski stabilniji od samog papira što ukazuje na zaštitni učinak sloja adheziva na površini papira. Moguće je da nanošenjem adheziva dolazi do stvaranja novih i reorganiziranja postojećih vodikovih veza uslijed čega dolazi do porasta stabilnosti sustava papir/adheziv.

Temperatura pri kojoj dolazi do 5 % gubitka mase ($T_{5\%}$) japanskih papira premazanih s RS niža je u odnosu na papire premazane s K i F što ukazuje na manju toplinsku stabilnost rižinog škroba.

Tablica 47. Vrijednosti dobivene TGA analizom papira JP1, JP1+F, JP1+K, JP1+MC i JP1+RS pri 10 °C/min

Referentni uzorci (nestareni)							
Uzorak	$T_{1\text{ onset}}$ (°C)	$T_{2\text{ onset}}$ (°C)	Δm (%)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	R (g)	T_{max} (°C)
JP1	323,76	382,78	5,969	109,48	363,14	3,691	368,71
JP1+F	310,62	481,46	2,057	262,13	376,97	6,116	364,23
JP1+K	335,30	388,01	2,425	273,59	369,35	12,53	373,83
JP1+MC	312,51	383,32	5,196	183,69	364,35	11,87	370,36
JP1+RS	283,02	387,79	6,476	78,23	357,85	5,153	371,76

Tablica 48. Vrijednosti dobivene TGA analizom papira JP2, JP2+F, JP2+K, JP2+MC i JP2+RS pri 10 °C/min

Referentni uzorci (nestareni)							
Uzorak	$T_{1\text{ onset}}$ (°C)	$T_{2\text{ onset}}$ (°C)	Δm (%)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	R (g)	T_{max} (°C)
JP2	327,36	387,28	4,897	210,48	364,06	7,758	367,71
JP2+F	326,34	482,67	2,926	274,59	381,87	8,303	364,33
JP2+K	330,55	382,86	3,805	254,55	363,34	9,772	366,65
JP2+MC	322,26	381,71	4,128	230,54	361,09	8,669	366,33
JP2+RS	293,41	380,60	6,010	103,84	354,17	9,022	365,30

Tablica 49. Vrijednosti dobivene TGA analizom papira JP3, JP3+F, JP3+K, JP3+MC i JP3+RS pri 10 °C/min

Referentni uzorci (nestareni)							
Uzorak	$T_{1\text{ onset}}$ (°C)	$T_{2\text{ onset}}$ (°C)	Δm (%)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	R (g)	T_{max} (°C)
JP3	296,89	373,62	4,994	200,29	353,80	6,029	358,68
JP3+F	308,55	481,61	2,983	273,24	381,11	6,585	356,64
JP3+K	314,07	380,33	3,680	246,67	355,53	7,171	360,30
JP3+MC	307,89	382,87	5,789	65,78	347,88	5,678	367,45
JP3+RS	283,99	377,23	7,064	67,30	346,14	8,218	360,88

Tablica 50. Vrijednosti dobivene TGA analizom adheziva *F*, *RS* i *K* pri 10 °C/min

Adhezivi (nestareni)							
Uzorak	$T_{1\text{ onset}}$ (°C)	$T_{2\text{ onset}}$ (°C)	Δm (%)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	R (g)	T_{max} (°C)
F	322,70	482,21	2,202	291,18	396,66	4,370	400,96
K	337,49	397,15	3,085	304,08	371,77	3,163	375,36
RS	290,95	332,13	5,959	82,09	317,72	15,01	316,96

U tablicama 51-53 prikazane su temperatura početka razgradnje ($T_{1\text{ onset}}$), temperatura završetka razgradnje ($T_{2\text{ onset}}$), gubitak mase uzorka do 200 °C (Δm), temperatura pri kojoj dolazi do 5 % gubitka mase ($T_{5\%}$), temperatura pri kojoj dolazi do 50 % gubitka mase ($T_{50\%}$), ostatak (R) i temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) ishodnih papira (JP1 JP2 i JP3) i papire premazanih adhezivima nakon 7 dana hidrolitičkog starenja.

Tablica 51. Vrijednosti dobivene TGA analizom papira JP1, JP1+F, JP1+K, JP1+MC i JP1+RS nakon 7 dana hidrolitičkog starenja pri 10 °C/min

Hidrolitičko starenje (7 dana)							
Uzorak	$T_{1\text{ onset}}$ (°C)	$T_{2\text{ onset}}$ (°C)	Δm (%)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	R (g)	T_{max} (°C)
JP1	320,78	378,42	2,521	280,99	370,35	12,57	372,96
JP1+F	331,58	479,75	2,132	291,87	378,99	10,39	368,32
JP1+K	338,92	393,94	2,643	270,46	372,63	10,02	378,23
JP1+MC	265,54	373,25	3,172	258,49	355,03	20,25	351,33
JP1+RS	275,70	369,07	4,506	224,31	345,32	7,308	356,73

Tablica 52. Vrijednosti dobivene TGA analizom papira JP2, JP2+F, JP2+K, JP2+MC i JP2+RS nakon 7 dana hidrolitičkog starenja pri 10 °C/min

Hidrolitičko starenje (7 dana)							
Uzorak	$T_{1\text{ onset}}$ (°C)	$T_{2\text{ onset}}$ (°C)	Δm (%)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	R (g)	T_{max} (°C)
JP2	329,84	388,81	3,456	204,54	364,08	5,452	370,34
JP2+F	313,41	483,01	1,676	294,51	372,95	8,083	362,53
JP2+K	335,20	391,04	2,261	282,12	366,58	4,385	371,72
JP2+MC	317,44	384,36	2,238	279,99	364,12	9,581	368,25
JP2+RS	283,30	381,43	5,823	88,22	353,44	3,993	363,74

Tablica 53. Vrijednosti dobivene TGA analizom papira JP3, JP3+F, JP3+K, JP3+MC i JP3+RS nakon 7 dana hidrolitičkog starenja pri 10 °C/min

Hidrolitičko starenje (7 dana)							
Uzorak	$T_{1\text{ onset}}^{\circ\text{C}}$	$T_{2\text{ onset}}^{\circ\text{C}}$	Δm (%)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	R (g)	T_{max} (°C)
JP3	271,99	363,44	5,819	92,89	344,50	4,482	347,80
JP3+F	308,78	473,79	3,365	261,04	377,12	3,729	353,57
JP3+K	317,00	386,46	2,284	274,95	362,40	5,074	368,25
JP3+MC	294,00	375,89	2,463	270,49	355,78	7,891	360,58
JP3+RS	290,75	376,97	2,926	261,51	349,32	6,343	360,17

Kako bi se utvrdile promjene toplinske stabilnosti papira tijekom hidrolitičkog starenja ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 analizirane su značajke iz mjerenih TG krivulja.

Pod utjecajem hidrolitičkog starenja kod ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 (tablice 51.-53.) dolazi do sniženja temperature početka razgradnje ($T_{1\text{ onset}}^{\circ}$), temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}), vrijednosti temperature pri kojoj dolazi do 5% gubitka mase ($T_{5\%}$) i temperature završetka razgradnje ($T_{2\text{ onset}}^{\circ}$). Hidrolitičkim starenjem dolazi do degradacije, depolimerizacije i do razaranja kristalne strukture molekule celuloze pa je očekivano i sniženje vrijednosti spomenutih temperatura obzirom da je hidrolitičkim starenjem došlo do depolimerizacije i razaranja kristalne strukture papira.

Kako bi se utvrdile promjene toplinske stabilnosti papira tijekom hidrolitičkog starenja ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 premazanih adhezivima MC, RS, K i F analizirane su značajke iz mjerenih TG krivulja.

Franceschi¹⁹⁴ i suradnici uspoređivali su TG krivulje nakon starenja celuloze dobivene iz različitih vrsta drveta. Pokazali su da se kod celuloze kod koje još nije došlo do značajnije degradacije na TG krivuljama piroliza odvija u jednom stupnju. Kod celuloze kod koje je došlo do značajnije degradacije na TG krivuljama vidljiva su dva karakteristična stupnja razgradnje tijekom pirolize.

Kod papira premazanih adhezivima uslijed hidrolitičkog starenja dolazi do sniženja vrijednosti temperature početka razgradnje ($T_{1\text{ onset}}^{\circ}$) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) svih ispitivanih sustava papir/adheziv, ali dolazi do porasta vrijednosti temperature kod 5 % gubitka mase ($T_{5\%}$) i temperature završetka razgradnje ($T_{2\text{ onset}}^{\circ}$). I ovdje kao i kod ishodnih papira sniženje vrijednosti temperature početka razgradnje ($T_{1\text{ onset}}^{\circ}$) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) povezan je s degradacijom i depolimerizacijom kako samog papira tako i adheziva.

Porast vrijednosti temperature pri kojoj dolazi do 5 % gubitka mase ($T_{5\%}$) i temperatura završetka razgradnje ($T_{2\text{ onset}}^{\circ}$) vjerojatno posljedica je hidrolitičkog starenja pri

čemu dolazi do prodiranja adheziva u strukturu papira pri čemu nastaju nove intermolekulne veze, što doprinosi porastu stabilnosti odnosno malog porasta temperature pri kojoj dolazi do 5 % gubitka mase ($T_{5\%}$) i temperature završetka razgradnje (T_2^o onset).

4.8.2. TGA analiza UV starenog papira

U tablicama 54-56 prikazane su temperatura početka razgradnje (T_1^o onset), temperatura završetka razgradnje (T_2^o onset), gubitak mase uzorka do 200 °C (Δm), temperatura pri kojoj dolazi do 5 % gubitka mase ($T_{5\%}$), temperatura pri kojoj dolazi do 50 % gubitka mase ($T_{50\%}$), ostatak (R) i temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) ishodnih papira JP1 JP2 i JP3 i papira premazanih adhezivima MC, RS, K i F nakon 7 dana UV starenja.

Kako bi se utvrdile promjene toplinske stabilnosti tijekom UV starenja ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 analizirane su značajke iz mjerenih TG krivulja.

Iz tablica 54.-56. vidljivo je da se nakon 7 dana starenja zračenjem papira JP1, JP2 i JP3 temperature početka razgradnje (T_1^o onset), temperature završetka razgradnje (T_2^o onset), temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) i temperature pri kojoj dolazi do 5 % gubitka mase ($T_{5\%}$) pomiču prema višim vrijednostima.

Ovaj porast temperatura može se objasniti umrežavanjem celuloznih lanaca tijekom starenja zračenjem. Karbonilne skupine jednog lanca koje nastaju zračenjem vežu se s hidroksilnim skupinama susjednog lanca pri čemu tvore esterske veze. Esterske veze mogu nastati i između karboksilnih i hidroksilnih skupina.¹⁹⁵ Iz tog razloga na samom početku starenja zračenjem veza između lanaca (vlakana) postaje sve jača, a s vremenom starenja čvrstoća samog lanca sve manja.¹⁹⁶ FTIR-ATR mjerenjima u spektrima papira JP2 i JP3 uočava se sniženje apsorpcijske vrpce CO istežanja kod 985 cm^{-1} što ukazuje na kidanje CO veze djelovanjem UV zračenja pri čemu nastaju karbonilne i karboksilne skupine.

Za papire JP1, JP2 i JP3 premazane adhezivima MC, RS, K i F nakon starenja UV zračenjem također dolazi do porasta temperature početka razgradnje (T_1^o onset), temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) i temperature pri kojoj dolazi do 5 % gubitka mase ($T_{5\%}$). Objašnjenje porasta temperature kao i kod ishodnih papira posljedica je umrežavanja celuloznih lanaca, pri čemu dolazi do porasta kristalnosti.

Tablica 54. Vrijednosti dobivene TGA analizom papira JP1, JP1+F, JP1+K, JP1+MC i JP1+RS nakon 7 dana starenja zračenjem, pri 10 °C/min

UV zračenje (7 dana)							
Uzorak	$T_{1 \text{ onset}}$ (°C)	$T_{2 \text{ onset}}$ (°C)	Δm (%)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	R (g)	T_{max} (°C)
JP1	333,02	386,88	2,814	266,34	368,58	11,04	372,19
JP1+F	325,32	485,23	2,086	276,54	376,36	8,596	364,52
JP1+K	336,61	389,66	6,121	93,13	368,36	9,272	373,94
JP1+MC	322,12	385,95	2,796	261,80	364,63	6,821	370,46
JP1+RS	286,07	383,99	6,311	86,23	357,52	6,301	368,98

Tablica 55. Vrijednosti dobivene TGA analizom papira JP2, JP2+F, JP2+K, JP2+MC i JP2+RS nakon 7 dana starenja zračenjem, pri 10 °C/min

UV zračenje (7 dana)							
Uzorak	$T_{1 \text{ onset}}$ (°C)	$T_{2 \text{ onset}}$ (°C)	Δm (%)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	R (g)	T_{max} (°C)
JP2	317,02	383,06	3,879	247,16	360,35	3,312	364,76
JP2+F	330,08	494,03	1,619	286,84	382,02	7,452	363,70
JP2+K	333,13	385,25	5,223	153,30	362,57	7,577	367,64
JP2+MC	313,83	378,92	2,712	265,04	358,87	9,479	362,33
JP2+RS	294,39	380,24	2,562	265,33	357,27	0,520	366,48

Tablica 56. Vrijednosti dobivene TGA analizom papira JP3, JP3+F, JP3+K, JP3+MC i JP3+RS nakon 7 dana starenja zračenjem, pri 10 °C/min

UV zračenje (7 dana)							
Uzorak	$T_{1 \text{ onset}}$ (°C)	$T_{2 \text{ onset}}$ (°C)	Δm (%)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	R (g)	T_{max} (°C)
JP3	301,46	376,17	2,766	266,39	351,39	5,640	351,52
JP3+F	312,13	482,22	1,769	282,02	384,45	6,066	358,60
JP3+K	327,37	384,09	2,271	268,86	360,62	11,48	363,02
JP3+MC	295,36	376,16	6,512	72,07	350,37	3,750	355,13
JP3+RS	280,88	371,04	6,044	78,69	345,42	6,563	354,57

Iz rezultata dobivenih TGA analizom može se zaključiti kako se starenje celuloze u različitim uvjetima (hidrolitičko starenje i starenje zračenjem) odvija različitim mehanizmima, što rezultira različitim promjenama u kristalnoj strukturi. Dok kod hidrolitičkog starenja u kraćem vremenu dolazi do sniženja kristalnosti s porastom vremena starenja, kod starenja zračenjem u istom vremenu dolazi do porasta kristalnosti uslijed umrežavanja i reorganiziranja postojećih veza.

5. ZAKLJUČCI

- Cilj istraživanja u ovom radu bio je definirati i utvrditi utjecaj različitih adheziva na povećanje stabilnosti japanskih papira za restauriranje (JP1, JP2 i JP3) djelovanjem različitih čimbenika tijekom ubrzanog hidrolitičkog i UV-starenja.
- **Graffovim C-testom bojenja** utvrđeno je da se japanski papiri sastoje od različitih vrsta vlakana.
- Papir JP1 sačinjen je od čistog kožo vlakna, JP2 papir od 50 % kožo vlakna i 50 % nebijeljene sulfatne pulpe mekog drveta, dok je JP3 papir sačinjen od 10 % mitsumata vlakna i 90 % alkalne pulpe tvrdog drveta.
- **FTIR analizom** utvrđeno je da je u strukturi JP1, JP2 i JP3 papira prisutna celuloza I preferirano građena od polimorfa I_β (monoklinastih jedinica spojenih u dva paralelna lanca). Premazivanjem adheziva na površini ispitivanih papira stvara se sloj adheziva.
- FTIR-ATR spektroskopijom do dubine prodiranja od oko 2,0 μm potvrđene su promjene u strukturi papira uvjetovane djelovanjem hidrolitičkog i UV starenja.
- Hidrolitičkim starenjem JP1, JP2 i JP3 papira kao posljedica degradacije dolazi do reorganiziranja vodikovih veza te uslijed različitog sadržaja vode povećanja intenziteta vrpce OH savijanja na 1340 i 1317 cm⁻¹.
- Tijekom hidrolitičkog starenja papira premazanih metil celulozom (MC) i klucelom (K) utvrđene su promjene i sniženje intenziteta vrpce CO istezanja što ukazuje na kidanje CO veze i degradaciju.
- Kod japanskih papira JP1, JP2 i JP3 premazanih rižinim škrobom (RS) nakon hidrolitičkog starenja nema značajnih promjena spektara i ne primjećuju se znakovi oksidacijske degradacije.
- Hidrolitičkim starenjem JP1, JP2 i JP3 papira laminiranih filmoplastom R (F), dolazi do značajne degradacije već nakon 3 dana starenja, što potvrđuje sniženje intenziteta vibracijske vrpce CO istezanja kod 1107 cm⁻¹.
- ATR-FTIR analizom utvrđeno je da UV starenje istraživanih JP1 i JP3 papira rezultira promjenom strukture celuloze iz kristalne u amorfnu dok kod JP2 papira rezultira kidanjem CO veze.
- U spektru JP2+MC i JP3+MC nakon starenja zračenjem uočavaju se promjene vrpce CO savijanja što ukazuje na kidanje CO veza dok se kod JP2+MC uočavaju promjene u području CH₂ i OH istezanja.

- Značajne promjene u strukturi utvrđene već nakon kraćeg vremena kod papira JP1+MC premazanog metil celulozom (MC) ukazuju na nastajanje karboksilnih i aldehidnih skupina koje potječu od otvaranja β -glikopiranoznog prstena ili oksidacije C-OH skupina kao posljedica oksidacijske degradacije mehanizmom depolimerizacije.
- Na FTIR-ATR spektrima japanskih papira JP1, JP2 i JP3 premazanih rižinim škrobom (RS) tijekom starenja UV zračenjem ne dolazi do promjene intenziteta CO i CC istezanja te se ne primjećuju znakovi oksidacijske degradacije.
- Tijekom starenja UV zračenjem na spektrima japanskih papira JP1, JP2 i JP3 premazanih klucelom (K) dolazi do smanjenja intenziteta CH i CH₂ istezanja što ukazuje na promjene u strukturi.
- Tijekom UV starenja papira JP1 laminiranog filmoplastom R (F) JP1+F postupno se s vremenom zračenja smanjuje intenzitet vrpce na 1107 cm⁻¹ dok se intenzitet ostalih vibracijskih vrpca ne mijenja značajno. Nasuprot tome u spektru JP2+F i JP3 +F smanjenje intenziteta apsorpcijskih vrpca kod 1110 cm⁻¹ i 1160 cm⁻¹ ukazuje na kidanje glikozidnih veza i depolimerizaciju celuloze.
- **Rezultati mjerenja kontaktnog kuta** s vodom ukazuju na hidrofilnu prirodu površine JP1, JP2 i JP3 papira. Premazivanjem papira JP1, JP2 i JP3 adhezivima rezultira porastom vrijednosti kontaktnog kuta s vodom odnosno porastom hidrofobnosti površine. Iz rezultata kontaktnog kuta je vidljivo da se nanošenjem adheziva značajno mijenjaju površinska svojstva papira.
- Tijekom hidrolitičkog starenja ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 povećava se hidrofobnost površine što je posljedica sniženja broja hidroksilnih skupina na površini i degradacije papira.
- Porast hidrofobnosti s vremenom hidrolitičkog starenja papira premazanih adhezivima MC, RS i K japanskog papira i/ili adheziva posljedica je oksidacije alkoholnih skupina u aldehidne i keto skupine. Hidrolitičko starenje celuloznih estera metil celuloze (MC) i klucela (K) rezultira oksidacijom OH skupina, dok je u rižinom škrobu (RS) posljedica oksidacije alkoholnih skupina na D-glukozidnoj jedinici.
- Laminacijom japanskih papira filmoplastom R (F) porast hidrofobnosti s vremenom starenja posljedica je degradacije adheziva koji je kopolimer akrilnog estera i oksidacije α celuloze papira.
- Rezultati UV starenja ishodnih papira pokazuju da se tijekom prva 3 dana povećava vrijednost kontaktnog kuta s vodom i hidrofobnost površine. Postupno sniženje kontaktnog

- kuta s vodom ishodnih papira nakon 3. dana UV starenja posljedica je oksidacije karbonilnih u polarnije karboksilne skupine koje doprinose porastu hidrofilnosti površine.
- S vremenom UV starenja papira premazanih MC, RS i K adhezivima rezultati kontaktnog kuta s vodom pokazuju jednaki trend povećanja do trećeg dana, nakon čega se daljnjim porastom vremena zračenja vrijednosti smanjuju kao kod ishodnih japanskih papira. Dobiveni rezultati posljedica su degradacije uvjetovane oksidacijom alkoholnih skupina papira i adheziva u karbonilne skupine, koje daljnjom oksidacijom prelaze u karboksilne skupine uz otvaranje glukopiranoznog prstena i hidrolize glikozidnih veza. Rezultati ukazuju na različite mehanizme degradacije celuloze uvjetovane hidrolitičkim i UV starenjem.
 - Tijekom UV starenja papira laminiranih filmoplastom R (F) nema značajnih promjena kontaktnog kuta s vodom što je rezultat drugačijeg mehanizma razgradnje i otpornosti adheziva (kopolimera estera akrilne kiseline) na UV zračenje.
 - Nanošenjem adheziva smanjuju se vrijednosti slobodne površinske energije ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 te su najviše vrijednosti slobodne površinske energije dobivene za papire premazane klucelom (K), dok su najniže dobivene za uzorke laminirane filmoplastom R.
 - Sniženje slobodne površinske energije s porastom vremena hidrolitičkog i UV starenja rezultat je oksidacijskih i degradacijskih promjena koje se zbivaju s papirom i adhezivom.
 - Tijekom hidrolitičkog starenja polarnost ishodnih papira se značajno snižava nakon 7 dana 41 % za JP1, za JP2 39 % i za JP3 33 %. Vrijednosti disperzne komponente ne mijenjaju se značajno tijekom starenja, dok se vrijednosti polarne komponente snižavaju s vremenom hidrolitičkog starenja, što ima za posljedicu sniženje stupnja polarnosti, χ_p s porastom vremena hidrolitičkog starenja.
 - Sniženje vrijednosti polarne komponente s vremenom hidrolitičkog starenja kod papira premazanih s MC, RS i K adhezivima rezultat je oksidacije alkoholnih skupina u manje polarne karbonilne skupine.
 - Kod papira laminiranih filmoplastom R (F) ukupna površinska energija snižava se tijekom starenja ali ne dolazi do znatne promjene polarnosti. Filmoplast R (F) je po svom sastavu različit od ostalih adheziva, kopolimer je estera akrilne kiseline pa se proces degradacije odvija različito u odnosu na papire premazane s MC, RS i K adhezivima.
 - Sniženje vrijednosti slobodne površinske energije tijekom kraćeg vremena te porast tijekom duljeg vremena UV starenja ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih

MC, RS i K adhezivima posljedica je degradacije i porasta udjela karboksilnih skupina i nastanka mravlje kiseline i formaldehida.

- Kontinuirano sniženje vrijednosti slobodne površinske energije tijekom UV starenja papira laminiranih filmoplastom R (F) posljedica je degradacije stabilnog sloja kopolimera estera akrilne kiseline.
- Vrijednosti polarne komponente ishodnih papira i papira premazanih MC, RS i K adhezivima, smanjuju se do 3 dana UV starenja, a nakon toga daljnjim starenjem vrijednosti polarnosti se povećavaju. Vrijednosti polarne komponente papira laminiranih filmoplastom R (F) snižavaju se tijekom starenja zračenjem, ali se polarnost ne mijenja značajno s vremenom zračenja.
- Rezultati ukazuju da se hidrolitičko starenje papira i/ili adheziva odvija različitim mehanizmom u odnosu na UV starenje. Tijekom hidrolitičkog starenja prevladava proces oksidacije alkoholnih skupina u karbonilne skupine što ima za rezultat porast hidrofobnosti papira. Kod starenja UV zračenjem na samom početku dominira proces oksidacije alkoholnih skupina u karbonilne skupine, međutim daljnjim zračenjem vrlo brzo karbonilne skupine oksidiraju u karboksilne skupine uz otvaranje prstena tako da dolazi do sniženja hidrofobnosti.
- **Rezultati mehaničkih ispitivanja** potvrđuju značajne razlike u strukturi japanskih papira. Najviša vrijednost prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja utvrđena je za papir JP1 koji je po svom sastavu 100 % kozo vlakno dok su znatno niže vrijednosti prekidnih karakteristika JP2 i JP3 papira koji su po sastavu mješavine vlakana.
- Premazivanje papira JP1, JP2 i JP3 adhezivima MC, RS i K rezultira značajnim ojačanjem u odnosu na ishodne papire što ukazuje na dobru adheziju između papira i adheziva. Najznačajnije ojačanje dobiveno je za papire JP1, JP2 i JP3 premazane rižinim škrobom (RS). Rezultati su posljedica značajne adhezije između adheziva i papira a dodatno i mehaničkog blokiranja adheziva u poroznoj strukturi papira.
- Laminacija papira filmoplastom R (F) rezultira sniženjem mehaničkih svojstava papira JP1 i JP3 što ukazuje na slabu adheziju s ovim adhezivom. Dobra adhezija filmoplasta R (F) s JP2 papirom doprinosi porastu čvrstoće i istezanja.
- Hidrolitičkim starenjem papira tijekom vremena od 7 dana vrijednost prekidne čvrstoće i istezanja JP1 papira neznatno se mijenja, dok je za JP2 i JP3 papire značajnije sniženje prekidnih karakteristika.

- Značajno sniženje mehaničkih svojstava papira JP1, JP2 i JP3 laminiranih filmoplastom R (F) tijekom hidrolitičkog starenja posljedica je slabe adhezije s papirom i katalitičkog učinka filmoplasta koji dodatno ubrzava razgradnju papira.
- UV starenje papira premazanih adhezivima tijekom vremena od 14 dana rezultira značajnijim sniženjem mehaničkih karakteristika u odnosu na hidrolitički starene papire premazane adhezivima. Nakon 14 dana UV starenja mehanička svojstva papira premazanih adhezivima bolja su u odnosu na ishodne papire izuzev za papire laminirane filmoplastom R (F).
- Najznačajniji doprinos porastu čvrstoće papira u odnosu na ishodne papire a time i najznačajniji zaštitni učinak adheziva utvrđen je za papir JP1 premazan klucelom te JP2 i JP3 papire premazane rižinim škrobom. Mehanička svojstva papira JP1, JP2 i JP3 laminiranih filmoplastom R (F) tijekom UV starenja dodatno se pogoršavaju u odnosu na hidrolitički starene papire što je posljedica slabe adhezije s papirom i katalitičkog učinka filmoplasta koji dodatno ubrzava razgradnju papira.
- **Rezultati određivanja stupnja polimerizacije (DP)** pokazali su da djelovanjem hidrolitičkog i UV starenja dolazi do snižavanja DP vrijednosti ishodnih papira i papira premazanih adhezivima, te da se DP vrijednost značajnije mijenja djelovanjem UV zračenja. Više DP vrijednosti papira premazanih MC, RS i K adhezivima u odnosu na DP vrijednosti starenih ishodnih papira potvrđuju zaštitni učinak prema djelovanju hidrolitičkog i UV starenja. Najznačajnije sniženje DP vrijednosti papira laminiranih filmoplastom R (F) potvrđuje akcelerirajući učinak adheziva na hidrolitičku i UV razgradnju JP1, JP2 i JP3 papira.
- Primjenom različitih matematičkih modela koji opisuju degradaciju celuloze utvrđeno je da ispitivane papire i papire premazane adhezivima tijekom hidrolitičkog i UV starenja dobro opisuje Ding-ov i Wang-ov matematički model degradacije celuloze koji uključuje kapacitet rezerve prekidne čvrstoće, ω_{TS}^* .
- **Rezultati DSC analize** ukazuju na veći udio kristalne celuloze u papirima JP2 i JP3 u odnosu na JP1 papir što se očituje iz viših vrijednosti entalpija taljenja. Viša vrijednost temperature taljenja papira JP1 ukazuje na nešto uređeniju kristalnu strukturu celuloze ovog papira.
- Neznan porast temperature taljenja JP1, JP2 i JP3 papira premazanih adhezivima MC, RS i K te laminiranjem s filmoplastom R (F) u odnosu na ishodne papire može se pripisati nešto uređenijoj strukturi koja je uvjetovana prodiranjem adheziva u poroznu strukturu

papira, odnosno interakcijama koje uvjetuju promjene postojećih međumolekulnih i unutarmolekulnih veza.

- Rezultati ukazuju da tijekom kraćeg vremena hidrolitičkog starenja dolazi do razgradnje amorfne celuloze dok se duljim vremenom razgrađuje i kristalna celuloza što rezultira značajnim sniženjem kristalne faze. Uslijed povećane adsorpcije vode u papiru povećava se mogućnost stvaranja novih unutar i međumolekularnih vodikovih veza koje čine novu organiziranu strukturu. Laminacijom filmoplasta R (F) na ishodne papire JP1, JP2 i JP3 ne rezultira značajnim promjenama temperature taljenja dok se vrijednosti entalpija taljenja značajno mijenjaju s vremenom starenja što ukazuje na značajne promjene u strukturi odnosno razgradnju papira.
- Pod utjecajem UV zračenja temperatura taljenja (T_i) ishodnih papira JP1, JP2 i JP3 i papira premazanih adhezivima raste s porastom vremena starenja što se objašnjava nastajanjem uređenije kristalne strukture kao posljedicom reorganiziranja i stvaranja novih međumolekulnih vodikovih veza uvjetovanih degradacijom. Porast vrijednosti entalpija taljenja s vremenom zračenja kod papira JP1, JP2 i JP3 premazanih adhezivima posljedica je razgradnje amornog dijela celuloze, dok se sniženje entalpija taljenja nakon duljeg vremena zračenja objašnjava daljnjom razgradnjom kristalne strukture celuloze što je rezultat značajnije degradacije papira.
- **Rezultati TGA analiza** pokazali su da se toplinska razgradnja JP1, JP2 i JP3 papira odvija u jednom razgradnom stupnju u području temperatura od oko 320 °C do oko 380 °C te da su JP1 i JP2 toplinski stabilniji u odnosu na papir JP3.
- Toplinska razgradnja papira JP1, JP2 i JP3 premazanih MC i K adhezivima odvija se u jednom razgradnom stupnju dok se papiri s premazom RS i laminirani filmoplastom R (F) razgrađuju u dva razgradna stupnja. Toplinska stabilnost JP1 i JP2 papira s MC, RS i F adhezivima pomiče se prema nižoj temperaturi u odnosu na ishodne papire dok se početak razgradnje papira s K pomiče prema višim temperaturama. Sniženje toplinske stabilnosti s MC, RS i F adhezivima posljedica je toplinske razgradnje adheziva koja se odvija pri nižoj temperaturi dok je porast toplinske stabilnosti papira s klucelom (K) rezultat razgradnje adheziva veće toplinske stabilnosti u odnosu na papir JP1 i JP2. Porast toplinske stabilnosti papira JP3 s MC, RS, K i F adhezivima uvjetovana je razgradnjom adheziva koja se odvija pri višim temperaturama od ishodnog JP3 papira.
- TGA analizom utvrđena je manja toplinska stabilnost rižinog škroba u odnosu na ostale adhezive (MC, K i F). Temperatura završetka razgradnje papira premazanih s MC, K i F adhezivima raste za sva tri japanska papira što je rezultat povećanja toplinske stabilnosti.

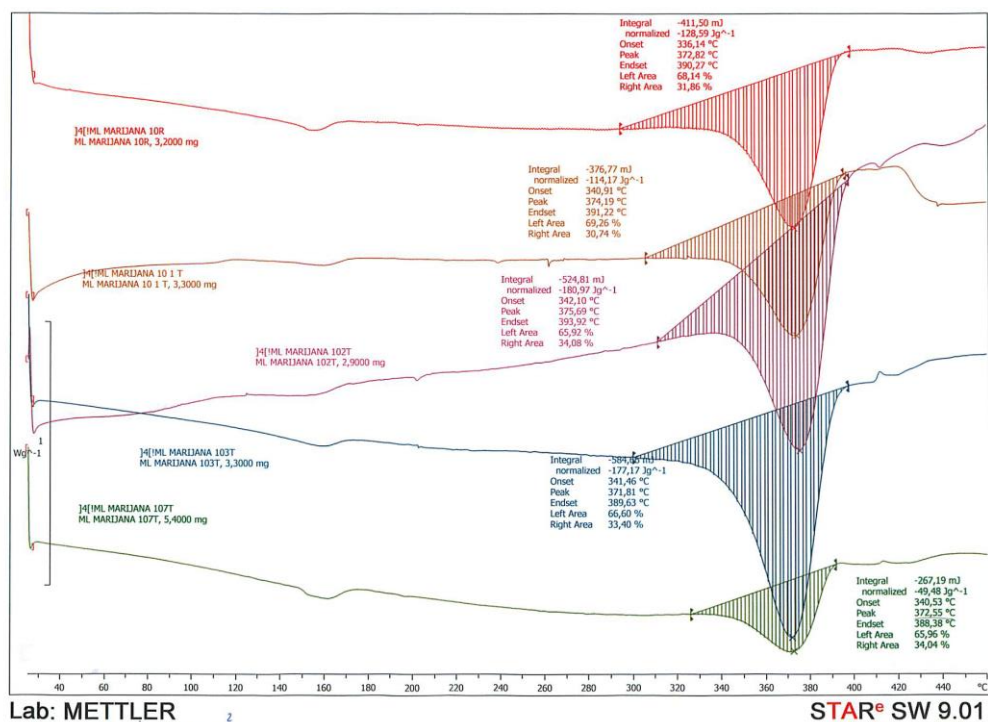
- Rezultati TGA analize su pokazali da se djelovanjem hidrolitičkog starenja snižava toplinska stabilnost ishodnih JP1, JP2 i JP3 papira što je posljedica degradacije i depolimerizacije pri čemu dolazi do razaranja kristalne strukture molekule celuloze.
- Starenje papira JP1, JP2 i JP3 UV zračenjem u odnosu na ishodne i hidrolitički starene papire rezultira toplinski stabilnijim strukturama koje su rezultat umrežavanja celuloznih lanaca. UV zračenjem papira s adhezivima rezultira porastom toplinske stabilnosti u odnosu na ishodne papire što je posljedica degradacije papira i/ili adheziva koji dodatno doprinosi porastu stabilnosti.
- Dobiveni rezultati potvrđuju različite mehanizme razgradnje papira i/ili adheziva djelovanjem hidrolitičkog i UV starenja što je potvrđeno i FTIR-ATR analizom.
- Dobiveni rezultati jasno ukazuju na značajno povećanje stabilnosti JP1, JP2 i JP3 papira premazivanjem s RS i K adhezivom dok se laminacijom papira filmoplastom R (F) postiže akcelerirajući učinak prema degradaciji djelovanjem vode, topline i UV zračenja.
- Valja istaknuti da se filmoplast R uobičajeno koristi prilikom restauracije knjižne građe. Obzirom da filmoplast R ubrzava procese degradacije papira djelovanjem hidrolitičkog i UV starenja te da pokazuje slabu reverzibilnost uklanjanja s površine papira nakon hidrolitičkog i UV starenja trebalo bi ga svakako izbjegavati u restauratorske svrhe
- Svi rezultati dobiveni u ovoj disertaciji proširuju saznanja o mehanizmima razgradnje japanskih papira i adheziva koji se koriste u restauratorske svrhe. Svako novo saznanje koje doprinosi usporavanju procesa razgradnje molekule celuloze od presudnog je interesa i važnosti za očuvanje neprocjenjive kulturne baštine pisane na papiru.

6. SIMBOLI

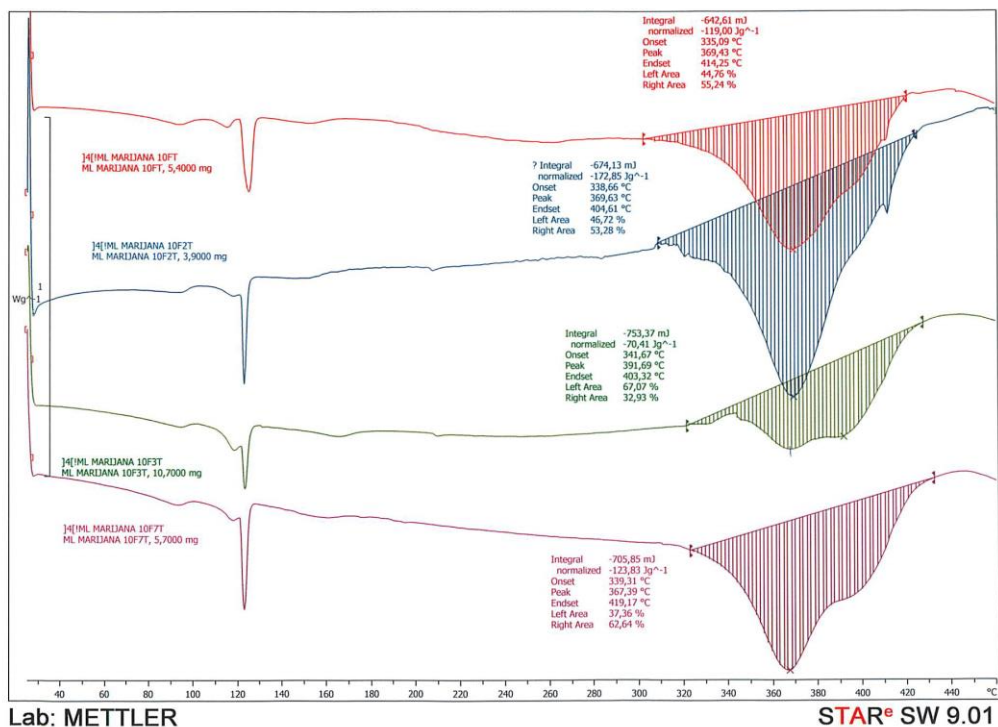
Simbol	Dimenzija	Opis
A	-	Apsorbancija
CSN	-	prosječan broj prekinutih lanaca
C_{TS}	-	koeficijent brzine starenja
DM	-	dijodometan
DP	-	stupanj polimerizacije u nekom vremenu
DP_0	-	početni stupanj polimerizacije
E	MPa	rastezni modul (modul elastičnosti)
F	-	filmoplast R
FA	-	formamid
HT	-	hidrolitičko starenje
H_o	KJ g ⁻¹	entalpija taljenja 100 % kristalne komponente
H_t	KJ g ⁻¹	entalpija taljenja
$JP1$	-	japanski papir 100 % kozo vlakno
$JP2$	-	japanski papir 50 % kozo vlakno, 50 % mješavina vlakana
$JP3$	-	japanski papir 10 % mitsumata, 90 % mješavina vlakana
k	-	konstanta reakcije
K	-	klucel G
k_{TS}	-	konstanta sniženja prekidne čvrstoće
k_{DP}	-	konstanta jednadžbe
m	g	trenutna masa uzorka
MC	-	metil celuloza
Δm	g	gubitak mase do 200°C
m_o	g	početna masa uzorka
m_f	g	konačna masa uzorka
OW	mJ m ⁻²	Slobodna površinska energija Owens i Wendt-ov aditivni model
R	-	koeficijent determinacije
R	g	ostatak
RS	-	rižin škrob
R_{max}	%	brzina gubitka mase uzorka

$SFCU$	-	omjer prekinutih lanaca molekule u odnosu na ukupan broj
t	s	vrijeme reakcije
TS	MPa	prekidna čvrstoća nakon nekog vremena
T_0	°C	temperatura početka razgradnje (onset)
T_{max}	°C	temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje
TS_0	MPa	početna prekidna čvrstoća
T_t	°C	temperatura taljenja
T^o_1 onset	°C	u temperatura početka razgradnje
T^o_2 onset	°C	temperatura završetka razgradnje
$T_{5\%}$	°C	temperatura pri kojoj dolazi do 5 % gubitka mase
$T_{50\%}$	°C	temperatura pri kojoj dolazi do 50 % gubitka mase
UV	-	starenje UV zračenjem
$Wu,$	$mJ m^{-2}$	slobodna površinska energija Wu model harmonijske sredine
w	%	maseni udio komponente u uzorku kojem se određuje stupanj kristalnosti
α	-	broj raspoloživih mjesta u molekuli za degradaciju
α_m	-	konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje
γ	$mJ m^{-2}$	ukupna energija površine
γ^d	$mJ m^{-2}$	disperzivna komponenta energije površine
γ^p	$mJ m^{-2}$	polarna komponenta energije površine
δ	%	postotak zadržavanja stupnja polimerizacije
ϵ_R	%	prekidno istežanje
θ	/°	kontaktni kut
ω_{DP}	-	ukupan gubitak celuloze
ω_{DP}^*	-	broj potencijalnih mjesta za kidanje lanca
ω_{TS}^*	-	kapacitet rezerve prekidne čvrstoće
ω_{TS}	-	ukupan gubitak prekidne čvrstoće
ω_{TS}^*	-	kapacitet rezerve prekidne čvrstoće
ν	cm^{-1}	valni broj
ν	°C/min	brzina zagrijavanja uzorka na TGA uređaju
σ_B	MPa	prekidna čvrstoća
χ_p	-	polarnost

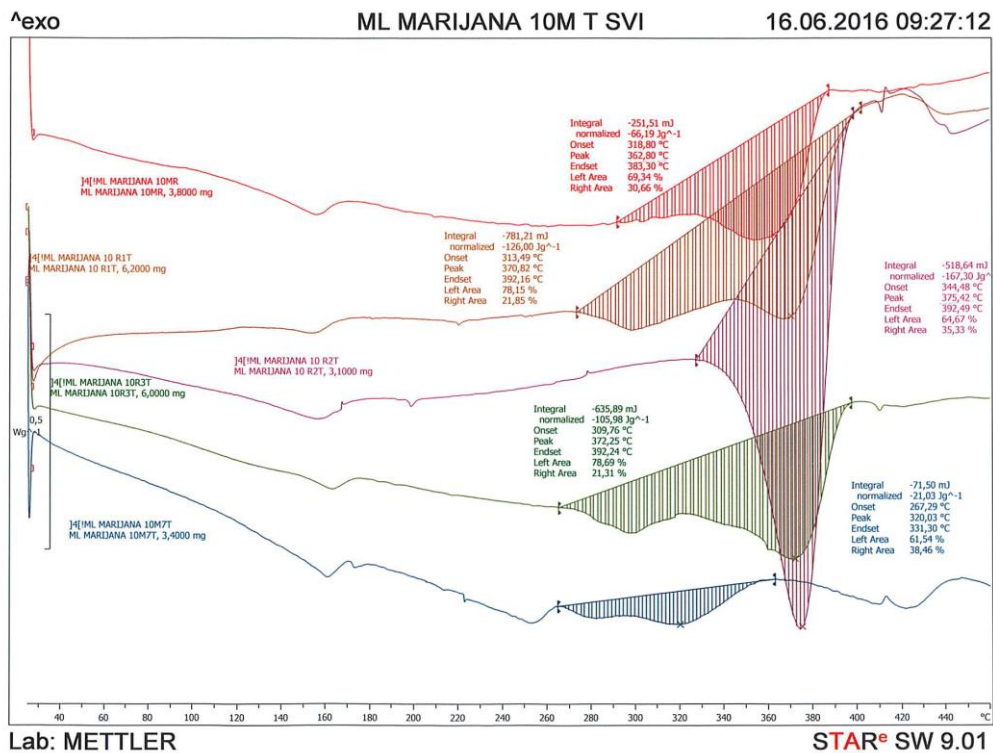
7. PRILOG 1



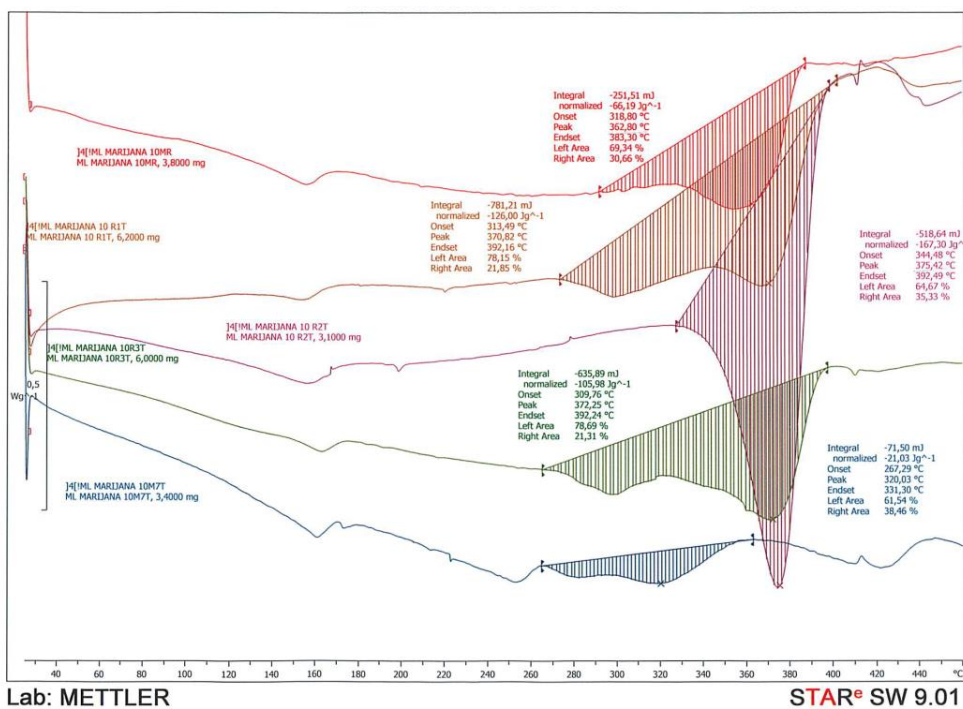
Slika 96. DSC krivulje JP1 prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



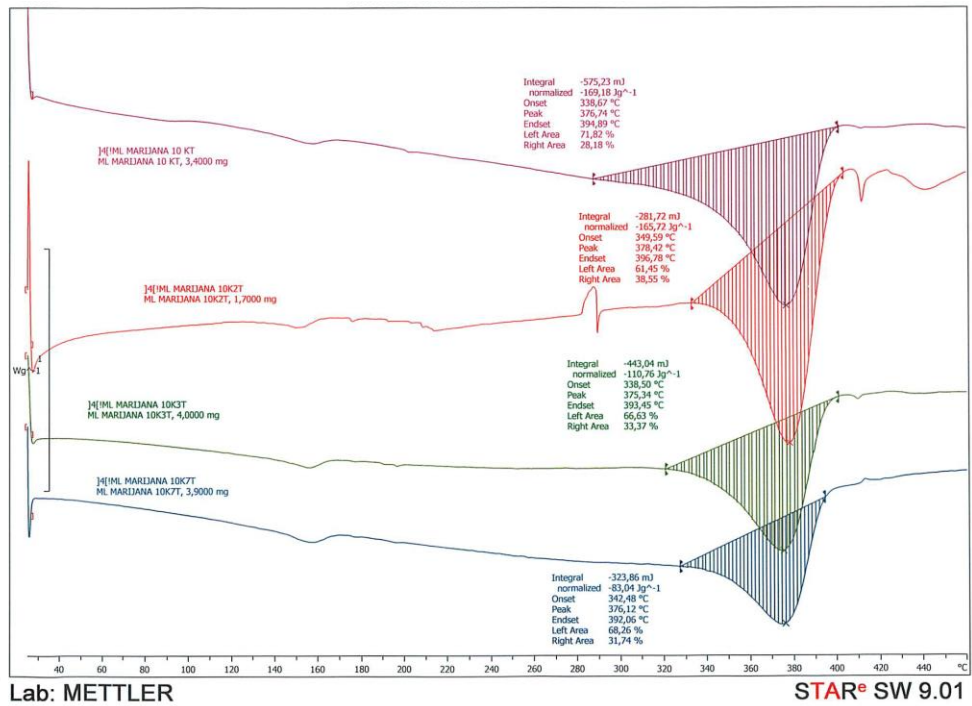
Slika 97. DSC krivulje JP1+F prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



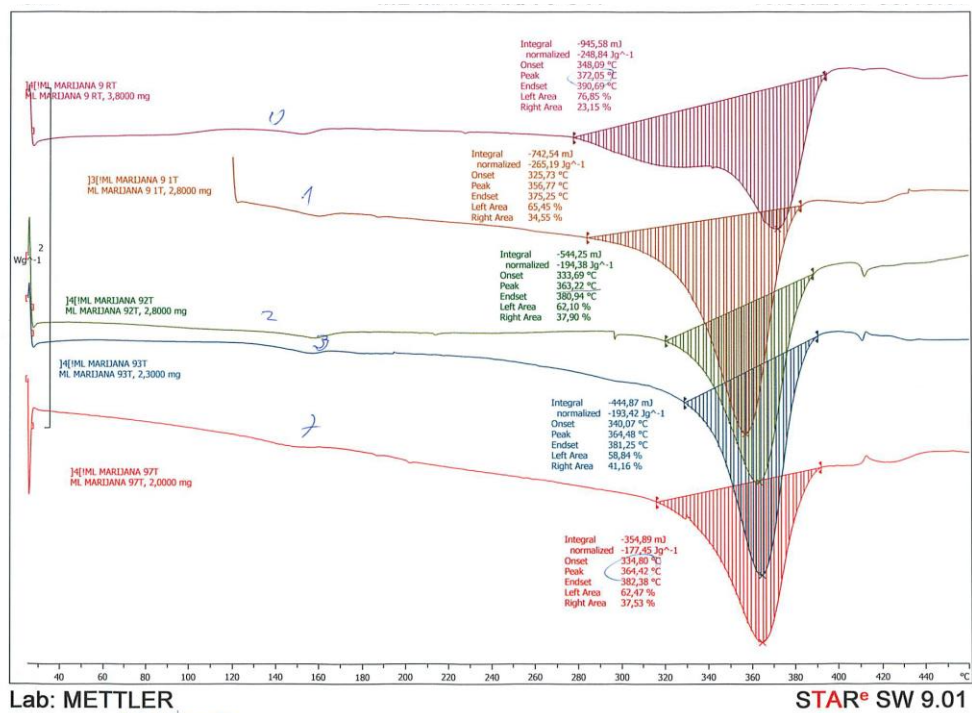
Slika 98. DSC krivulje JP1+MC prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



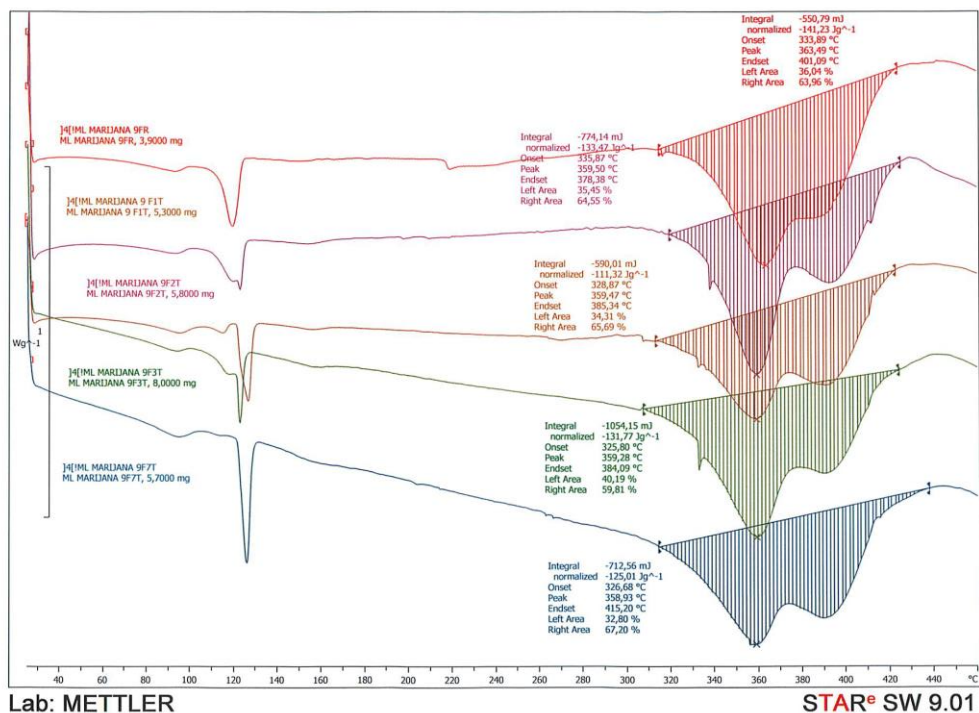
Slika 99. DSC krivulje JP1+RS prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



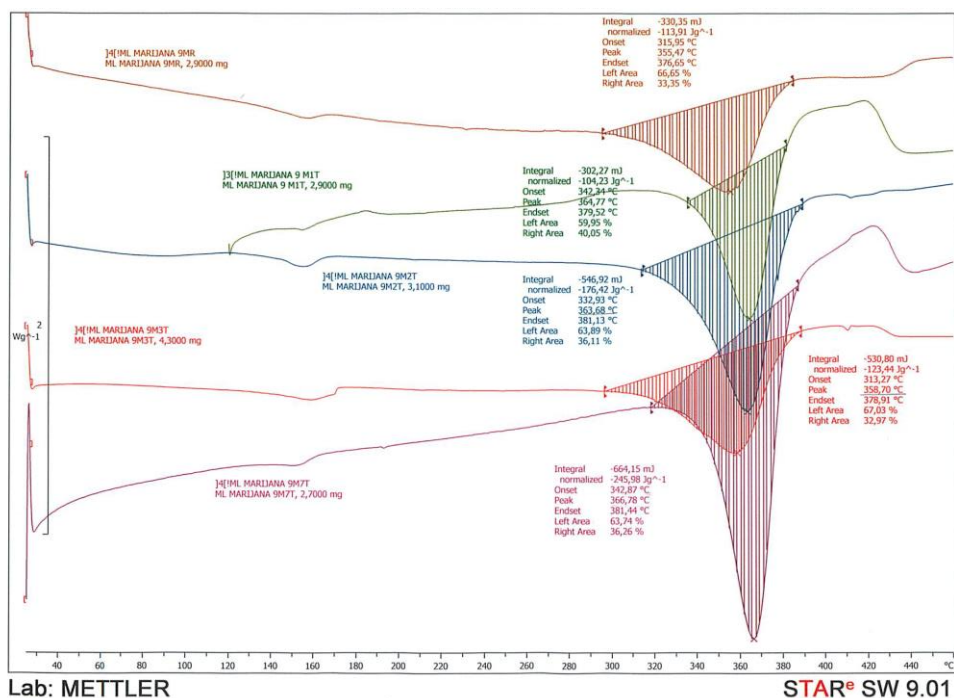
Slika 100. DSC krivulje JP1+K prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



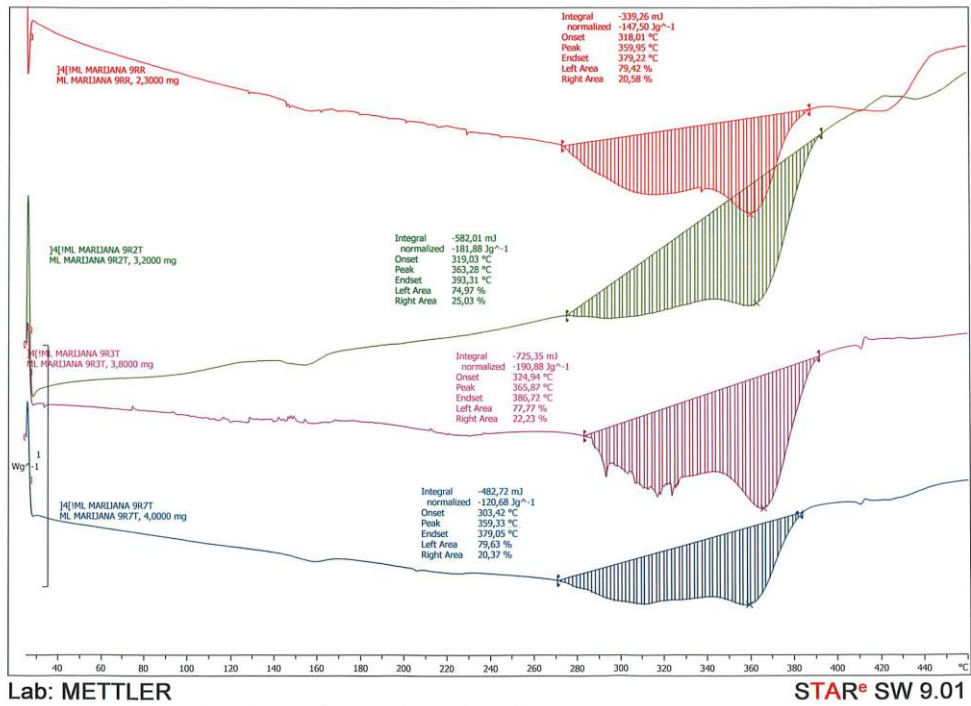
Slika 101. DSC krivulje JP2 prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



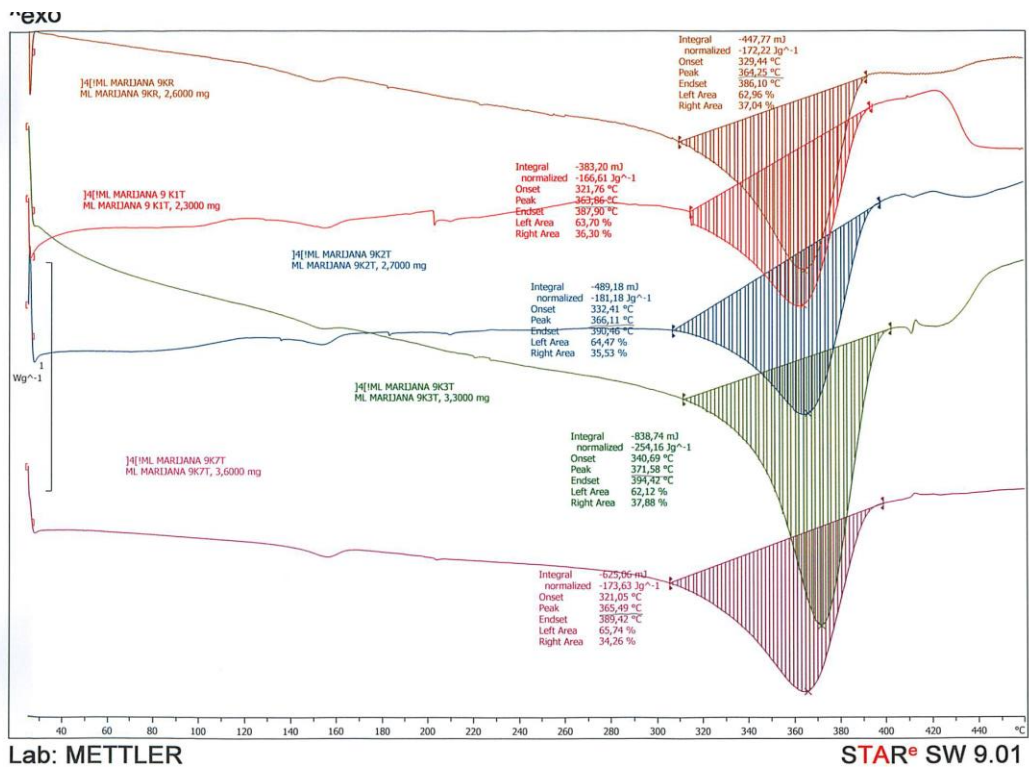
Slika 102. DSC krivulje JP2+F prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



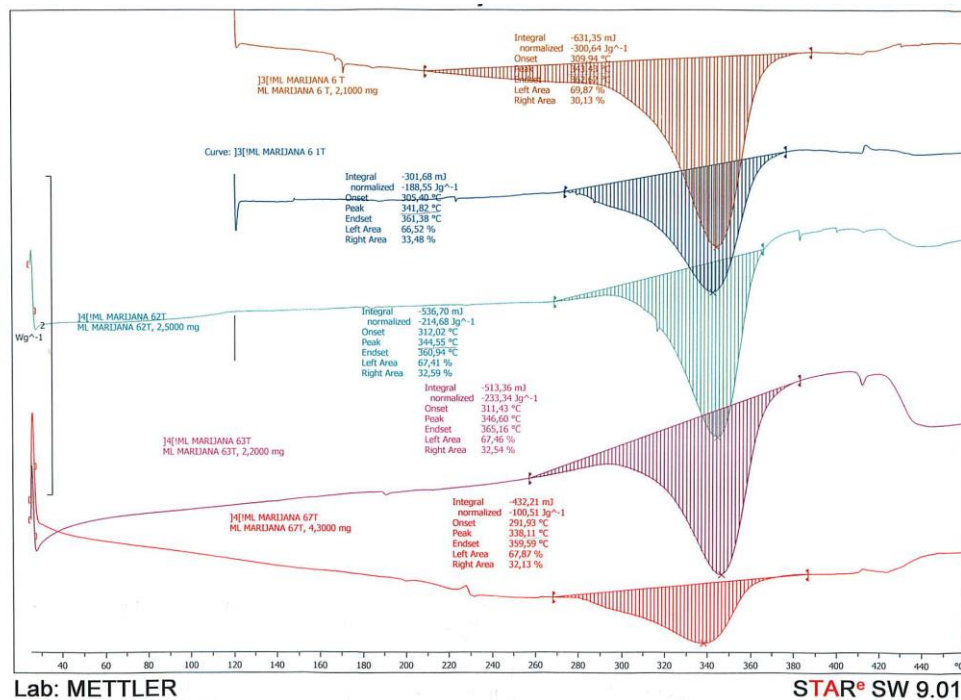
Slika 103. DSC krivulje JP2+MC prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



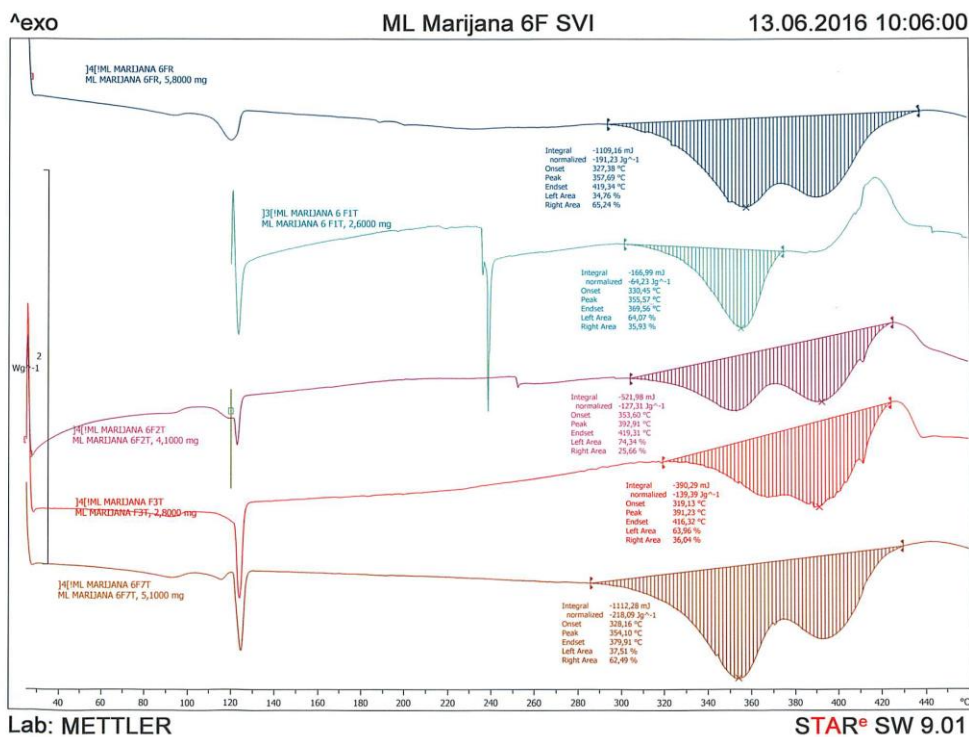
Slika 104. DSC krivulje JP2+RS prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



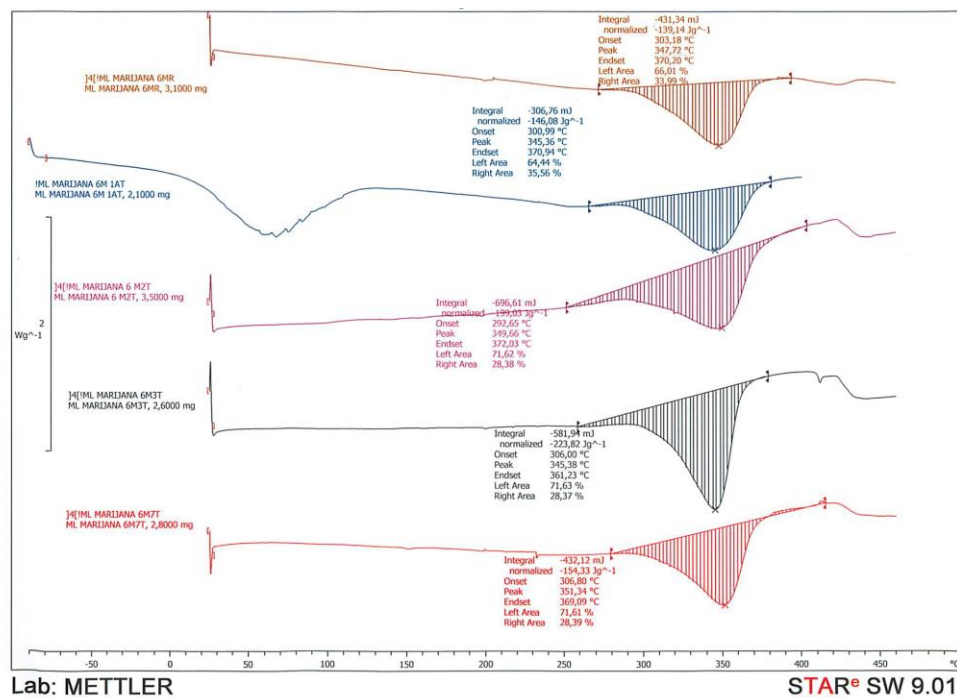
Slika 105. DSC krivulje JP2+K prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



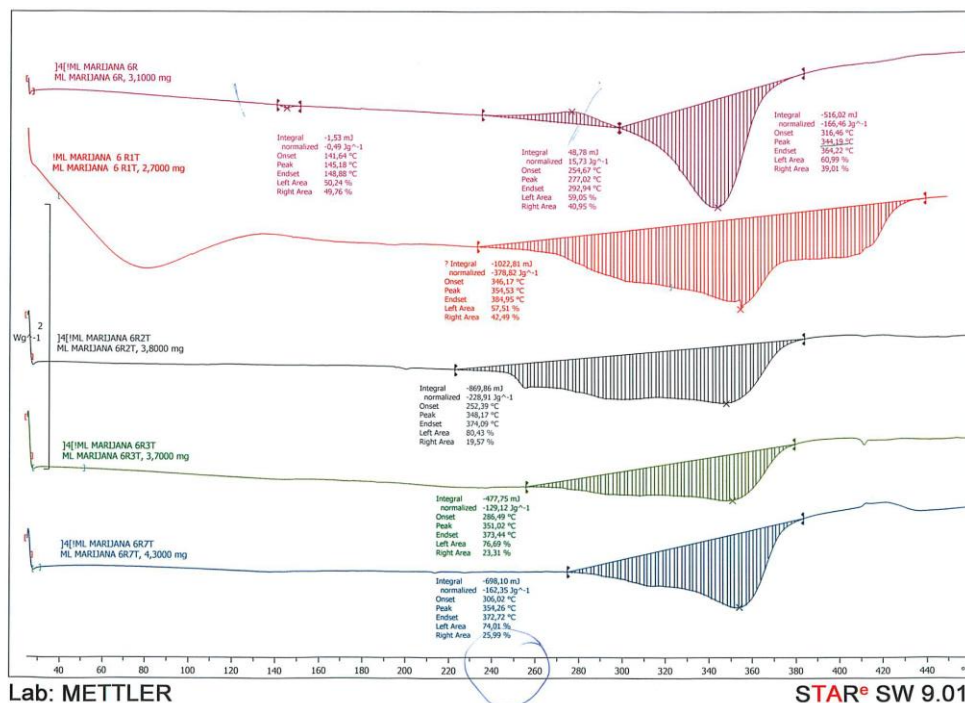
Slika 106. DSC krivulje JP3 prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



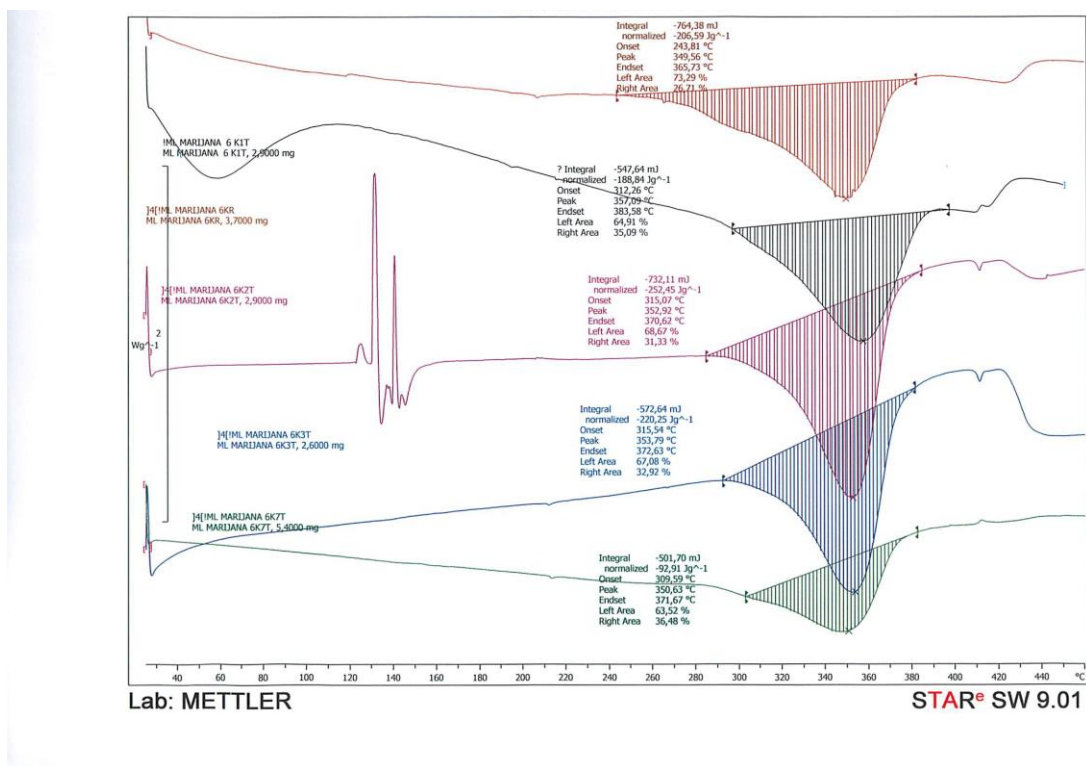
Slika 107. DSC krivulje JP3+F prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



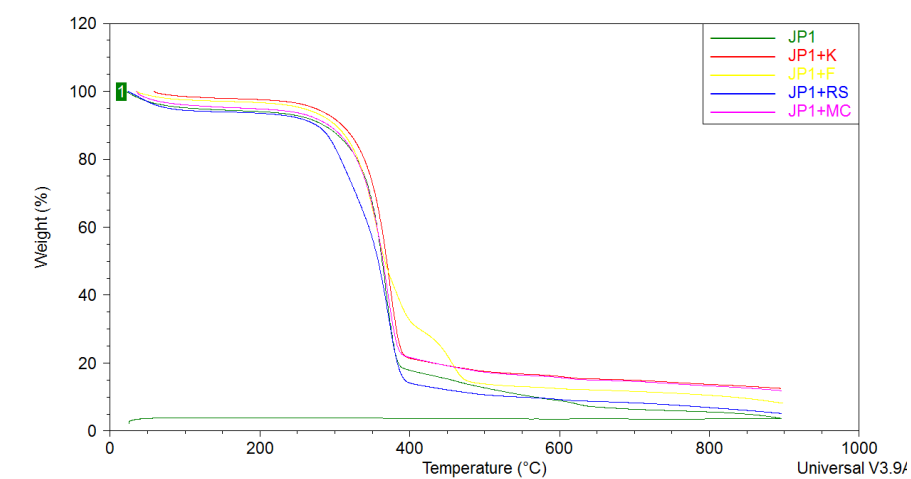
Slika 108. DSC krivulje JP3+MC prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



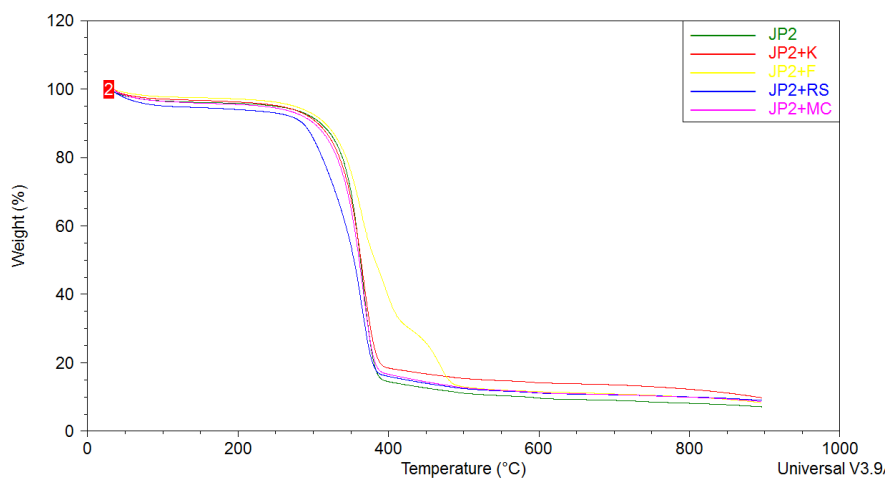
Slika 109. DSC krivulje JP3+RS prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



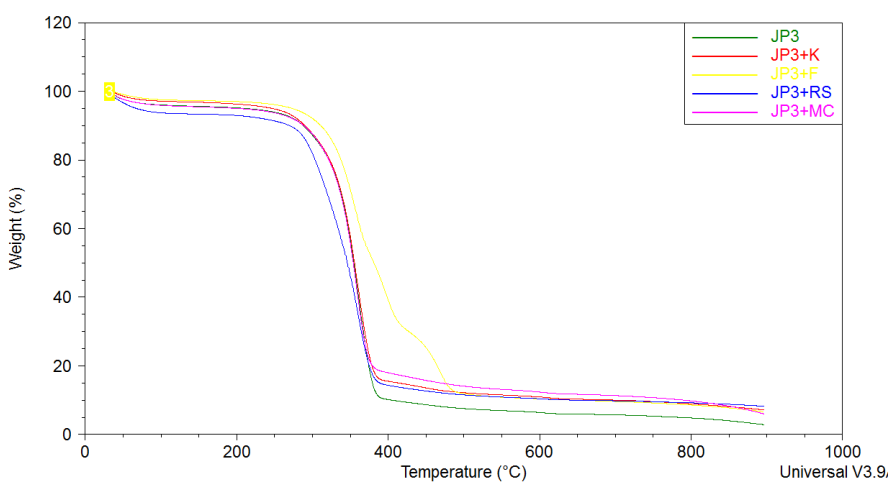
Slika 110. DSC krivulje JP3+K prije i nakon različitih vremena hidrolitičkog starenja



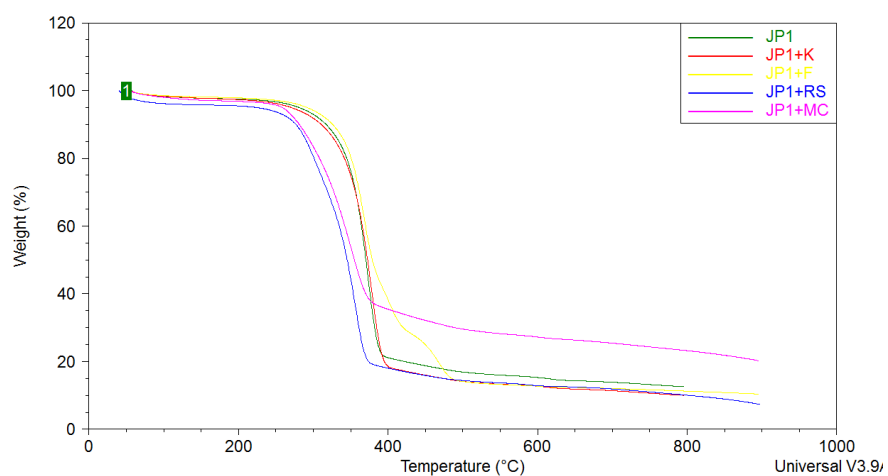
Slika 111. TG krivulje nestarenih papira JP1, JP1+F, JP1+K, JP1+MC i JP1+RS



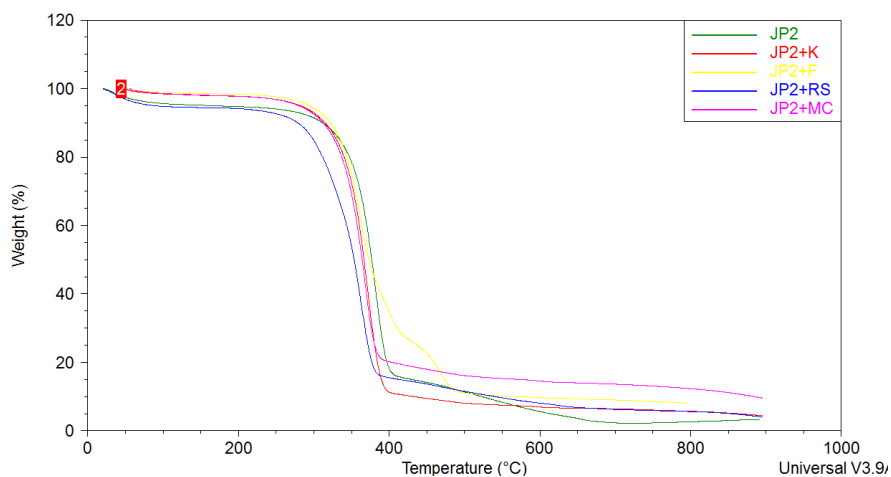
Slika 112. TG krivulje nestarenih papira JP2, JP2+F, JP2+K, JP2+MC i JP2+RS



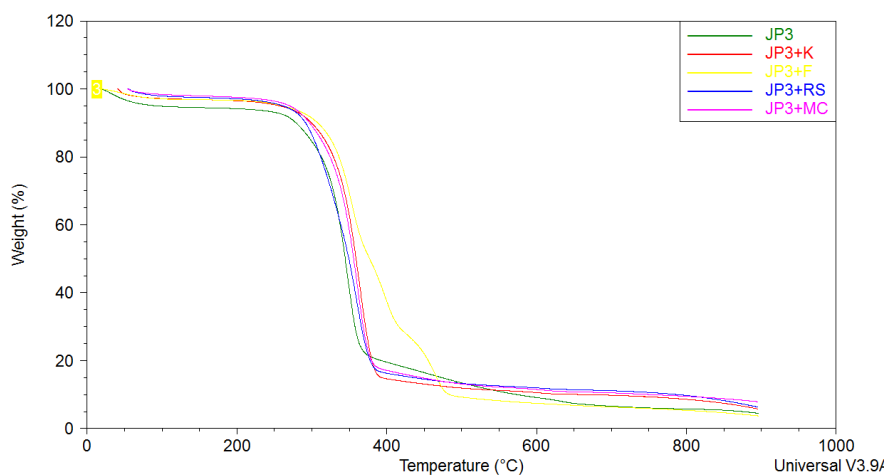
Slika 113. TG krivulje nestarenih papira JP3, JP3+F, JP3+K, JP3+MC i JP3+RS



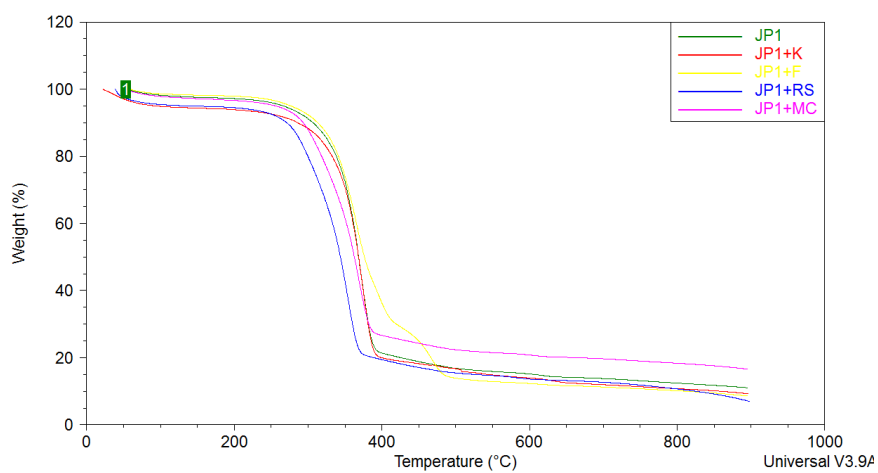
Slika 114. TG krivulje papira JP1, JP1+F, JP1+K, JP1+MC i JP1+RS nakon 7 dana hidrolitičkog starenja



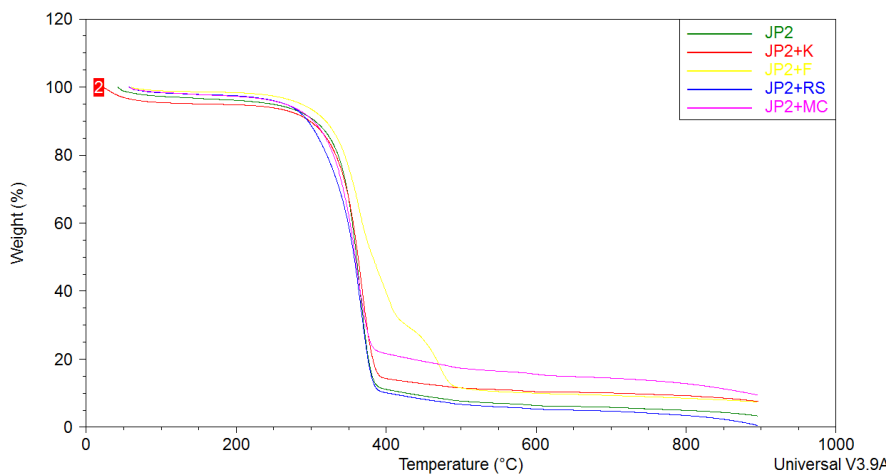
Slika 115. TG krivulje papira JP2, JP2+F, JP2+K, JP2+MC i JP2+RS nakon 7 dana hidrolitičkog starenja



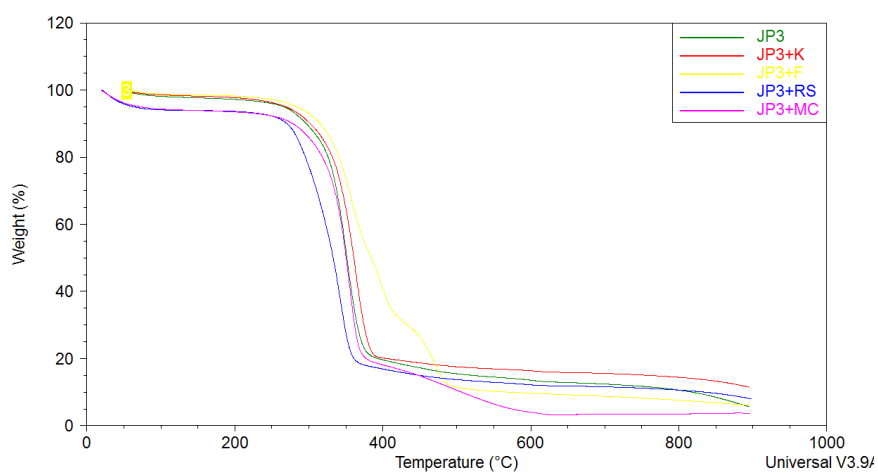
Slika 116. TG krivulje papira JP3, JP3+F, JP3+K, JP3+MC i JP3+RS nakon 7 dana hidrolitičkog starenja



Slika 117. TG krivulje papira JP1, JP1+F, JP1+K, JP1+MC i JP1+RS nakon 7 dana starenja UV zračenjem



Slika 118. TG krivulje papira JP2, JP2+F, JP2+K, JP2+MC i JP2+RS nakon 7 dana starenja UV zračenjem



Slika 119. TG krivulje papira JP3, JP3+F, JP3+K, JP3+MC i JP3+RS nakon 7 dana starenja UV zračenjem

8. LITERATURA

- ¹ G. Piantanida, M. Bicchieri, C. Coluzza, Atomic force microscopy characterization of the ageing of pure cellulose paper, *Polymer*, 46 (2005) 12313-12321.
- ² A. Lattuati-Derieux, S. Bonnassies-Termes, B. Lavedrine, Characterisation of compounds emitted during natural and artificial ageing of a book. Use of headspace-solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Cultural Heritage*, 7 (2006) 123-133.
- ³ A. Heikkilä, P. Karha, A. Tanskanen, M. Kaunismaa, T. Koskela, J. Kaurola, T. Ture, S. Syrjala, Characterizing a UV chamber with mercury lamps for assessment of comparability to natural UV conditions, *Polymer Testing*, 28 (2009) 57-65.
- ⁴ J. F. Rabek. *Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods*. Chapman & Hall, New York, 1995. p. 69-78.
- ⁵ G. Biliuta, L. Frascas, V. Harabagiu, S. Coseri, Mild oxidation of cellulose fibers using dioxygen as ultimate oxidizing agent, *Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6 (2011) 291-297.
- ⁶ J. Malešič, J. Kolar, M. Strlič, D. Kočar, D. Fromafeot, J. Lemaire, O. Haillant, Photo-induced degradation of cellulose, *Polymer Degradation and Stability*, 89 (2005) 64-69.
- ⁷ Lojewska, P. Miskowicz, T. Lojewski, L. M. Proniewicz, Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach, *Polymer Degradation and Stability*, 88 (2005) 512-520.
- ⁸ C. L. Blaxland, Adhesives in an historic library - a conservator's view, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2 (1994) 123-129.
- ⁹ H. Mark, N. Bikales, C. Overberg, G. Menges. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 2nd.ed., vol. 10, 1985. p. 720-748.
- ¹⁰ Tehnička enciklopedija, vol. 10, Zagreb, 1986. p. 127-132.
- ¹¹ J. X. Sun, X. F. Sun, H. Zhao, R. C. Sun, Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse, *Polymer Degradation and Stability*, 84 (2004) 331-339.

-
- ¹² X. S. Sun, R. C. Sun, J. Tomkinson, M. S. Baird, Degradation of wheat straw lignin and hemicellulosic polymers by a totally chlorine-free method, *Polymer Degradation and Stability*, 83 (2004) 47-57.
- ¹³ H. Mark, N. Bikales, C. Overberg, G. Menges. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 2nd.ed., vol. 3, 1985. p. 90-115.
- ¹⁴ A. L. Dupont, C. Egasse, A. Morin, F. Vasseur, Comprehensive characterisation of cellulose-and lignocellulose degradation products in aged papers: Capillary zone electrophoresis of low-molar mass organic acids, carbohydrates and aromatic lignin derivatives, *Carbohydrate Polymers*, 68 (2007) 1-16.
- ¹⁵ R. Berggren. Cellulose degradation in pulp fibers studied as changes in molar mass distributions, Department of Fibre and Polymer Technology, Stockholm, Doctoral Thesis, 2003.
- ¹⁶ R. J. Ashley, M. A. Cochran, K. W. Allen, Adhesives in packaging, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 15 (1995) 101-108.
- ¹⁷ M. Missori, M. Righini, A. L. Dupont, Gelatine sizing and discoloration: A comparative study of optical spectra obtained from ancient and artificially aged modern papers, *Optics Communications*, 263 (2006) 289-294.
- ¹⁸ A. E. Gerbracht, I. Brückle, The use of Calcium Bicarbonate and Magnesium Bicarbonate Solutions in Small Conservation Workshops: Survey Results, *The Book and paper Group* 16 (1997).
- ¹⁹ T. Petukhova, Potential Applications of Isinglass Adhesive for paper Conservation, *The Book and paper Group* 8 (1989).
- ²⁰ C. Baker, Methylcellulose & Sodium Carboxymethylcellulose: Uses in Paper Conservation, *The Book and paper Group* 1 (1982).
- ²¹ Y. Oh, D. I. Yoo, Y. Shin, G. Seo, FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide, *Carbohydrate Research*, 340 (2005) 417-428.
- ²² L. M. Proniewicz, C. Pauluszewicz, A. Weselucha-Birczynska, A. Baranski, D. Dutka, FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded groundwood containing paper, *Journal of Molecular Structure*, 614 (2002) 345-353.

-
- ²³ R. G. Zhibankov, S. P. Firsov, D. K. Buslov, N. A. Nikonenko, M. K. Marchewka, H. Ratajczak, Structural physico-chemistry of cellulose macromolecules. Vibrational spectra and structure of cellulose, *Journal of Molecular Structure*, 614 (2002) 117-125.
- ²⁴ V. Dadić, E. Sarić. *Osnove zaštite bibliotečne građe*, Zagreb, 1973. p. 60-77.
- ²⁵ Spektar elektromagnetskog zračenja,
<https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=spektar+elektromagnetskog+zra%C4%8Denja>
(24.1.2019.)
- ²⁶ O. Chiantore, M. Lazzari, Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers, *Polymer*, 42 (2001) 17-27.
- ²⁷ V. Dadić, E. Sarić. *Osnove zaštite bibliotečne građe*, Zagreb, 1973. p. 60-66.
- ²⁸ X. Colom, F. Carrillo, F. Nouges, P. Garriga, Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability*, 80 (2003) 543-549.
- ²⁹ V. A. Alvarez, A. Vazquez, Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites, *Polymer degradation and stability*, 84 (2004) 13-21.
- ³⁰ A. Baranski, R. Dziembaj, A. Konieczna, A. Kowalski, J. M. Lagan, L. M. Proniewicz, Methodology of kinetic investigation of cellulose degradation, Preprint of the III Congress of Chemical Technology, Gliwice, Poland, September 4-8, 2000.
- ³¹ Adcock, E. P. IFLA-ina načela za skrb i rukovanje knjižničnom građom, Hrvatsko knjižničarsko društvo, Zagreb, 2003. p. 34-56.
- ³² I. Aranberri-Askargorta, T. Lampke, A. Bismarch, Wetting behavior of flax fibers as reinforcement for polypropylene, *Journal of Colloid and Interface Science*, 263 (2003) 580-589.
- ³³ M. Zotti, A. Ferroni, P. Calvini, Microfungal biodeterioration of historic paper: Preliminary FTIR and microbiological analyses, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 62 (2008) 186-194.

-
- ³⁴ R. B. Arnold, ASTM Paper Aging Research program, The Book and Paper Group 19 (2000).
- ³⁵ V. Dadić, E. Sarić, *Osnove zaštite bibliotečne građe*, Zagreb, 1973. p. 144-145.
- ³⁶ C. Crespo, V. Vinas. *The Preservation and Restauration of paper Records and Books: A Ramp Study with guidelines*, Paris, 1984. p. 24-52.
- ³⁷ R. G. Zhibankov, D. K. Buslov, N. I. Sushko, N. A. Nikonenko, V. M. Andrianov, S. G. Kirillova, V. A. Bondar, V. V. Kazantsev, J. Baran, M. K. Marchewka, H. Ratajczak, Structural physicochemistry of polysaccharide molecules. Vibrational spectra and structure of water soluble cellulose and starch ethers, *Journal of Molecular Structure*, 706 (2004) 133-139.
- ³⁸ M. Bicchieri, M. Bortolani, E. Vega, Characterization of Low-molecular-weight Polyvinil Alcohol for Restoration Purposes, *Restaurator*, 14 (1993) 11-29.
- ³⁹ S. Ipert, A.-L. Dupont, B. Lavedrine, P. Begin, E. Rouset, H. Cheradame, Mass deacidification of paper books. IV – A study of papers treated with aminoalkylalkoxysilanas and their resistance to ageing, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 3448-3455.
- ⁴⁰ S. Kamel, M. El-Sakhawy, A. M. A. Nada, Mechanical properties of the paper sheets treated with different polymers, *Thermochimica Acta*, 421 (2004) 81-85.
- ⁴¹ S. Zervos, Accelerated Ageing Kinetics of Pure Cellulose Paper after Washing, Alkalization and Impregnation with Methylcellulose, *Restaurator*, 28 (2007) 55-69.
- ⁴² V. Dadić, E. Sarić. *Osnove zaštite bibliotečne građe*, Zagreb, 1973. p. 23-24.
- ⁴³ D. Van der Reyden, Recent scientific research in paper conservation, *Journal of the American Institute for Conservation*, 31(1992) 117-138.
- ⁴⁴ I. Brückle, Remoistenable Lining with Methyl Cellulose Adhesive Preparation, *The Book and Paper Group*, 15 (1996).
- ⁴⁵ R. L. Feller. M. Wilit. *Evaluation of cellulose Ethers for Conservation*, Getty Conservation Institute, 1990. p. 53-54.

-
- ⁴⁶ R. L. Feller. M. Wilt. Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation, Getty Conservation Institute, 1990. p. 26-30.
- ⁴⁷ Methyl cellulose, https://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_cellulose (24.3.2019.)
- ⁴⁸ Carboxymethyl cellulose, https://en.wikipedia.org/wiki/Carboxymethyl_cellulose (24.3.2019.)
- ⁴⁹ S. Fairbrass, Sticky problems for conservators of work of art on paper, International Journal of Adhesion and Adhesives, 15 (1995) 115-120.
- ⁵⁰ Hidroksipropil celuloza, https://sh.wikipedia.org/wiki/Hidroksipropil_celuloza (23.3.2019.)
- ⁵¹ K. Garlick, A Brief Review of the History of Sizing and Resizing Practices, The Book and Paper Group, 5 (1986).
- ⁵² Starch, <http://beerandwinejournal.com/starch-iii/> (23.3.2019.)
- ⁵³ S. Zervos. Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: A literature review. Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses. Chapter: 5, Nova, 2005. p. 155-203.
- ⁵⁴ M. A. Hubbe, C. Bowdwen, Handmade paper: A review of its history, craft and science, BioResources, 4 (2009) 1736-1792.
- ⁵⁵ H. J. Porch, Rate of Paper Degradation, The Predictive value of Artificial Aging Tests, European Commission on Preservation and Access, Amsterdam, 2000. p.12-45.
- ⁵⁶ M. A. Villetti, J. S. Crespo, M. S. Soldi, A. T. N. Pires, R. Borsali, V. Soldi, Thermal degradation of natural polymers, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 67 (2002) 295-303.
- ⁵⁷ E. Rudnik, G. Matuschek, N. Milanov, A. Kettrup, Thermal stability and degradation of starch derivates, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 85 (2006) 267-270.
- ⁵⁸ C. Fellers, T. Iversen, T. Lindström, T. Nilsson, M. Rigdahl. Ageing/Degradation of Paper, FoU-projektet för papperskonservering, Stockholm, 1989. p. 11-78.

-
- ⁵⁹ M. Karlovits, D. Gregor-Svetec, Durability of Cellulose and Synthetic Papers Exposed to Various Methods of Accelerated Ageing, *Acta Polytechnica Hungarica*, 9 (2012) 81-100.
- ⁶⁰ A. H. Abdel Kader, S. H. Mohamed, Physical and mechanical properties of unbleached and bleached bagasse sheets after exposure to Ultra Violet light, *Archives of Applied Science Research*, 4 (2012) 1363-1371.
- ⁶¹ S. Marguti, G. Conio, P. Calvini, E. Pedemonte, Hydrolytic and Oxidative Degradation of Paper, *Restaurator*, 22 (2001) 67-83.
- ⁶² M. Manso, S. Pessanha, M. L. Carvalho, Artificial aging processes in modern papers: X-ray spectrometry studies, *Spectrochimica Acta Part B*, 61 (2006) 922-928.
- ⁶³ C.L. Blaxland, Adhesives in an historic library-a conservator's view, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 14 (1994) 123-129.
- ⁶⁴ M. C. Area, H. Cheradame, Paper aging and Degradation: Recent findings and research methods, *BioResources*, 6 (2011) 5307-5337.
- ⁶⁵ J. Drelich, J. D. Miller, A. Kumar, G. M. Whitesides, Wetting characteristic of liquid drops at heterogeneous surfaces, *Colloid Surface*, 93 (1994) 1-13.
- ⁶⁶ P. E. Luner, E. Oh, Characterization of the surface free energy of cellulose ether films, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 181 (2001) 31-48.
- ⁶⁷ S. Yokota, K. Matsuyama, T. Kitaoka, H. Wariishi, Thermally responsive wettability of self-assembled methylcellulose nanolayers, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 5149-5154.
- ⁶⁸ R. J. Good, Contact angle, wetting and adhesion: a critical review, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6 (1992) 1269-1302.
- ⁶⁹ Kontaktni kut, <https://repozitorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit:351/preview> (27.3.2019.)
- ⁷⁰ Pan, A. Cathcart, D. Wang, Thermal and chemical treatments to improve adhesive property of rice bran, *Industrial Crops and Products*, 22 (2005) 233-240.

⁷¹ B. F. Abu-Sharkh, H. Hamid, Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis, *Polymer Degradation and Stability*, 85 (2004) 967-973.

⁷² E. J. Hearn. *An Introduction to the Mechanics of Elastic and Plastic Deformation of Solids and Structural Materials*, Mechanics of materials, 3rd edition Butterworth-Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford, United Kingdom, 2000. p. 140-145.

⁷³ Dijagram naprezanje istežanje, <http://www.maturski.org/TEHNOLOSKI%20SISTEMI/Odredjivanje-zateznih-svojstava-plasticnih-masa.html> (22.2.2019.)

⁷⁴ A. H. Nissan, The Elastic Modulus of Lignin as Related to Moisture Content, *Wood Science Technology*, 11 (1977) 147-151.

⁷⁵ Termička analiza, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=60947> (21.3.2019.)

⁷⁶ Toplinska analiza, https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Predavanje_1%5b7%5d.pdf (24.3.2019.)

⁷⁷ Toplinska analiza, https://bib.irb.hr/datoteka/470659.DIPLOMSKI_RAD_ANA_PAIC.pdf (23.3.2019.)

⁷⁸ Tappi standard, Test method 401: Fiber Analysis of Paper and Paperboard

⁷⁹ K. Kavkler, A. Demšar, Uporaba FTIR in ramanske spektroskopije pri kvalitativni analizi strukturnih spremb celuloznih vlaken, *Tekstilec*, 55 (2012) 32-44.

⁸⁰ M. C. Sistach, N. Ferrer, M. T. Romero, Fourier Transform Infrared Spectroscopy Applied to the Analysis of the Ancient Manuscripts, *Restaurator*, 19 (1998) 173-186.

⁸¹ Toplinska analiza, <http://cems.irb.hr/wp-content/uploads/2015/05/4.jpg> (22.3.2019.)

⁸² R. J. Good Contact angle, wetting and adhesion: a critical review, *Contact Angle Wettability and Adhesion*, 6 (1993) 3-36.

-
- ⁸³ Tappi standard, Test method 230, Viscosity of pulp (capillary viscometer method)
- ⁸⁴ ISO 5351:2010 Pulps-Determination of limiting viscosity number in cupriethylenediamine (CED) solution
- ⁸⁵ A. M. Sookne, M. Harris, Intrinsic viscosities and osmotic molecular weights of cellulose acetate fractions, *Research Paper*, 34 (1964) 459-465.
- ⁸⁶ J. Kolar, M. Strlic, A. Havermans. *Durability of Paper and Writing*, Ljubljana, National and University Library, 2004. p 619–632.
- ⁸⁷ A. Abdel-Azim, A. M. Atta, M. S. Farahat, M. S. Butros, Determination of intrinsic viscosity of polymeric compounds through a single specific viscosity measurement, *Polymer*, 39 (1998) 6827-6833.
- ⁸⁸ T. Łojci, K. Yieba, J. Łojewska, Size exclusion chromatography and viscometry in paper degradation studies. New Mark-Houwink coefficients for cellulose in cupri-ethylenediamine, *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 6462-6468.
- ⁸⁹ J. Tang, K. Chen, J. Xu, C. Zhao, Effects of dilute acid hydrolysis on composition and structure of cellulose in *Eulaliopsis binata*, *BioResources*, 6 (2011) 1069-1078.
- ⁹⁰ R. Evans, A. Wallis, Comparison of cellulose molecular weights determined by high performance size exclusion chromatography and viscometry, *Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Paris, April 27-30, 1987.
- ⁹¹ R. Evans, A. Wallis, Cellulose molecular weights determined by viscosity, *Journal of Applied Polymer Science*, 37 (1989) 2331-2340.
- ⁹² Viscometer,
<https://www.coleparmer.com/i/cannon-9721-f65-viscometer-universal-size-200/9893475>
(12.12.2018.)
- ⁹³ Zwick 1445,
https://www.utwente.nl/en/mechlab/mechanical_characterization/stress_and_deformation/Zwick%201445%20Universal%20Testing%20System.whlink/ (12.3.2019.)

-
- ⁹⁴ DSC, https://www.mt.com/de/de/home/phased_out_products/PhaseOut_Ana/DSC822e_200_DSC822e_400.html (22.3.2019)
- ⁹⁵ M. Sisko, I. Pfaffli. Fiber Atlas; Identification of Papermaking Fibers. New York: Springer Science & Business Media, 1995. p 348-356.
- ⁹⁶ A. Harwood, Analysis of the Physical Characteristic of Transparent Cellulosic Nanofiber Paper, WAAC Newsletter, 33 (2011) 12-15.
- ⁹⁷ Faber anylasis graff c, <https://wfs.swst.org/index.php/wfs/article/view/2111> (28.3.2019.)
- ⁹⁸ Kozo paper, <http://khandrolingpapers.blogspot.com/2016/10/fibers-for-papermaking-kozo-mitsumata.html> (13.3.2019.)
- ⁹⁹ M.-J. Jeong, K.-Y. Kang, M. Bacher, H.-J. Kim, B.-M. Jo, A. Potthast, Deterioration of ancient cellulose paper, Hanji: Evaluation of paper permanence, Cellulose, 21 (2014) 4621-4632.
- ¹⁰⁰ T. Kondo, E. Togawa, R. M. Brown, "Nematic ordered cellulose": A concept of glucan chain association, Biomacromolecules, 2 (2001) 1324-1330.
- ¹⁰¹ S. Barsberg, Prediction of vibrational spectra of polysaccharides – simulated IR spectrum of cellulose based on density functional theory (DFT), Journal of Physical Chemistry B, 114 (2010) 11703-11708.
- ¹⁰² Y. Nishiyama, G. P. Johnson, A. D. French, V. T: Forsyth, P. Langan, Neutron Crystallography, Molecular Dynamics, and Quantum Mechanics Studies of the Nature of Hydrogen Bonding in Cellulose I_β, Biomacromolecules, 9 (2008) 3133–3140.
- ¹⁰³ Spektroskopija, ftp://prelog.chem.pmf.hr/pub/POAK/Praktikum%20anorganske%20k%201%20i%202/IR_skripta.pdf (29.3.2019.)
- ¹⁰⁴ M. Ali, A. M. Emsley, H. Herman, R. J. Heywood, Spectroscopis studies of the ageing of cellulosic paper, Polymer, 42 (2001) 2893-2900.

-
- ¹⁰⁵ N. Abidi, L. Cabrales, C. H. Haigler, Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy, *Carbohydrate Polymers*, 100 (2013) 9-16.
- ¹⁰⁶ T. Łojewski, P. Miśkowiec, M. Missori, A. Lubanska, L. M. Proniewicz, J. Łojewska, FTIR and UV/vis as method for evaluation of oxidative degradation of model paper: DFT approach for carbonyl vibrations, *Carbohydrate Polymers*, 82 (2010) 370-375.
- ¹⁰⁷ L. M. Proniewicz, C. Paluszkiwicz, A. Weselucha-Birczynska, A. Baranski, D. Dutka, FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded groundwood containing paper. *Journal of Molecular Structure*, 614 (202) 345-353.
- ¹⁰⁸ Y. Marechal, H. Chanzy, The hydrogen bond network in I_β cellulose as observed by infrared spectrometry, *Journal of Molecular Structure*, 523 (2000) 83-196.
- ¹⁰⁹ P. Calvini, A. Gorassini, A. L. Merlani, FTIR-deconvolution spectra of paper documents, *Restaurator*, 23 (2002) 48-66.
- ¹¹⁰ M. L. Nelson, R. T. O'Connor, Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose, *Journal of Applied Polymer Science*, 8 (1964) 1311-1324.
- ¹¹¹ K. Kavkler, N. Gunde Cimerman, P. Zalar, A. Demšar, FTIR spectroscopy of biodegraded historical textiles, *Polymer Degradation and Stability*, 96 (2011) 574-580.
- ¹¹² J. L. Koenig, L. D'esposito, M. K. Antoon, The Ratio Method for Analyzing Infrared Spectra of Mixtures, *Journal of Applied Spectroscopy*, 31 (1977) 292-295.
- ¹¹³ J. Łojewska, A. Lubanska, P. Miskowiec, T. Łojewski, L. M. Proniewicz, FTIR in situ transmission studies on the kinetics of paper degradation via hydrolytic and oxidative reaction paths, *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 83 (2006) 597-603.
- ¹¹⁴ R. M. D. Soares, A. M. F. Lima, R. V. B. Oliviera, A. T. N. Soldi, Thermal degradation of biodegradable edible film based on xanthan and starches from different sources, *Polymer Degradation and Stability*, 90 (2005) 449-454.

-
- ¹¹⁵ D. J. Goodwin, D. R. Picout, S. B. Ross-Murphy, S. J. Holland, L. G. Martini, M. J. Lawrence, Ultrasonic degradation for molecular weight reduction of pharmaceutical cellulose ethers, *Carbohydrate Polymers*, 83 (2011) 843-851.
- ¹¹⁶ S. Rimdusit, K. Somsaeng, P. Kewsuwan, C. Jubsilp, S. Tiptipakorn, Comparison of Gamma Radiation Crosslinking and Chemical Crosslinking on Properties of Methylcellulose Hydrogel, *Engineering journal*, 16 (2012) 15-28.
- ¹¹⁷ X. Liu, H. Ma, L. Yu, L. Chen, Z. Tong, P. Chen, *Journal of Analytical Calorimetry*, 115 (2014) 659-665.
- ¹¹⁸ Z. N. Majeed, H. H. Mohammed, S. A. Farhan, Study the Photodegradation of Hydroxypropyl Cellulose in Presence and Absence of Benzophenone and Eosine Dye, *Chemistry and Materials Research*, 6 (2014) 18-25.
- ¹¹⁹ F. Toja, D. Saviello, A. Nevin, D. Comelli, M. Lazzari, M. Levi, L. Toniolo, The degradation of poly(vinyl acetate) as a material for design objects: A multi-analytical study of the effect of dibutyl phthalate plasticizer. Part 1, *Polymer Degradation and Stability*, 97 (2012) 2441-2448.
- ¹²⁰ Z. Czech, R. Pelech, Thermal degradation of butyl acrylate-methyl acrylate-acrylic acid-copolymers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96 (2009) 583-586
- ¹²¹ K. Kavkler, D. Demšar, Application of FTIR and Raman Spectroscopy to Qualitative Analysis of Structural Changes in Cellulosic Fibres, *Tekstilec*, 55 (2012) 19-31.
- ¹²² J. Kolar, Mechanism of autooxidative degradation of cellulose, *Restaurator*, 18 (1997) 163-176.
- ¹²³ B. Medronho, H. Duarte, L. Alves, F. Antunes, A. Romano i B. Lindman: Special Issue: Cellulose dissolution and regeneration: systems and interactions, *Nordic Pulp & Paper Research*, 1 (2015) 58-66.
- ¹²⁴ E. Lackinger, H. Hettegger, L. Schwaiger, T. Zweckmair, J. Satori, A. Potthast, T. Rosenau, Novel paper sizing agents based on renewables. Part 8: on the binding behavior of reactive sizing agents-the question of covalent versus adsorptive binding, *Cellulose*, 23 (2016) 823-836.
- ¹²⁵ E. S. Abdel-Halim, S. S. Al-Deyab, Low temperature bleaching of cotton cellulose using peracetic acid, *Carbohydrate polymers*, 86 (2011) 988-99.

-
- ¹²⁶ T. Ikeda, Y. Tomimura, K. Magara, Sulfuric acid bleaching of kraft pulp II: Behavior of lignin and carbohydrate during sulfuric acid bleaching, *Journal of Wood Science*, 45 (1999) 313-318.
- ¹²⁷ E. S. Abdel-Halim, An effective redox system for bleaching cotton cellulose, *Carbohydrate Polymers*, 90 (2012) 316-321.
- ¹²⁸ Shen, Y. Filonanko, Y. Truong, I. H. Parker, N. Brack, P. Pigram, J. Liesegang, Contact angle measurement and surface energetics of sized and unsized paper, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173 (2000) 117-126.
- ¹²⁹ S. Sun, J. Sun, L. Yao, Y. Qiu, Wettability and sizing property improvement of raw cotton yarns treated with HE/O₂ atmospheric pressure plasma jet, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 2377-2382.
- ¹³⁰ A. J. Michhell, H. G. Higgins, The absence of free hydroxyl groups in cellulose, *Cellulose*, 6 (1999) 89-91.
- ¹³¹ Rimdusit, K. Somsaeng, P. Kewsuwan, C. Jubsilp, S. Tiptipakorn, Comparison of Gamma Radiation Crosslinking and Chemical Crosslinking on Properties of Methylcellulose Hydrogel, *Engineering journal*, 16 (2012) 15-28.
- ¹³² X. Liu, H. Ma, L. Yu, Thermal-oxidative degradation of high-amylose corn starch, *Journal of Analytical Calorimetry*, 115 (2014) 659-665.
- ¹³³ P. Calvini, A. Gorasini, On the rate of paper degradation: lessons from the past, *Restaurator*, 27 (2006) 275-290.
- ¹³⁴ K. Matyjaszewski, C. Mellon. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Acrylic (and methacrylic) acid polymers, John Wiley & Sons, New York, 1999. p. 96-124.
- ¹³⁵ O. A. Battista. Cellulose structure and properties, Mark HF, Bikales NM, Overberg CG, Menges G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley, New York, 1989. p. 90-115.
- ¹³⁶ A. H. A. Kader, S. H. Mohamed, Physical and mechanical properties of unbleached and bleached bagasse sheets after exposure to Ultra Violet light, *Archives of Applied Science Research*, 4 (2012) 1363-1371.

-
- ¹³⁷ D. F. Caulfield, D. E. Gunderson, TAPPI proceedings of the paper preservation symposium, Washington, DC. Atlanta, October 19-21, 1989.
- ¹³⁸ M. C. Popa, S. Pernevan, C. Sirghie, I. Spiridon, D. Chambre, D. M. Copolovici, N. Popa, Mechanical Properties and Weathering Behavior Polypropylene-Hemp Shives Composites, *Journal of Chemistry*, 11 (2013) 1431-1438.
- ¹³⁹ D. F. Caulfield, Effect of moisture and temperature on the mechanical properties of paper, *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 4 (2000) 169-210.
- ¹⁴⁰ Q. Liu, Z. D. Wang, P. Jarman, N. Azis, W. W. Sampson, Assessment of ageing conditions through paper tensile strength analysis of scrapped transformers, 16th International Symposium on High Voltage Engineering, Cape Town, August 24.-28, 2009.
- ¹⁴¹ M. S. Islam, K. L. Pickering, N. J. Foreman, Influence of Accelerated Ageing on the Physico-mechanical Properties of Alkali Treated Industrial Hemp Fibre Reinforced Poly(lactic Acid) (PLA) Composites, *Polymer Degradation and Stability*, 1 (1995) 59-65.
- ¹⁴² B. George, E. Suttie, A. Merlin, X. Deglise, Photodegradation and photostabilisation of wood-the state of art, *Polymer degradation and stability*, 88 (2005) 268-274.
- ¹⁴³ Handmade paper, <https://japico-shop.eu/Production-of-Japanese-handmade-paper> (28.3.2019.)
- ¹⁴⁴ M. Cocca, L. D'Arienzo, L. D'Orazio, Effects of Different Artificial Agings on Structure and Properties of Whatman Paper Samples, *Materials Science*, 1 (2011) 83-90.
- ¹⁴⁵ R. L. Feller, M. Wilt. Evaluation of cellulose Ethers for Conservation, The Getty Conservation Institute, 1990. p. 93-97.
- ¹⁴⁶ E. Hummert, U. Henniges, A. Potthast, Fluorescence labeling of gelatin and methylcellulose: monitoring their penetration behavior into paper, *Cellulose* 20 (2013) 919-931.
- ¹⁴⁷ R. Wathen. Studies on fiber strength and its effects on paper properties, Doctoral thesis, 2006.

-
- ¹⁴⁸ S. Wu. Polymer interface and adhesion, Marcel Dekker, New York, 1982. p 178-181.
- ¹⁴⁹ R. N. Darie, M. Bercea, M. Kozlowski, I. Spiridon, Evaluation of properties of lipe/oak wood composites exposed to artificial ageing, *Cellulose Chemistry and Technology*, 45 (2011) 127-135.
- ¹⁵⁰ L. Y. Mwaikambo, Tensile properties of alkalized jute fibers, *Bioresurces*, 4 (2009) 566-588.
- ¹⁵¹ K. Salminen, J. Kataja-aho, H. Retulainen, T. Rentanen, A. Sundberg, The Effects of Certain Polymers on Tensile strength and Tension Relaxation of Wet Web, Paper Convention, Convington, May 1-4, 2011.
- ¹⁵² R. L. Feller, M. Wilt. Evaluation of cellulose Ethers for Conservation, The Getty Conservation Institute, 1990. p. 119-123.
- ¹⁵³ R. L. Feller, M. Wilt. Evaluation of cellulose Ethers for Conservation, The Getty Conservation Institute, 1990. p. 32-33.
- ¹⁵⁴ F. Ayadi, I. S. Bayer, D. Fragouli, I. Laikos, R. Cingolani, A. Athanassiou, Mechanical reinforcement and water repellency induced to cellulose sheets by a polymer treatment. *Cellulose*, 20 (2013) 1501-1509.
- ¹⁵⁵ S. Zervos. Natural and accelerated ageing of cellulose and paper. Cellulose: structure and properties, derivatives and industrial uses. Nova Science, New York, 1999. p 155-203.
- ¹⁵⁶ C. H. Stephens, P. M. Whitmore, Comparison of the degradation behavior of cotton, linen, and kozo papers, *Cellulose*, 20 (2013) 1099-1108.
- ¹⁵⁷ T. S. Nordmark, G. R. Ziegler, Quantitative assesment of phase composition and morphology of two-phase gelatin-pectin gels using fluorescence microscopy, *Food Hydrocolloids*, 14 (2006) 579-590.
- ¹⁵⁸ R. A. Ruseckaite, A. Jimenez, Thermal degradation of mixtures of polycaprolactonate with cellulose derivatives, *Polymer Degradation and Stability*, 81 (2003) 353-358.
- ¹⁵⁹ H. Z. Ding, Z. D. Wang, On the degradation evolution equations of cellulose, *Cellulose*, 15 (2008) 205-224.

-
- ¹⁶⁰ J. Bouchard, M. Méthot, B. Jordan, The effects of ionizing radiation of the cellulose of woodfree paper, *Cellulose*, 13 (2006) 601-610.
- ¹⁶¹ Calvini, A. Gorassini, On the Rate of Paper Degradation: Lessons From the Past, *Restaurator*, 27 (2006) 275-290.
- ¹⁶² S. L. Chen, L. A. Lucia, Improved method for evaluation of cellulose degradation, *Journal of Wood science*, 49 (2003) 285-288.
- ¹⁶³ H. Z. Ding, Z. D. Wang, Time-temperature superposition method for predicting the permanence of paper by extrapolating accelerated ageing data to ambient conditions *Cellulose*, 13 (2007) 171-225.
- ¹⁶⁴ X. Zou, T. Uesaka, Prediction of paper permanence by accelerated ageing: Part 1 kinetic analysis of the aging process, *Cellulose*, 3 (1996) 243-267.
- ¹⁶⁵ X. Zou, N. Gurnagul, T. Uesaka, J. Bouchard, Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement, *Polymer Degradation and Stability*, 43 (1994) 393-402.
- ¹⁶⁶ J. Dai, Z. D. Wang, A Comparison of the Impregnation of Cellulose Insulation by Ester and Mineral oil, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15 (2008) 374-381.
- ¹⁶⁷ P. Calvini, On the meaning of the Emsley, Ding & Wang and Calvini equations applied to the degradation of cellulose, *Cellulose*, 21 (2014) 1127-1134.
- ¹⁶⁸ H. P. Moser, V. Dahinden. *Transformeboard 2*. Weidmann, 1988. p. 170-174.
- ¹⁶⁹ H. P. Gasser, J. Hauser, C. Krause, V. Dahinden, A. M. Emsley, Determining the ageing parameters of cellulosic insulation in transformer. Eleventh International Symposium on high Voltage Engineering, 4 (1999) 143-147.
- ¹⁷⁰ T. Hill, T. T. Le, M. Darveniza, T. Saha, A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer. Part 2: tensile strength of cellulose insulation paper, *Polymer Degradation and Stability*, 29 (1995) 429-435.

-
- ¹⁷¹ R. J. Heywood, G. C. Stevens, C. Ferguson, A. M. Emsley, Life assessment of cable paper using slow thermal ramp methods, *Thermochimica Acta*, 332 (1999) 189-195.
- ¹⁷² I. Šošić. Regresija i koleracija. Primijenjena statistika Školska knjiga, Zagreb, 2006. p 379-545.
- ¹⁷³ R. E. Chaddock. Principles and methods of statistics, Houghton Mifflin Company, Boston, 1925. p. 34-67.
- ¹⁷⁴ S. Vodotyka, Using Monte-Carlo Simulation For Estimation Of Coefficients of Calibration Dependencies, XII International PhD Workshop OWD, Poland, October 18-20, 2010.
- ¹⁷⁵ M. Ioelovich, Physicochemical methods for determination of cellulose crystallinity, *ChemXpres*, 9 (2016) 245-251.
- ¹⁷⁶ J. S. Park, E. Ruckenstein, Viscoelastic properties of plasticized methylcellulose and chemically crosslinked methylcellulose, *Carbohydrate Polymers* 46, (2006) 475-84.
- ¹⁷⁷ S. Zervos, Characterization changes induced ageing microstructure pure cellulose paper use gravimetric, *Cellulose*, 14 (2007) 375-384.
- ¹⁷⁸ R. Atalla, J. Bond, C. Hunt, Agarwal, U. Report on: Quantification and prediction of aging of printing and writing papers exposed to light: ASTM research program into the effect of aging on printing and writing papers; USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, 2003.
- ¹⁷⁹ I. V. Moise, I. Stanculescu, V. Meltzer, Thermogravimetric and calorimetric study of cellulose paper at low doses of gamma irradiation, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 115 (2014) 1417-1425.
- ¹⁸⁰ E. Franceschi, D. Plazzi, E. Pedemonte, Thermoanalytical contribution to the study on paper degradation. Characterization of oxidized paper, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 66 (2001) 349-358.
- ¹⁸¹ M. Poletto, H. L. Ornagi, A. J. Zattera, Native Cellulose; Structure, Characterization and Thermal Properties, *Materials* 7 (2014) 6105-6119.

-
- ¹⁸² M. K. Trivedi, G. Nayak, S. Patil, R. M. Tallapragada, R. Mishra, Influence of Biofilm Treatment on Physicochemical Properties of Hydroxyethyl Cellulose and Hydroxypropyl Cellulose, *Molecular Pharmaceutics & Organic Process Research*, 3 (2015) 1-7.
- ¹⁸³ I. Bocharnikova, L. A. Wasserman, A. V. Krivandin, J. Fornal, W. Blaszcak, V. Ya. Chernykh, A. Schiraldi, V. P. Yuryev, Structure and thermodynamic melting parameters of wheat starches with different amylose content, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 74 (2003) 681-695.
- ¹⁸⁴ Methyl cellulose melting point, <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924670> (14.5.2017.)
- ¹⁸⁵ M. Baiardo, G. Frisconi, M. Scandola, A. Licciardello, Surface chemical modification of natural cellulose fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 83 (2002) 38-45.
- ¹⁸⁶ E. L. Graminski, The Stress-Strain Behaviour of Accelerated and Naturally Aged Papers, *Tappi*, 53(1970) 406 -410.
- ¹⁸⁷ E. Gemuskaya, M. Usta, H. Kirei, The effect of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters, *Polymer Degradation and Stability*, 81 (2003) 559-564.
- ¹⁸⁸ M. Statheropoulou, S.A. Kyriakou, Quantitative thermogravimetric-mass spectrometric analysis for monitoring the effects of fire retardants on cellulose pyrolysis, *Analytica Chimica Acta*, 409 (2000) 203-214.
- ¹⁸⁹ D. J. Carr, M. Odlyha, N. Cohen, A. Phenih, R. D. Hibberd, Thermal Analysis of new, artificially aged and Archival linen, *Journal of thermal Analysis and Calorimetry*, 73 (2003) 97-104.
- ¹⁹⁰ M. Poletto, V. Pistor, A. J. Zattera, Structural Characteristics and Thermal Properties of native Cellulose, <http://dx.doi.org/10.5772/50452> (12.2.2017.)
- ¹⁹¹ P. Aggarwal, D. Dollimore, A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch, *Thermochimica Acta*, 319 (1998) 17-25.

-
- ¹⁹² G. R. Filho, R. M. N. de Assuncao, J. G. Vieira, C. S. Meirales, D. A. Cerqueira, H. S. Barud, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties, *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007) 205-210.
- ¹⁹³ M. K. Trivedi, A. Branton, D. Trivedi, G. Nayak, Spectral and Thermal Properties of Biofield Energy Treated Cotton, *American Journal of Energy Engineering*, 6 (2015) 86-92.
- ¹⁹⁴ E. Franceschi, I. Cascone, D. Nole, Thermal, XRD and spectrophotometric study on artificially degraded woods, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91 (2008) 119-125.
- ¹⁹⁵ W. K. Wilson, E. J. Parks, Analysis of the Aging of Paper: Possible Reactions and their effects on Measurable Properties", *Restaurator*, 3 (1979) 37-45.
- ¹⁹⁶ D. H. Page, A Theory for the Tensile Strength of Paper, *Tappi*, 52 (1969) 74-82.

9. ŽIVOTOPIS

Marijana Mimica Tkalčec [REDACTED] je završila osnovnu i srednju Kemijsku gimnaziju. 1994. upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirala je 2001. a diplomski rad pod naslovom "Adsorpcija tilozina na živinoj elektrodi" izradila je pod mentorstvom prof. dr. sc. Mihaela Tkalčeca. Nakon upisa postdiplomskog magistarskog studija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2008. godine prelazi na poslijediplomski doktorski studij, smjer: Inženjerska kemija, pod mentorstvom prof. dr. sc. Mirele Leskovic.

Od 17. travnja 2001. godine zaposlena je u Hrvatskom državnom arhivu, u Središnjem laboratoriju za konzervaciju i restauraciju na mjestu konzervatora-restauratora, a u lipnju 2016. godine stječe zvanje višeg konzervatora-restauratora dodijeljeno od Ministarstva kulture. Od listopada 2016. godine obavlja poslove na mjestu pročelnika Središnjeg laboratorija za konzervaciju i restauraciju.

Objavila je jedan stručni rad sa domaćom recenzijom: Interventna zaštita gradiva iz fonda HR HDA 13, 5. kongres hrvatskih arhivista, Arhivi u Hrvatskoj-(retro) perspektiva, Zadar 2017. i jedan znanstveni rad u časopisu: Influence of adhesive layer on the stability of kozo paper, Cellulose 23 (2016) 853-872. Sudjelovala je na četiri međunarodna stručna skupa: Konzerviranje i restauriranje papira 4: Grafički materijal, Ludbreg-Zagreb, 8-18. lipnja 2004. kao voditelj radionice: Presentation of research methods in the Chemical_Microbiological Laboratory, kao predavač temom: Non-Destructive Research Methods Applied to the Statute of Dubrovnik from 1437, APAE, Zadar, 28-28. Listopada 2016. Dva posterska izlaganja Conservation treatment on paper plans from the Croatian State Archives, 16th Conservator-Restorers Professional Meeting, Ljubljana 11. svibnja 2016 i Influence on the adhesive layer on the mechanical properties of paper for restoration, 17th Conservator-Restorers Professional Meeting, Ljubljana 9. svibnja 2018.