



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Historyczny papier drukowy i jego właściwości fizykochemiczne

Author: Agnieszka Bakalarz

Citation style: Bakalarz Agnieszka. (2010). Historyczny papier drukowy i jego właściwości fizykochemiczne. "Nowa Biblioteka" (2010, nr 2, s. 107-118).



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Agnieszka Bakalarz

Zakład Bibliotekoznawstwa i Marketingu Książki
Instytut Bibliotekoznawstwa i Informacji Naukowej
Uniwersytet Śląski w Katowicach
e-mail: agnieszka.bakalarz@us.edu.pl

**HISTORYCZNY PAPIER DRUKOWY I JEGO WŁAŚCIWOŚCI
FIZYKOCHEMICZNE**

ABSTRAKT:

W czasie magazynowania i użytkowania papieru zachodzą zmiany jego właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych, które określa się mianem procesu starzenia się, czyli skracania okresu trwałości. W procesie starzenia się papieru należy wyszczególnić dwa etapy:

- etap wytwarzania papieru (surowce użyte w produkcji);
- etap jego użytkowania (czynniki zewnętrzne).

Spośród czynników zewnętrznych, które oddziałują na proces naturalnego starzenia się papieru należy wymienić: tlen, ozon, wilgoć, smog i inne zanieczyszczenia atmosferyczne oraz światło i ciepło. Proces starzenia się papieru dotyczy reakcji, jakie zachodzą w samym materiale; efekty tych zmian można prześledzić poprzez oznaczenie właściwości fizycznych czy chemicznych.

SŁOWA KLUCZOWE:

Budowa celulozy. Klej naturalny. Kwasowość papieru. Ozon. Papier. Smog. Starzenie się papieru. Techniki analityczne. Tlen. Wilgoć.

Wstęp

Umiejętność wytworzenia papieru, która tak dalece wpłynęła na intelektualny i kulturowy obraz Europy nie jest wynalazkiem Europejczyków. Papier trafił do nas przez pośredników arabskich, a miejscem

jego pochodzenia są Chiny. Za jego wynalazcę od lat uchodzi Cai Lun (62-121 r.), chiński minister, który w 105 r. przedłożył cesarzowi raport o wytwarzaniu nowego materiału pisarskiego z łyka drzewnego, odpadów konopnych i sieci rybackich, który nazwano papierem. Wynalazek papieru zainspirowała prawdopodobnie czynność ucierania i mieszania w wodzie waty jedwabnej – przypadkowe umiejscowienie włókien na macie po odsączeniu wody sugeruje pomysł wytworzenia arkusza papieru. Jego przeznaczeniem nie było bezpośrednio pisanie. W Chinach wykorzystywano go w sztuce, dekoracjach, do ubrań, mebli i higieny [1, s. 215].

Chińczycy bardzo chronili swoich handlowych sekretów i gdyby nie fakt pokonania ich armii przez Arabów w VIII w. być może długo jeszcze nie wytworzono by w Europie papieru. Informacje na temat papierniczego rękodziela pochodzące od chińskich jeńców stopniowo wprowadzano na terenie arabskiego imperium [2, s. 170; 9, s. 3].

Różne czynniki wpływały na to jak szybko i w jakim stopniu papier przyjął się w Europie. W miejscu swego wynalezienia papier był tańszym i doskonalszym materiałem piśmiennym niż drogi jedwab, bezkształtny bambus lub drewno. W Europie natomiast długo nie miał przewagi nad papirusem czy pergaminem. Papirus był łatwo dostępny, prosty w obróbce, niedrogi i może nawet wygodniejszy niż papier.

Miejszem rozkwitu papiernictwa europejskiego stały się północne i środkowe Włochy. Tam w XIII w. rozwijały się prężnie państwa – miasta, w których kwitł handel, kultura i nauka, co dawało nowe impulsy dla rozwoju techniki. Pochodzący z 1235 r. z Genui dokument, wymienia trzy młyny papiernicze w jej okolicy, a ważny młyn w Fabriano powstał w 1263 r. [3, s. 12].

Papier stał się podstawowym materiałem piśmienniczym, którego jak dotąd nie zdołały wyprzeć kolejne wynalazki techniczne i technologiczne. W ciągu kilkuset lat w wytwarzaniu papieru zachodziły systematyczne zmiany, które w zamyśle inicjatorów miały na celu poprawę jego jakości, obniżenie ceny i zwiększenie wielkości produkcji. Obecnie proces produkcyjny w niewielkim stopniu przypomina historyczną technologię wytwarzania papieru czerpanego sprzed kilkuset lat. Niestety, jak się okazuje, również jakość papieru współczesnego w niczym nie przypomina bardzo trwałych wyrobów dawnych mistrzów – papierników.

Podstawowym surowcem włóknistym dla papiernictwa jest drewno. Do uzyskania z tego surowca masy włóknistej stosowana jest metoda mechaniczna i chemiczna. W pierwszym przypadku kłoc drewna ściera się na kamieniu ścieraka, obracającym się równolegle do

osi klocków. W metodzie chemicznej drewno w postaci drobnych zrębków poddaje się działaniu chemikaliów w podwyższonej temperaturze, powodującemu rozpad drewna na pojedyncze włókna w wyniku usunięcia przeważającej części ligniny. Do roztwarzania zrębków drewna stosuje się wodny roztwór wodorotlenku sodowego i siarczku sodowego o pH około 13.

Lignina jest naturalnym polimerem o nie do końca poznanej budowie (Rysunek 1), w której licznie występujące pochodne fenylopropanowe sprawiają, że jest to polimer hydrofobowy.

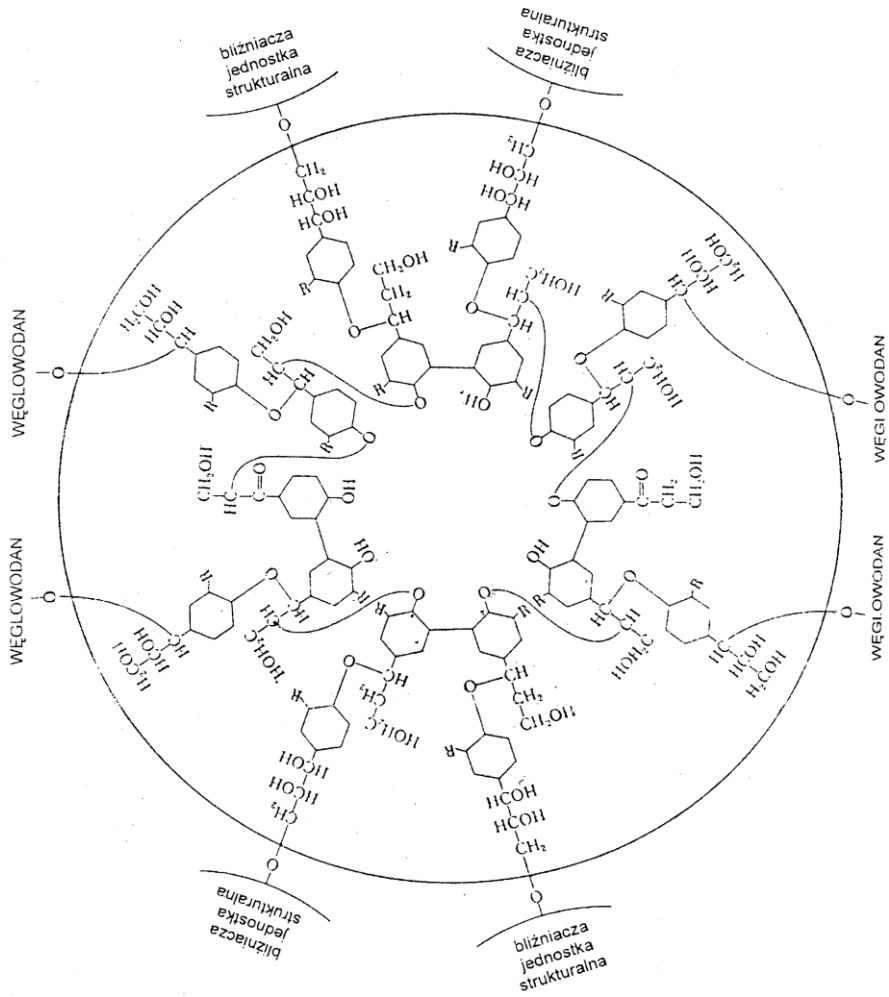
Masy celulozowe otrzymane sposobem chemicznym bezpośrednio po roztworzeniu posiadają niską białość, wynikającą z obecności pozostałości ligniny. Ponieważ lignina łatwo się utlenia, to zazwyczaj jej zawartość w masie oznacza się w reakcji redukcyjno-oksydacyjnej z wodnym roztworem nadmanganianu potasu, przy czym operuje się tutaj wskaźnikiem zwanym liczbą Kappa. Przykładowo liczba Kappa około 40 to 6% ligniny w wyrobie papierniczym. Tak więc wskaźnik ten służy do oceny zawartości substancji łatwo utleniających się, zawartych w masie włóknistej lub papierze.

W procesie bielenia usuwa się z masy celulozowej pozostałości ligniny, otrzymując masy o wysokiej białości rzędu 80%. Masy te charakteryzują się wysoką odpornością na starzenie, pomimo tego, że stopień polimeryzacji zawartej w nich celulozy jest niższy niż w masach długo-włóknistych, charakteryzujących historyczny papier czerpany.

Podstawowym procesem w produkcji współczesnego papieru drukowego jest mielenie włókien celulozowych w zawieszynie wodnej. W wyniku tego zawiesina zmielonych włókien wolniej sedymentuje, tworząc jednorodną strukturę włóknistą, która po odprasowaniu i wysuszeniu tworzy mocny papier. Mimo tak wyraźnego wpływu procesu mielenia włókien na strukturę papieru i jego właściwości, pozostaje on jednak bez wpływu na stopień polimeryzacji celulozy oraz jej krystaliczność.

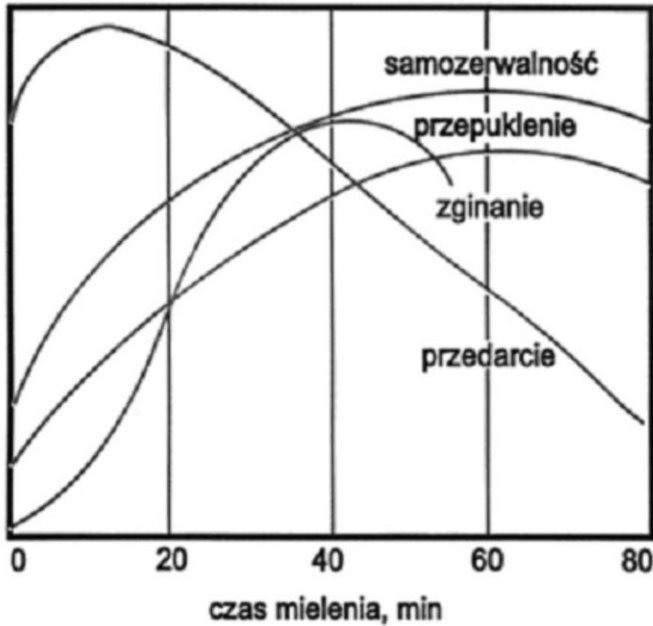
Postęp mielenia włókien można rejestrować poprzez pomiar zmian właściwości wytrzymałościowych papieru. Zalicza się do nich samorozerwalność, przepuklenie, zginanie i przedarcie. Samorozerwalność i przepuklenie to właściwości wytrzymałościowe statyczne, w których czynnik niszczący próbkę narasta stopniowo. Zginanie i opór przedarcia to właściwości dynamiczne, w których bodziec atakuje próbkę w sposób uderzeniowy.

Rysunek 1. Jednostka strukturalna ligniny drewna świerkowego według K. Forssa.



Źródło: [8, s. 144].

Rysunek 2. Zmiany właściwości wytrzymałościowych papieru od czasu mielenia masy celulozowej użytej do jego formowania.



Źródło: [8, s. 143].

Przedstawione na Rysunku 2 zależności właściwości mechanicznych papieru od czasu mielenia sugerują, że właściwości wytrzymałościowe statyczne podwyższają swą wartość w miarę postępu mielenia. Właściwości dynamiczne natomiast są bardziej wrażliwe na skracanie włókien celulozowych podczas mielenia. Ujawnia się to szczególnie w przypadku oporu przedarcia oraz odporności na zginanie, oznaczanej w postaci tzw. liczby podwójnych zgięć.

Papier otrzymany z mas długowłóknistych wykazuje wyższy poziom wartości wskaźników wytrzymałości, zwłaszcza dynamicznej, w stosunku do papieru z mas celulozowych iglastych i liściastych. Wskaźniki wytrzymałości dynamicznej papieru są czułymi indykatorami zmian zachodzących w wyniku jego starzenia.

W drugiej połowie XIX w. ograniczenia surowcowe w produkcji papieru przełamano dzięki wprowadzeniu mas włóknistych produkowanych z drewna. Upowszechnił się również zwyczaj wprowadzania białych pigmentów jako wypełniaczy do zawiesiny, przed formowaniem

z niej papieru. Zatrzymując się w strukturze papieru skutecznie poprawiały jego nieprzezroczystość, stateczność wymiarową i gładkość. Niewielki dodatek wypełniacza rzędu 4% pozostaje bez wpływu na wytrzymałość papieru, większe ilości taki wpływ już ujawniają. Jako wypełniacz stosowany bywa kaolin, wprowadzenie mineralnych wypełniaczy zasadowych w rodzaju zmielonej kredy, wapienia i marmuru wymaga formowania papieru w środowisku bezkwasowym. W przeciwnym wypadku następuje rozkład tych pigmentów z wydzieleniem dwutlenku węgla.

Wypełniacze poprawiają białość oraz nieprzezroczystość papieru poprzez zmniejszenie powierzchni wiązań między włóknami i automatyczny wzrost udziału powierzchni nie związanej, decydującej o rozpraszaniu światła. Białość papieru determinują dwa czynniki: obecność substancji barwnych pochłaniających światło oraz zdolność struktury papieru do rozpraszania światła. W przypadku papierów białych, w których zawartość substancji barwnych jest znikomo mała, o ich białości decyduje ten drugi czynnik. Białość jest tym mniejsza, im bardziej zwarta jest struktura papieru.

Z początkiem XX w. rozwinięto produkcję papierów drukowych powlekanych mieszankami pigmentowo-klejowymi. Charakteryzują się one znacznie lepszą drukowalnością. W historycznym rękodziele papierniczym nie stosowano wypełniania ani powlekania papieru. W dodatku papier formowano na sicie w środowisku zasadowym, dzięki obecności we włóknach jonów wapniowych, reagujących z dwutlenkiem węgla z powietrza. Fakt wytrącania się węglanu wapnia w strukturze papieru był fundamentalnym czynnikiem, wpływającym na trwałość wyrabianego wówczas papieru [5, s. 25].

Współczesne papiery drukowe w zdecydowanej większości produkowane są w środowisku kwasowym. Wynika to z technologii zaklejania papieru w masie klejem kalafoniowym i jego modyfikacjami.

Stopień zaklejania papieru jest miarą jego wodoodporności. Z tych względów nadal stosowane jest zaklejanie w masie klejem żywicznym, szczególnie w produkcji papierów drukowych i do pisania. Decyduje o tym taniać i skuteczność tej technologii. Każdy proces zaklejania w masie wpływa na pogorszenie wytrzymałości papieru. Nie jest ono tak zdecydowane w przypadku zaklejania papieru w środowisku zasadowym.

Sprzyja ono pęcznieniu włókien celulozowych, co niweluje niekorzystny wpływ na wytrzymałość mechaniczną papieru, która determinowana jest przede wszystkim przez jakość masy włóknistej oraz stopień jej zmielenia.

Uogólnienia dotyczące zabytkowego papieru czerpanego, a wykazujące zależność między jego odczynem i wytrzymałością po długim czasie starzenia, nie mają związku z wyrobem papieru, prowadzonym rękodzielniczo czy maszynowo.

W odniesieniu do tego papieru nie pozwalają one na porównawcze wnioskowanie o początkowych właściwościach papierów, ocenianych po setkach lat, które upłynęły od chwili ich wyrobu. Właściwości tego papieru, jego odczyn i wytrzymałość, charakteryzujące go bezpośrednio po wyprodukowaniu mają jednak decydujący wpływ na dalsze jego zachowanie w czasie. W żadnym wypadku nie można dokonywać jakichkolwiek porównań o charakterze fizykochemicznym czy mechanicznym pomiędzy historycznym i współczesnym papierem drukowym. Technologicznie i materiałowo są to dwa różne wytwory, których łączy tylko wspólna nazwa – papier.

Naturalne procesy starzenia się papieru zabytkowego

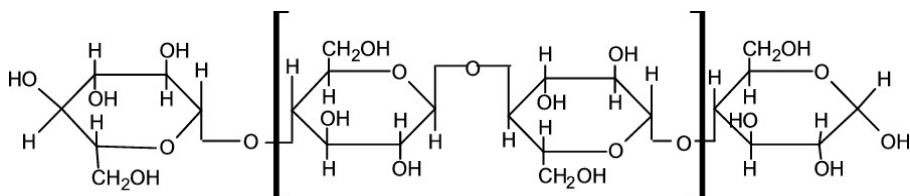
Papier zabytkowy jest wytworem formowanym na sicie z wodnej zawiesiny włókien roślinnych, których dominującym składnikiem jest celuloza. Powstała na sicie z formy czerpanej lub maszyny papierniczej struktura włóknista, po odprasowaniu i wysuszeniu przekształca się w papier, który charakteryzuje się budową warstwową. Włókno roślinne jest zbudowane z warstw, w których rozmieszczone są miniwłókna zwane makrofibrylami, złożone z jeszcze drobniejszych elementów włóknistych, zwanych mikrofibrylami. W efekcie dochodzimy do łańcuchów celulozy, które w pewnych obszarach posiadają charakter bezpostaciowy i ułożone są nieregularnie, a w innych równoległe do siebie, tworząc micelle kryształów, powodujących charakterystyczne dla struktur krystalicznych ugięcie promieniowania rentgenowskiego. Dla wody dostępne są jedynie obszary bezpostaciowe. Jeśli we włóknie występuje niemal sama celuloza, co ma miejsce w przypadku zabytkowych papierów czerpanych, to stopień jej krystaliczności koreluje z zawartością wilgoci, oznaczoną w stanie równowagi z powietrzem o określonych parametrach temperatury i wilgotności względnej [8, s. 143-158].

Pojedyncze ogniwa w łańcuchu celulozy (Rysunek 3) są połączone wiązaniami *beta* glikozydowymi. Ich przeciętna liczba w łańcuchu celulozy stanowi średni stopień polimeryzacji celulozy, który można dokładnie oznaczać na drodze pomiaru lepkości celulozy w odpowiednich rozpuszczalnikach. Dla materiałoznawstwa konserwatorskiego istotne znaczenie posiada fakt, że celuloza tworzy struktury włókniste i posiada liczne grupy wodorotlenowe. Ich obecność nadaje celulozie

właściwości hydrofilowe, które sprawiają, że w wodzie ulega ona pęcznieniu.

Nie rozpuszcza się w tym środowisku tylko dlatego, gdyż obszary o dużym stopniu uporządkowania krystalicznego są dla niej niedostępne. Kryształy celulozy nadają włóknu celulozowemu dużą sztywność, ale są podzielone obszarami bezpostaciowymi, powodującymi pewną jego elastyczność, zwłaszcza w obecności wilgoci. Ta unikalna kombinacja budowy włókna celulozowego i jego hydrofilowość, której oddziaływanie na włókno jest jednak ograniczone sprawia, że stanowi podstawę dla działalności współczesnych papierników, tworzących struktury, w których włókna roślinne są ściśle ze sobą związane bez obecności spoiwa na takiej zasadzie, na jakiej fibryle są wzajemnie powiązane we włóknie.

Rysunek 3. Łańcuch celulozy o stopniu polimeryzacji $2 + 2n$.



Źródło: opracowanie własne.

Dla złożonej struktury chemicznej papieru czułym indykatorem zmian, zachodzących w wyniku jego starzenia się, są wskaźniki wytrzymałości dynamicznej. Zaliczają się do nich: gramatura, grubość, ciężar objętościowy, samorozerwalność i podwójne zginanie w kierunku podłużnym i poprzecznym. Na właściwości strukturalne, wymiarowe, optyczne i mechaniczne papieru wywierają wpływ zachodzące w tym materiale naturalne procesy fizykochemiczne, związane z jego starzeniem się. W przypadku zabytkowego papieru czerpanego na te parametry wpływają również czynniki o charakterze mikrobiologicznym.

Fizykochemiczne pomiary papieru zwyczajowo ograniczają się do oznaczania jego kwasowości. Powinny one jednak objąć także identyfikację składu chemicznego papieru, różnych czynników środowiskowych oraz reakcji, które zachodzą w procesie jego naturalnego starzenia się. Przy rozpatrywaniu roli składu chemicznego papieru trzeba uwzględnić zmiany w poziomie koncentracji aldehydów, ketonów, grup karboksylowych, ilości hemicelulozy i stopnia jej polimeryzacji, krystaliczności

celulozy, kwasów wprowadzonych do papieru w toku jego produkcji, a także różnych środków pomocniczych.

Analiza rengenograficzna celulozy wykazała, że zbudowana jest ona z łańcuchów złożonych z jednostek celobiozowych, w których atomy tlenu z pierścieni ułożone są na przemian w pozycji z *przodu* i z *tyłu*. Te liniowe cząsteczki, zawierające kilka tysięcy jednostek glikozowych, tworzą fibryle połączone wiązaniami wodorowymi pomiędzy grupami hydroksylowymi sąsiednich łańcuchów. Włókna celulozowe składające się z fibryli owiniętych spiralnie wokół osi centralnej charakteryzuje znaczna wytrzymałość mechaniczna oraz elastyczność [1, s. 215].

Obecność jonów wodorowych katalizuje hydrolizę celulozy. W efekcie skraca się średnia długość łańcucha celulozy, co przekłada się na jego wytrzymałość mechaniczną, ponadto na dwu końcach zerwanego łańcucha polimeru znajdują się reaktywne ugrupowania, które łatwo przyłączają się do sąsiedniego łańcucha celulozy, degradując go. Powoduje to wzrost sztywności papieru, który staje się łamliwy. Hydroliza jest procesem nieodwracalnym, usieciwienie celulozy natomiast jest częściowo odwracalne. Do czynników środowiskowych, wpływających na omawiany proces należą: tlen, ozon, wilgoć, smog, światło i ciepło oraz inne zanieczyszczenia. Z reakcji chemicznych należy wymienić hydrolizę, utlenianie, zmiany w wiązaniach poprzecznych, zmiany w rzędzie krystaliczności, wynikające z różnic wilgoci w papierze, fotolizę, fotosensybilizację oraz fotoooksydację, czyli utlenianie pod wpływem działania światła [11, s. 37].

Analiza reakcji zachodzących podczas hydrolizy celulozy jest bardziej złożona, ponieważ cząsteczki celulozy mogą wykazywać w włóknach zmienny stopień krystaliczności. W procesie utleniania celulozy wymagana jest obecność środka utleniającego. Tlen z powietrza może reagować z celulozą jedynie w środowisku silnie zasadowym lub w wysokiej temperaturze. Rozkład celulozy pod wpływem światła zachodzi przy oddziaływaniu fal elektromagnetycznych o długości 300-400 nm [4, s. 5].

Sama celuloza nie adsorbuje tego promieniowania, musi być ono zaadsorbowane przez inne komponenty papieru – fotosensybilizatory. Zalicza się do nich zanieczyszczenia występujące w papierze, takie jak lignina i jony żelazowe oraz niektóre materiały pomocnicze dodawane do masy papierowej. W historycznym papierze czerpanym będą to zanieczyszczenia pochodzące z substancji klejowych, a dla papierów współczesnych zanieczyszczenia towarzyszące substancjom wybielającym [2, s. 170; 6, s. 14].

W dawnym rękodziele papierniczym produkcja włókien celulozowych przebiegała w środowisku zasadowym. Nagromadzone we włóknach celulozowych jony wapnia reagując z dwutlenkiem węgla z powietrza wytwarzały w strukturze papieru drobiny węglanu wapnia, który w miarę skutecznie chronił jego powierzchnię przed współczesnymi kwaśnymi zanieczyszczeniami z otoczenia. Wydaje się, że formowanie papieru w środowisku zasadowym, tak charakterystyczne dla historycznego europejskiego papiernictwa, jest istotnym czynnikiem decydującym o trwałości wyrabianego wówczas papieru.

Nieznany dla konserwatora obszarem wiedzy jest wpływ zawartych w papierze substancji pomocniczych na mechanizm i kinetykę procesu jego starzenia się. Stąd zainteresowanie substancjami klejącymi, stosowanymi w technologii wytwarzania historycznego papieru drukowego. Proces naturalnego starzenia się papieru jest generalnie związany z degradacją łańcucha celulozowego, czemu sprzyja kwaśne środowisko. Degradacja substancji klejących nie była dotychczas w tym procesie uwzględniana. Nie jest znana również wiedza na temat synergistycznych oddziaływań obydwu procesów. Klej do zaklejania papieru był pochodzenia zwierzęcego. Podstawowym składnikiem tej grupy klejów naturalnych jest substancja białkowa zwana glutyną, będąca produktem częściowej hydrolizy kolagenu. Sam kolagen natomiast jest białkiem prostym, należącym do grupy skleroprotein. Badania rentgenowskie wykazały, że kolagen zbudowany jest z długich spiralnych łańcuchów peptydowych. Klej ten w zimnej wodzie pęcznieje i już przy 1% jego zawartości tworzy galaretę, która po ogrzaniu do temperatury powyżej 40°C rozpuszcza się dając lepki roztwór klejący [7, s. 49].

Praca z zabytkowym materiałem bibliotecznym wymaga starannego doboru techniki analitycznej. Powinna ona spełniać kilka podstawowych warunków. Przede wszystkim realizowane badania nie powinny nawet w najmniejszym stopniu wiązać się z koniecznością zniszczenia fragmentu materiału. W takim przypadku do analizy winna wystarczyć mikrogramowa wielkość próbki, co odpowiada mikrometrowej powierzchni badanego materiału [3, s. 11].

Przykładem takich działań są prace konserwatorskie na materiale pergaminowym sprzed 3000 lat. Celem wykonanych na tym obiekcie badań była identyfikacja pigmentów zawartych w atramencie, użytym do zapisu tekstu i dekoracji. Z uwagi na wielkość przeznaczoną do badań próbki wykluczona została technika spektroskopii absorpcji atomowej (AAS). W badaniach w oryginalny sposób zastosowana została technika EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) sprzężona z mikroskopem elektronowym z możliwością skanowania obrazu SEM (*Scanning Electron*

Microscopy). Technika EDS dostarczyła informacji na temat składu chemicznego próbki, analizowanej na obecność takich pierwiastków, jak: ołów, miedź, cynk, żelazo, magnez, arsen, krzem, chlor, siarka i innych metali lekkich. Technika mikroskopii elektronowej natomiast pozwoliła na precyzyjne wyznaczenie miejsca poboru próbek z powierzchni obiektu [10, s. 4].

Najstarsze europejskie papiery drukowe były w wysokim stopniu powierzchniowo przeklejane. Zawartość substancji klejącej w stosunku do całej masy celulozowej nierzadko dochodziła nawet do 30%. Prymitywne sposoby wytwarzania klejów zwierzęcych nie zapewniały im jednorodności. Obecność w ich składzie, obok pożądanego kolagenu także substancji lipidowych, było naturalnym czynnikiem emulgującym, wpływającym korzystnie na równomierność zaklejania powierzchni papieru. W historycznej perspektywie czasowej substancje lipidowe i zachodzące z ich udziałem przemiany chemiczne, są odpowiedzialne za niekorzystne zmiany we właściwościach papieru. Możliwości wykorzystania technik chromatograficznych do identyfikacji oraz ilościowej interpretacji tych zmian są bezdyskusyjne.

BIBLIOGRAFIA:

- [1] Atalla R., Vanderhart D.: *Natural cellulose-fibers*. „Journal of Composite Materials” 1998 no. 3, s. 215-231. ISSN 0021-9983.
- [2] Atalla R.: *Preservation of Paper and Textiles*. „Analytical Chemistry” 2000 no. 69, s. 170-181. ISSN 0003-2700.
- [3] Bulska E., Wagner B.: *Ochrona zbiorów bibliotecznych – papier jako wskaźnik zanieczyszczenia powietrza*. „Analityka” 2000 nr 3, s. 12-29. ISSN 1509-4650.
- [4] Churchill W.: *Watermarks in paper*. Amsterdam 1952. ISBN 0-520-05161-0.
- [5] Dąbrowski J., Siniarska-Czaplicka J.: *Rękodzieło papiernicze*. Warszawa 1991. ISBN 83-60419-00-0.
- [6] Fellers C., Iversen T., Lindstrom T., Nilsson T., Rigdanl M.: *Ageing. Degradation of Paper. A literature survey*. Stockholm 1989. ISBN 90-6984-294-7.
- [7] Margotieva A., Bykova G.: *Archäologie des Buches und konservierende Restaurierung*. „Restaurio” 1999 no. 92, s. 49-68. ISSN 0391-4275.
- [8] Modrzejewski K., Olszewski J., Rutkowski J.: *Metody badań w przemyśle celulozowo-papierniczym*. Łódź 1985.

- [9] Needham J., Tsuen-hsui T.: *Science and Civilization In China*. „Chemistry and Chemical Technology” 1993, Vol. 6, s. 25-37. ISSN 0361-9001.
- [10] Wagner B., Donten M., Bulska E., Jackowska A., Sobucki W.: *Ochrona zbiorów bibliotecznych – papier jako wskaźnik zanieczyszczenia powietrza*. „Analityka” 2002 nr 3, s. 12-17. ISSN 1509-4650.
- [11] Wilson W., Parks E.: *An analysis of the aging of paper: possible reactions and their effects on measurable properties*. „Restaurator” 1996 no. 3, s. 37-48. ISSN 0034-5806.

Agnieszka Bakalarz

Department of Library Science and Book Marketing

Institute of Library and Information Science

University of Silesia in Katowice

e-mail: agnieszka.bakalarz@us.edu.pl

**HISTORY OF PRINTING PAPER AND ITS PHYSICOCHEMICAL
PROPERTIES****ABSTRACT:**

During storage and use of paper, it changes physically, chemically and mechanically, which defines the process of aging, or shortening the length of life. The aging process of paper can be listed in two stages:

- stage of manufacture of paper (raw materials used in production);
- stage of use (external factors).

Among the external factors that act on the natural process of the aging of paper include: oxygen, ozone, humidity, smog and other atmospheric pollutants, light and heat. The aging of the paper is determined by the reaction occurring in the material. The effects of these changes can be traced by determining the physical or chemical properties.

KEYWORDS:

Acidity of the paper. Aging paper. Analytical techniques. Construction of cellulose. Humidity. Natural glue. Oxygen. Ozone. Paper. Smog.