

ПРИМЕНА КОМПОЗИТА НА БАЗИ МИКРОФИБРИЛИСАНЕ ЦЕЛУЛОЗЕ У КОНЗЕРВАЦИЈИ ПАПИРА

Јована Ж. МИЛАНОВИЋ

Универзитет у Београду,

Иновациони центар Технолошко-механуришког факултета у Београду, Београд

Тијана П. ЛАЗИЋ

Универзитет уметности у Београду,

Факултет примењених уметности, Београд

Ирена Д. ЖИВКОВИЋ

Универзитет уметности у Београду,

Факултет примењених уметности, Београд

Мирјана М. КОСТИЋ

Универзитет у Београду,

Технолошко-механуришки факултет, Катедра за текстилно инжењерство, Београд

Апстракт: У овом раду проучавана је примена композитних филмова на бази микрофibriлисане целулозе (МФЦ), памучног линтерса оксидисаног у систему 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-окси радикал (ТЕМПО)/NaBr/NaClO, уз коришћење CaCO₃ и/или Al(OH)₃ као пунилаца и гликола као пластификатора, за стабилизацију папира и њихов утицај на механичка, оптичка и сорпциона својства папира. МФЦ је добијена ултразвучном дезинтеграцијом ТЕМПО-оксидисаног памучног линтерса (ТОЦ). Водене дисперзије МФЦ различитог састава: 1 и 3% МФЦ, до 13% CaCO₃ и/или Al(OH)₃, до 16% пропан-1,2-гликола (гликол) и до 21% ТОЦ, наносене су четкицом на модел папире површинске масе од 140 и 200 g/m², без додатног адхезива. Полазни и папири наслојени композитним филмовима на бази МФЦ окарактерисани су са аспекта изгледа површине скенирајућом електронском микроскопијом и хемије површине инфрарвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом. Затезна чврстоћа и крутост, затим способност упијања воде и оптичка својства одређени су према одговарајућим стандардима. Наслојавање папира филмовима на бази МФЦ побољшава затезну чврстоћу и прекидно издужење папира, при чему побољшање зависи од концентрације МФЦ у дисперзији и од врсте пуниоца. У случају коришћења CaCO₃ као пуниоца и дисперзије са 1% МФЦ затезна чврстоћа је повећана за 7,2%, а у случају дисперзије са 3% МФЦ за 10,1% у односу на затезну чврстоћу немодификованог папира. Коришћење Al(OH)₃ као пуниоца резултовало је нешто мањим повећањем затезне чврстоће папира: 2,4%

за дисперзију са 1% МФЦ, односно 3,7% за дисперзију са 3% МФЦ. Способност упијања воде наслојених папира композитним филмовима на бази МФЦ, смањена је у опсегу од 0,7 до 26,8%. Код оптичких својстава модификованих папира нису уочене значајне промене у односу на немодификоване папире.

Кључне речи: микрофибрилисана целулоза; конзервација папира; механичка својства; способност упијања воде; оптичка својства

УВОД

Уметничка дела на папиру и архивска грађа су, с обзиром на своје доминантно органско порекло, веома осетљива на дејство спољашњих утицаја и као таква склона оштећењу које се може манифестовати у облику пукотина, окрзлина, шупљина, губитка интегритета и сл., праћеног погоршањем механичких својстава, па самим тим нарушеном стабилности таквог дела. Стабилизовање таквих дела је веома важно како би се спречило њихово даље оштећење и сачувао њихов интегритет. У трагању за новим методама и материјалима за конзервацију и рестаурацију уметничких дела и културног наслеђа, научна и стручна јавност су посебну пажњу усмерили на наноматеријале¹. Када су у питању уметничка дела на папиру и архивска грађа, а имајући у виду чињеницу да је целулоза основна компонента папира, нано- и микро-фибрилисана целулоза представљају веома интересантан материјал за конзервацију и рестаурацију папира и уметничких дела на папиру^{2, 3}. У овом раду проучавана је примена композитних филмова на бази микрофибрилисане целулозе, памучног линтерса оксидисаног у систему 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-окси радикал (ТЕМПО)/NaBr/NaClO, уз коришћење CaCO₃ и/или Al(OH)₃ као пунилаца и гликола као пластификатора, за стабилизацију папира и њихов утицај на механичка, оптичка и сорпциона својства папира. Микрофибрилисана целулоза добијена је ултразвучном дезинтеграцијом ТЕМПО оксидисаног памучног линтерса, према процедури описаној у литератури⁴. Водене дисперзије микрофибрилисане целулозе различитог састава: 1 и 3% микрофибрилисане целулозе, до 13% CaCO₃ и/или Al(OH)₃, до 16% пропан-1,2-гликола и до 21% ТЕМПО оксидисаног памучног линтерса, наносене су четкицом на модел папире површинске масе од 140 и 200 g/m², без додатног адхезива. Полазни модел папир и папире наслојени композитним филмовима на бази микрофибрилисане целулозе окарактерисани су са аспекта изгледа површине скенирајућом електронском микроскопијом и хемије површине инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом и пригушеном тоталном рефлeksiјом (АТР-ФТИР). Затезна чврстоћа и крутост (тј. отпорност на савијање), затим способност упијања воде (метода по Кубу) и оптичка својства (мерење кривих рефлeksiје и СIE степена белине), одређени су према одговарајућим стандардима.

1 'NANOFORART, EU Project', p. NANOFORART, EU project, <http://www.nanoforart.eu>.

2 Camilla H.M. Camargos, João C.D. Figueiredo, and Fabiano V. Pereira, 'Cellulose Nanocrystal-Based Composite for Restoration of Lacunae on Damaged Documents and Artworks on Paper', *Journal of Cultural Heritage*, 23 (2017), 170–75 <<https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.10.007>>.

3 L. Völkel and others, 'Nano Meets the Sheet: Adhesive-Free Application of Nanocellulosic Suspensions in Paper Conservation', *Heritage Science*, 5,1 (2017), 23 <<https://doi.org/10.1186/s40494-017-0134-5>>.

4 Matea Korica and others, 'Novel Protein-Repellent and Antimicrobial Polysaccharide Multilayer Thin Films', *Holzforchung*, 73,1 (2018), 93–103 <<https://doi.org/10.1515/hf-2018-0094>>.

МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДЕ

Материјал:

1. Модел папери површинске масе 140 g/m^2 и површинске масе 200 g/m^2 , компаније „Фабриано“.
2. Памучни линтерс из компаније „Вискоза а. д.“ Лозница.
3. Све употребљене хемикалије су р.а. чистоће и комерцијално су доступне.

Методe:

1. Поступак добијања ТЕМПО-оксидисане целулозе

За добијање ТЕМПО-оксидисане целулозе примењен је поступак ТЕМПО-оксидације, који је детаљно описан у литератури^{5, 6, 7, 8}.

2. Поступак добијања микро-фибрилисане целулозе

Водене дисперзије микро-фибрилисане целулозе, са садржајем целулозе 1% и 3% добијене су ултразвучном дезинтеграцијом ТЕМПО-оксидисане целулозе, према процедури описаној у литератури⁹.

3. Поступак добијања и наношења дисперзија за стабилизацију папира

Водене дисперзије микрофибрилисане целулозе различитог састава: 1% и 3% МФЦ, до 13% CaCO_3 и/или $\text{Al}(\text{OH})_3$, до 16% пропан-1,2-гликола и до 21% ТЕМПО оксидисаног памучног линтерса, наношене су четкицом на модел папире површинске масе од 140 и 200 g/m^2 , без додатног адхезива. На основу урађених прелиминарних испитивања, за наношење на модел папире у овом раду, одабрано је седам дисперзија са различитим саставом компонената, који је, заједно са ознакама узорака, приказан у Табели 1.

Табела 1. Ознаке узорака и састав компонената у дисперзијама које су наношене на папире површинске масе 140 g/m^2 и 200 g/m^2

O_{140} – папир површинске масе 140 g/m^2	
Ознака узорака	Састав компонената у дисперзији, %
O_{140}	Полазни, немодификовани папир
1_{140}	1% МФЦ (66,7%) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (13,3%) + гликол (20%)
2_{140}	1% МФЦ (52,6%) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (10,5%) + гликол (15,8%) + ТОЦ (21,1%)
3_{140}	3% МФЦ (66,7%) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (13,3%) + гликол (20%)

5 Tsuguyuki Saito and Akira Isogai, 'TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions', *Biomacromolecules*, 5,5 (2004), 1983–89 <<https://doi.org/10.1021/bm0497769>>.

6 T. Saito and others, 'Distribution of Carboxylate Groups Introduced into Cotton Linters by the TEMPO-Mediated Oxidation', *Carbohydrate Polymers*, 61,4 (2005), 414–19 <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.05.014>>.

7 Jovana Z. Milanovic and others, "'Do-It-Yourself" Reliable PH-Stat Device by Using Open-Source Software, Inexpensive Hardware and Available Laboratory Equipment', ed. by Jeffrey Chalmers, *PLOS ONE*, 13,3 (2018), e0193744 <<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0193744>>.

8 Jovana Praskalo and others, 'Sorption Properties of TEMPO-Oxidized Natural and Man-Made Cellulose Fibers', *Carbohydrate Polymers*, 77,4 (2009), 791–98 <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.02.028>>.

9 Korica and others.

4 ₁₄₀	1%МФЦ (66,7%) + CaCO ₃ (13,3%) + гликол (20%)
5 ₁₄₀	1%МФЦ (52,6%) + CaCO ₃ (10,5%) + гликол (15,8%) + ТОЦ (21,1%)
6 ₁₄₀	3%МФЦ (66,7%) + CaCO ₃ (13,3%) + гликол (20%)
7 ₁₄₀	3%МФЦ (66,7%) + Al(OH) ₃ (6,65%) + CaCO ₃ (6,65%) + гликол (20%)
O ₂₀₀ – папир површинске масе 200g/m ²	
Ознака узорака	Састав компонената у дисперзији, %
O ₂₀₀	Полазни, немодификовани папир
1 ₂₀₀	1%МФЦ (66,7%) + Al(OH) ₃ (13,3%) + гликол (20%)
2 ₂₀₀	1%МФЦ (52,6%) + Al(OH) ₃ (10,5%) + гликол (15,8%) + ТОЦ (21,1%)
3 ₂₀₀	3%МФЦ (66,7%) + Al(OH) ₃ (13,3%) + гликол (20%)
4 ₂₀₀	1%МФЦ (66,7%) + CaCO ₃ (13,3%) + гликол (20%)
5 ₂₀₀	1%МФЦ (52,6%) + CaCO ₃ (10,5%) + гликол (15,8%) + ТОЦ (21,1%)
6 ₂₀₀	3%МФЦ (66,7%) + CaCO ₃ (13,3%) + гликол (20%)
7 ₂₀₀	3%МФЦ (66,7%) + Al(OH) ₃ (6,65%) + CaCO ₃ (6,65%) + гликол (20%)

4. Карактеризација папира применом АТР-ФТИР технике

АТР-ФТИР анализа је рађена у апсорпционом моду техником пригушене тоталне рефлексije на спектрометру Nicolet6700 ТМ и STM 10 FT-IR Spectrometer (Thermo Fisher Scientific) опремљеном са Smart iTRTM ATR додатком. Добијени спектри, у опсегу од 4000 cm⁻¹ до 500 cm⁻¹, анализирани су помоћу OMNIC софтвера. Пре мерења, урађена је припрема узорака, која је подразумевала сушење узорака преко ноћи на 40°C и чување у ексикатору до мерења.

5. Карактеризација површине применом скенирајуће електронске микроскопије

Карактеризација површине применом скенирајуће електронске микроскопије урађена је на уређају *Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM, Tescan MIRA 3 XMU)*, на 20 kV. Пре мерења узорци су направани са Au/Pd на уређају *Polaron SC502, Fison Instruments, UK*.

6. Одређивање прекидних карактеристика и крутости

Прекидне карактеристике, тј. затезна чврстоћа одређена је према стандарду SRPS EN ISO 1924-2:2011, док је крутост тј. отпорност на савијање, одређена према стандарду SRPS ISO 2493:2014.

7. Одређивање оптичких својстава

Оптичка својства окарактерисана су мерењем CIE L*a*b* координата, кривих рефлексije и CIE степена белине према стандарду SRPS ISO 11476:2017.

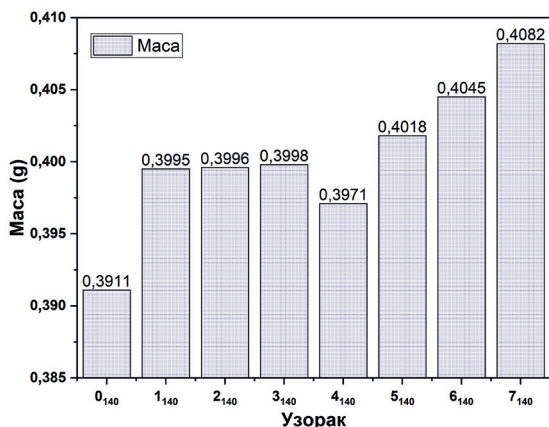
8. Испитивање способности упијања воде

Способност упијања воде (метода по Кобу) урађена је према стандарду SRPS EN ISO 535:2014.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

1. Утицај наслојавања на структуру и хемију површине папира

Дисперзије на бази микрофбрилисане целулозе, различитог састава (Табела 1), наносене су обострано на модел папире четкицом, без додавања адхезива, традиционалном конзерваторском



Слика 1

техником. Маса папира мерена је пре и после nanoшења композитних филмова. Резултати добијени у случају наслојавања модел папира 0₁₄₀ приказани су на слици 1. Маса немодификованог папира, димензија 180 mm × 15 mm, износила је 0,3911 g, док се маса свих наслојених папира, истих димензија, незнатно повећала, у опсегу од 0,3971 g до 0,4082 g. Веома мала одступања у маси наслојених папира ($\pm 0,0056$ g), потврђују да су исте количине дисперзија на бази микрофibrисане целулозе успешно нанете на модел папире конзерваторском техником. Да би добили податке о равномерности nanoшења МФЦ филмова, као и о утицају наслојавања на структуру и хемију површине папира, урађене су СЕМ и ФТИР анализе (Слике 2 и 3).

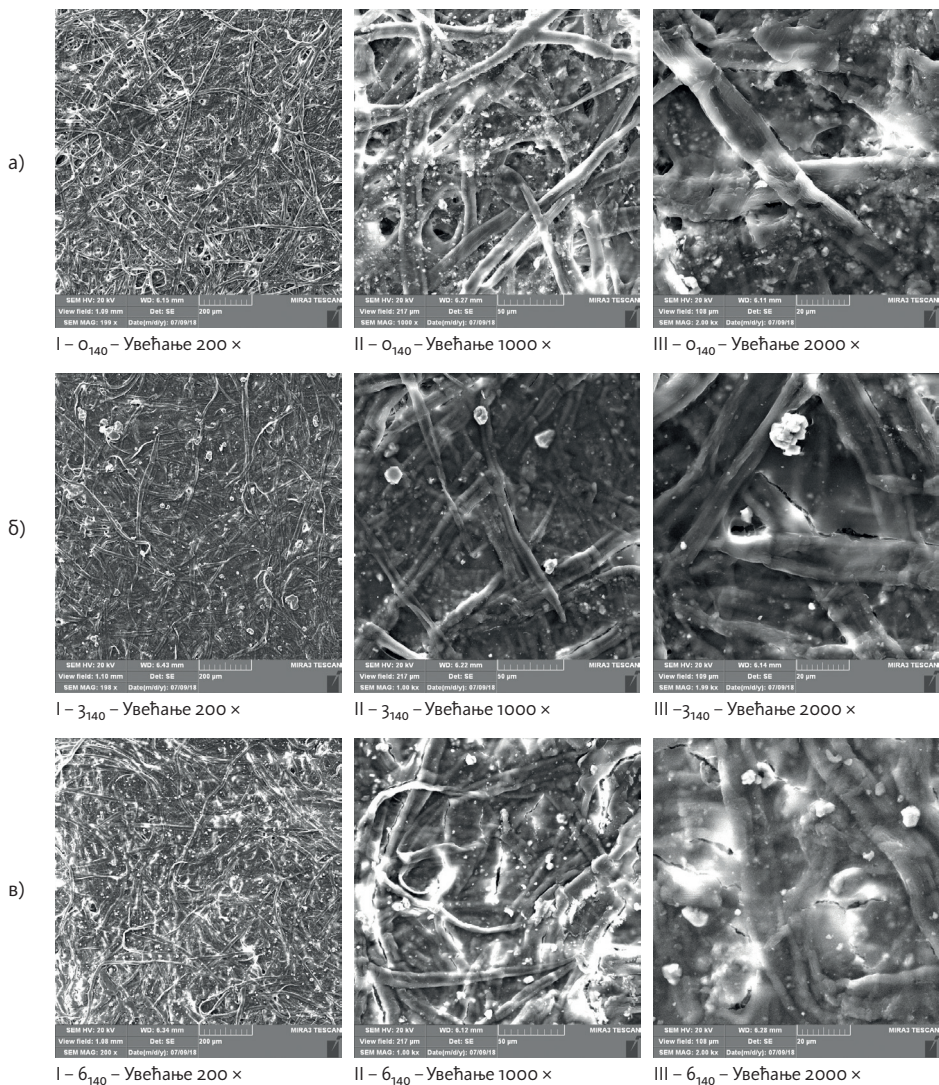
Слика 2а приказује изглед површине полазног модел папира 0₁₄₀. На слици се уочава густа мрежа целулозних влакана и пунилаца присутних у саставу папира. На осталим сликама, 2б и 2в, приказани су узорци папира 3₁₄₀ и 6₁₄₀, који у наслојени дисперзијама на бази МФЦ различитог састава. Као што се може видети, код наслојених узорка папира, целулозна влакна присутна на папиру, затопљена су у композитне филмове на бази МФЦ, за разлику од полазног модел папира. Присуство различитих пунилаца (Al(OH)₃ – слика 2б, и СаСО₃ – слика 2ц) у композитима нанетим на модел папире, визуелно не може да се детектује на СЕМ сликама, јер нанете дисперзије, уз присутну микрофibrисану целулозу, имају састав као и папир на које се композитни филмови наносе. Да нема промена у хемијском саставу модел папира који су наслојени различитим композитним филмовима на бази МФЦ, потврђено је и ФТИР анализом (Слика 3.). На ФТИР спектрима папира, уочавају се исти пикови и код полазног модел папира и код наслојених узорка папира (а: 0₁₄₀, 2₁₄₀, 3₁₄₀, 6₁₄₀, 7₁₄₀ и б: 0₂₀₀, 3₂₀₀, 6₂₀₀, 7₂₀₀).

Пикови у опсегу таласних дужина од 3660 до 2900 cm⁻¹ карактеристични су за вибрације истезања О–Н and С–Н веза у полисахаридима^{10, 11, 12}. Учени пикови на таласним дужинама 1550 cm⁻¹

10 M.F. Rosa and others, 'Cellulose Nanowhiskers from Coconut Husk Fibers: Effect of Preparation Conditions on Their Thermal and Morphological Behavior', *Carbohydrate Polymers*, 81.1 (2010), 83–92 <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>>.

11 Viola Hospodarova, Eva Singovszka, and Nadezda Stevulova, 'Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials', *American Journal of Analytical Chemistry*, 09.06 (2018), 303–10 <<https://doi.org/10.4236/ajac.2018.96023>>.

12 Matheus Poletto, Heitor Ornaghi, and Ademir Zattera, 'Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties', *Materials*, 7.9 (2014), 6105–19 <<https://doi.org/10.3390/ma7096105>>.

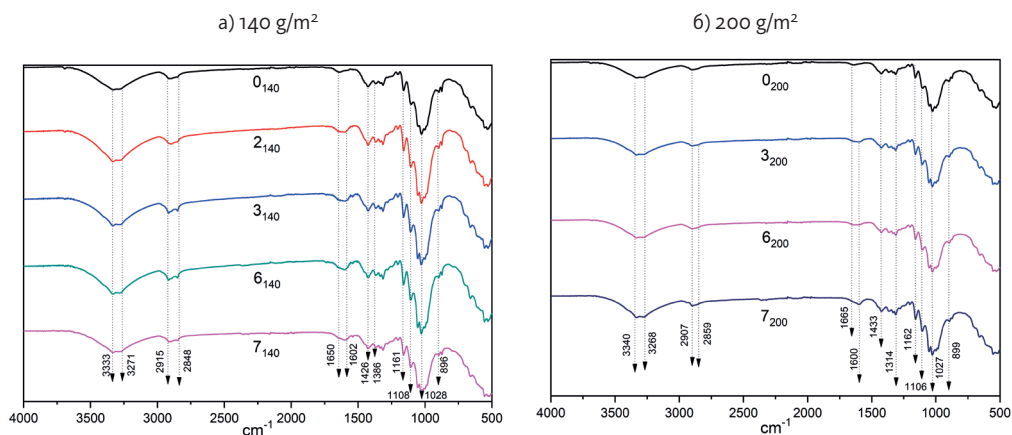


Слика 2

показују присуство пигмената нанетих на целулозу¹³. У чистом CaCO₃ вибрације C=O везе видљиве су на таласним дужинама од 1480 cm⁻¹, док пикови уочени на 1000–500 cm⁻¹, потичу од вибрација главних функционалних група Al-OH¹⁴.

¹³ Mary Baker, Dianne van der Reyden, and Nancie Ravenel, 'FTIR Analysis of Coated Papers', in *Book and Paper Specialty Session of the Annual Meeting of the American Institute for Conservation of Art and Historic Artifacts* (Cincinnati, 1989) <<http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/vo8/bp08-01.html>>.

¹⁴ Hospodarova, Singovszka, and Stevulova.



Слика 3

Сумарно, СЕМ и ФТИР анализе, показале су да нису уочене значајне разлике у хемији површине немодификованих и наслојених папира, а такође и да нема значајних разлика између различито наслојених папира, без обзира на састав компонента у дисперзијама које су нанете на модел папире.

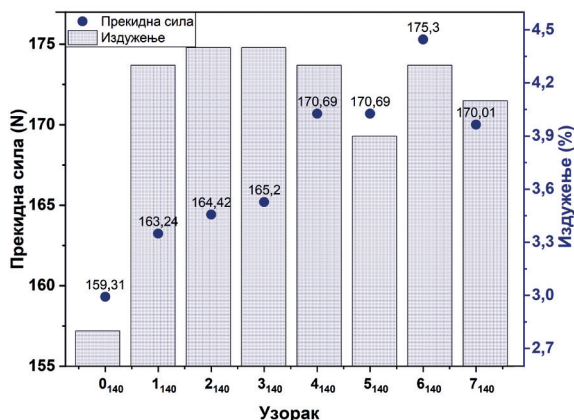
2. Механичка својства папира наслојених филмовима на бази микрофбрилисане целулозе

На слици 4. приказани су резултати одређивања затезне чврстоће и прекидног издужења полазног модел папира граматуре 140 g/m^2 (узорак 0_{140}) и папира који су наслојени различитим композитним филмовима на бази микрофбрилисане целулозе, (узорци 1_{140} – 7_{140}).

Примена свих дисперзија на бази микрофбрилисане целулозе, које су коришћене у овом раду за наслојавање папира, довела је до побољшања механичких својстава карактерисаних модел папира. Затезна чврстоћа полазног модел папира износила је $159,31 \text{ N}$, док је за све модел папире наслојене дисперзијама на бази МФЦ, затезна чврстоћа била у опсегу од $163,2$ до $175,3 \text{ N}$. За разлику од резултата који су показали да компоненте дисперзија немају утицај на изглед наслојених папира, различит састав дисперзија имао је утицај на механичка својстава наслојених папира. Добијени резултати показали су да побољшање механичких својстава зависи од концентрације микрофбрилисане целулозе у дисперзији али и од врсте пунилаца (CaCO_3 и/или $\text{Al}(\text{OH})_3$). У случају коришћења CaCO_3 као пуниоца и дисперзије са 1% микрофбрилисане целулозе, затезна чврстоћа је повећана за $7,2\%$, а у случају дисперзије са 3% микрофбрилисане целулозе за $10,1\%$ у односу на затезну чврстоћу немодификованог папира. Коришћење $\text{Al}(\text{OH})_3$ као пуниоца резултовало је у нешто мањем повећању затезне чврстоће модификованих папира: $2,4\%$ за дисперзију са 1% микрофбрилисане целулозе, односно $3,7\%$ за дисперзију са 3% микрофбрилисане целулозе. За све модификоване узорке карактеристично је и добијање знатно већег прекидног издужења у односу на полазни папир, тј. повећање прекидног издужења је у опсегу од $53,6$ до $57,1\%$, што у пракси значи олакшано руковање овим папирима. Крутост, одређена за модел папире граматуре 200 g/m^2 , мењала се у опсегу од $26,82 \text{ mNm}$ до $31,97 \text{ mNm}$, у односу на крутост полазног модел папира (0_{200}), која је износила $27,66 \text{ mNm}$. Може се констатовати благо повећање крутости модификованих узорака за максималних $1,19\%$.

3. Оптичка својства полазних и папира наслојених филмовима на бази микрофбрилисане целулозе

Поред повећања затезне чврстоће, успех третмана стабилизације папира често се оцењује и са естетског становишта. Употреба дисперзија у поступку ојачавања папира не би требало да доведе до визу-



Слика 4

елне промене на површини папира – то значи да је пожељно да наслојени папир нема сјаја и да нема промене боје. Оптичка својства папира су једна од најважнијих карактеристика папира, посматрано са практичног становишта¹⁵. Када се разматра развој нових метода за побољшање механичких својстава, увек треба узети у обзир и утицај додавања пунилаца на оптичка својства папира¹⁶.

Резултати добијени одређивањем CIE L,a,b координата и вредности ΔL , Δa , Δb и ΔE за лице и наличје папира, јасно показују да употреба свих врста дисперзија на бази микрофбрилисане целулозе, за наслојавање папира, не узрокује промену боје наслојеног папира, у поређењу са немодификованим модел папирима. Имајући у виду да је за модел папире граматуре 140 g/m^2 , у свим случајевима наслојавања папира, вредност ΔE била у опсегу од 0,07 до 0,18, док је за модел папире граматуре 200 g/m^2 , ΔE износила од 0,14 до 0,42, добијене промене нису могле визуелно да се детектују, јер разлика у боји мања од један не може се детектовати голим оком. Резултати добијени за CIE индекс белине такође показују минимална одступања (за 140 g/m^2 : 88,28–88,88; односно за 200 g/m^2 : 76,27–77,69) у односу на вредност полазног модел папира (за 140 g/m^2 : 89,19 и за 200 g/m^2 : 78,07).

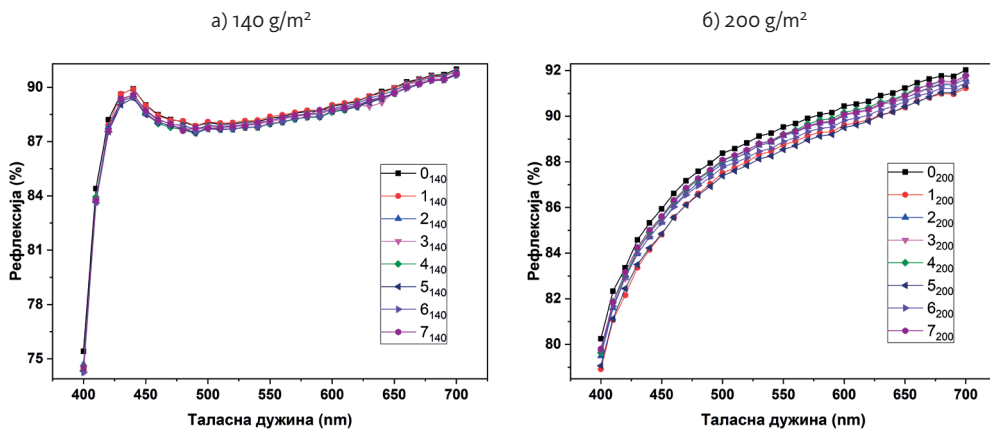
Одређивање кривих рефлексије у видљивом делу спектра, такође је потврдило да није дошло до промене у оптичким својствима, јер се криве рефлексије, такоређи поклапају (Слика 5.)

4. Способност упијања воде папира наслојених филмовима на бази микрофбрилисане целулозе

Резултати одређивања способности упијања воде, одређени обострано (за лице и наличје) папира, обе граматуре полазних и наслојених модел папира, приказани су у табели 2. Као што се може видети, наслојавање папира композитним филмовима на бази микрофбрилисане целулозе у свим случајевима довело је до смањења њихове способности упијања воде у опсегу од 0,7 до 26,8%. Код папира граматуре 140 g/m^2 највећа разлика у смањењу способности упијања воде (1,18 пута), добијена је код узорка 1_{140} nanoшењем дисперзије састава: 1% МФЦ (66,7%) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (13,3%) + гликол (20%). Максимално смањење способности упијања воде (1,43 пута) код папира 200 g/m^2 , постигнуто

¹⁵ Völkel and others.

¹⁶ Jing Shen and others, 'Carboxymethyl Cellulose/Alum Modified Precipitated Calcium Carbonate Fillers: Preparation and Their Use in Papermaking', *Carbohydrate Polymers*, 81.3 (2010), 545–53 <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.012>>.



Слика 5

је наношењем дисперзије састава: 1% МФЦ (52,6%) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (10,5%) + гликол (15,8%) + ТОЦ (21,1%) на узорак 2_{200} .

Табела 2. Ознаке узорака и резултати испитивања способности упијања воде на лицу и наличју папира, површинских маса 140 g/m^2 и 200 g/m^2

Ознака узорака	Способност упијања воде		Ознака узорака	Способност упијања воде	
	Лице	Наличје		Лице	Наличје
0_{140}	37,22	38,27	0_{200}	42,73	43,39
1_{140}	31,62	35,80	1_{200}	35,03	33,02
2_{140}	32,76	36,18	2_{200}	32,82	30,25
3_{140}	33,73	36,71	3_{200}	35,27	33,36
4_{140}	33,57	37,73	4_{200}	34,94	31,70
5_{140}	35,09	35,63	5_{200}	32,81	33,31
6_{140}	34,99	37,46	6_{200}	36,03	39,94
7_{140}	36,88	38,26	7_{200}	37,89	33,76

ЗАКЉУЧАК

У овом раду показано је да се композитни филмови на бази микрофибрилсане целулозе (МФЦ), памучног линтерса оксидисаног у систему 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-окси радикал (ТЕМПО)/ NaBr/NaClO , уз коришћење CaCO_3 и/или $\text{Al}(\text{OH})_3$ као пунилаца и гликола као пластификатора, успешно могу користити за стабилизацију папира. Добијени резултати показали су да се наслојавањем папира филмовима на бази микрофибрилсане целулозе побољшавају механичка својства папира, при чему побољшање зависи од концентрације микрофибрилсане целулозе у дисперзији али и од врсте пуниоца (CaCO_3 и/или $\text{Al}(\text{OH})_3$). У случају коришћења CaCO_3 као пуниоца и дисперзије са 1% микрофибрилсане целулозе затезна чврстоћа је повећана за 7,2%, а у случају дисперзије са

3% микрофibrисане целулозе за 10,1% у односу на затезну чврстоћу немодификованог папира. Коришћење $Al(OH)_3$ као пуниоца резултовало је нешто мањим повећањем затезне чврстоће модификованих папира: 2,4% за дисперзију са 1% микрофibrисане целулозе, односно 3,7% за дисперзију са 3% микрофibrисане целулозе. Сви модификовани узорци карактеришу се знатно већим прекидним издужењем у односу на полазни папир, повећање прекидног издужења у опсегу од 53,6 до 57,1%, што у пракси значи олакшано руковање овим папирима. Наслојавање папира композитним филмовима на бази микрофibrисане целулозе довело је до смањења њихове способности упијања воде у опсегу од 0,7 до 26,8%. СЕМ и ФТИР анализе показале су да нема значајних разлика у изгледу површине немодификованих и наслојених папира, а такође и да нема значајних разлика у изгледу између наслојених папира, без обзира на састав компонената у дисперзијама које су нанете на модел папире. Када су у питању оптичка својства модификованих папира, такође, нису уочене значајне промене у односу на полазне, немодификоване папире.

Захвалност

Рад је проистекао као резултат рада на пројекту Министарства науке, просвете и технолошког развоја Републике Србије, ОИ 172029. Аутори се захваљују компанијама „Дунав“ а.д., Гроцка, и „Авала ада“, Београд, на омогућавању одређивања оптичких и механичких својстава папира.

ИЛУСТРАЦИЈЕ

1: Промена масе модел папира граматуре 140 g/m^2 (узорак O_{140} , $180 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$), након наслојавања композитних филмова на бази микрофibrисане целулозе, узорци: $T_{140-7140}$

Results of the measured mass of model paper 140 g/m^2 , before (sample O_{140} , $180 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$) and after the dispersion coating on the paper (samples: $T_{140-7140}$)

2: СЕМ микрофотографије: а) полазног модел папира граматуре 140 g/m^2 (узорак O_{140}) и папира наслојених различитим композитним филмовима на бази микрофibrисане целулозе, узорци: б) Z_{140} и в) b_{140} .

SEM images of model paper 140 g/m^2 : а) uncoated (sample O_{140}), and coated б) Z_{140} and в) b_{140} , under magnification: $500 \times$, $1000 \times$, $2000 \times$

3: ФТИР спектри полазних модел папира граматуре 140 g/m^2 (узорак O_{140}) и 200 g/m^2 (узорак O_{200}), и модел папира наслојених различитим композитним филмовима на бази микрофibrисане целулозе, узорци: а) 2_{140} , 3_{140} , b_{140} , 7_{140} и б) 3_{200} , b_{200} , 7_{200}

FTIR specter of model papers: а) 140 g/m^2 and б) 200 g/m^2 and coated model papers with a different type of dispersions, samples: а) 2_{140} , 3_{140} , b_{140} , 7_{140} and б) 3_{200} , b_{200} , 7_{200}

4: Прекидна сила и издужење полазног модел папира граматуре 140 g/m^2 (узорак O_{140}) и одговарајућих модел папира наслојених различитим композитним филмовима на бази микрофibrисане целулозе (узорци: $T_{140-7140}$)

Breaking force and elongation of model paper 140 g/m^2 (sample O_{140}) and coated model paper with a different type of dispersions (samples: $T_{140-7140}$)

5: Криве рефлексије (%) за модел папире граматуре а) 140 g/m^2 и б) 200 g/m^2 и одговарајућих узорака папира наслојених различитим композитним филмовима на бази микрофibrисане целулозе а) ($T_{140-7140}$) и б) ($T_{200-7200}$)

Reflectance (%) of model papers а) 140 g/m^2 and б) 200 g/m^2 and coated model papers with a different type of dispersions, samples: а) $T_{140-7140}$ and б) $T_{200-7200}$

ИЗВОРИ И ЛИТЕРАТУРА

- Camargos, Camilla H.M., João C.D. Figueiredo, and Fabiano V. Pereira, 'Cellulose Nanocrystal-Based Composite for Restoration of Lacunae on Damaged Documents and Artworks on Paper', *Journal of Cultural Heritage*, 23 (2017), 170–75 <https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.10.007>
- Hospodarova, Viola, Eva Singovszka, and Nadezda Stevulova, 'Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials', *American Journal of Analytical Chemistry*, 09.06 (2018), 303–10 <<https://doi.org/10.4236/ajac.2018.96023>>
- Korica, Matea, Lidija Fras Zemljič, Matej Bračič, Rupert Kargl, Stefan Spirk, David Reishofer, and others, 'Novel Protein-Repellent and Antimicrobial Polysaccharide Multilayer Thin Films', *Holzforschung*, 73.1 (2018), 93–103 <https://doi.org/10.1515/hf-2018-0094>
- Mary Baker, Dianne van der Reyden, and Nancie Ravenel, 'FTIR Analysis of Coated Papers', in *Book and Paper Specialty Session of the Annual Meeting of the American Institute for Conservation of Art and Historic Artifacts* (Cincinnati, 1989) <<http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v08/bp08-01.html>>
- Milanovic, Jovana Z., Predrag Milanovic, Rastislav Kragic, and Mirjana Kostic, "'Do-It-Yourself" Reliable PH-Stat Device by Using Open-Source Software, Inexpensive Hardware and Available Laboratory Equipment', ed. by Jeffrey Chalmers, *PLOS ONE*, 13.3 (2018), e0193744 <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0193744>
- NANOFORART, EU project, <http://www.nanoforart.eu>, посећено 21.05.2019.
- Poletto, Matheus, Heitor Ornaghi, and Ademir Zattera, 'Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties', *Materials*, 7.9 (2014), 6105–19 <<https://doi.org/10.3390/ma7096105>>
- Praskalo, Jovana, Mirjana Kostic, Antje Potthast, Gordana Popov, Biljana Pejic, and Petar Skundric, 'Sorption Properties of TEMPO-Oxidized Natural and Man-Made Cellulose Fibers', *Carbohydrate Polymers*, 77.4 (2009), 791–98 <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.02.028>>
- Rosa, M.F., E.S. Medeiros, J.A. Malmonge, K.S. Gregorski, D.F. Wood, L.H.C. Mattoso, and others, 'Cellulose Nanowhiskers from Coconut Husk Fibers: Effect of Preparation Conditions on Their Thermal and Morphological Behavior', *Carbohydrate Polymers*, 81.1 (2010), 83–92 <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>>
- Saito, T., I. Shibata, A. Isogai, N. Suguri, and N. Sumikawa, 'Distribution of Carboxylate Groups Introduced into Cotton Linters by the TEMPO-Mediated Oxidation', *Carbohydrate Polymers*, 61.4 (2005), 414–19 <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.05.014>>
- Saito, Tsuguyuki, and Akira Isogai, 'TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions', *Biomacromolecules*, 5.5 (2004), 1983–89 <<https://doi.org/10.1021/bm0497769>>
- Shen, Jing, Zhanqian Song, Xueren Qian, and Fei Yang, 'Carboxymethyl Cellulose/Alum Modified Precipitated Calcium Carbonate Fillers: Preparation and Their Use in Papermaking', *Carbohydrate Polymers*, 81.3 (2010), 545–53 <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.012>>
- Völkel, L., K. Ahn, U. Hähner, W. Gindl-Altmutter, and A. Potthast, 'Nano Meets the Sheet: Adhesive-Free Application of Nanocellulosic Suspensions in Paper Conservation', *Heritage Science*, 5.1 (2017), 23 <<https://doi.org/10.1186/s40494-017-0134-5>>

СКРАЋЕНИЦЕ

МФЦ – Микрофибрилисана целулоза

ТЕМПО – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-окси радикал

ТОЦ – ТЕМПО оксидисана целулоза

NaBr – Натријум-бромид

NaClO – Натријум-хипохлорит

CaCO₃ – Калцијум-карбонат

Al(OH)₃ – Алуминијум-хидроксид

ФТИР – Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом

СЕМ – скенирајућа електронска микроскопија

Jovana Ž. Milanović
Tijana P. Lazić
Irena D. Živković
Mirjana M. Kostić

APPLICATION OF MICROFIBRILLATED CELLULOSE-BASED COMPOSITES IN PAPER CONSERVATION

Summary: Due to their predominant organic origin, works of art on paper and archival materials are highly sensitive to the effects of external influences and, as such, they are liable to damage which can be in the form of cracks, scratches, cavities, loss of integrity etc., accompanied by the deterioration of mechanical properties. Therefore, the stability of such works of art is impaired. The stabilization of such works is very important to prevent their further damage and preserve their integrity. In the search for new methods and materials for the conservation and restoration of works of art and cultural heritage, scientific and professional public circles have focused particular attention on nanomaterials (1). When works of art on paper and archival material are concerned, given the fact that cellulose is an essential component of paper, nano- and micro-fibrillated cellulose are very interesting materials for the conservation and restoration of paper and artwork on paper (2,3). This study elaborates on the application of composite microfibrillated cellulose-based films, cotton linters oxidized in the 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxy radical (TEMPO)/NaBr/NaClO system, with the use of CaCO₃ and/or Al(OH)₃ as fillers and glycols as plasticizers, in the aim of paper stabilization and its effects on the mechanical, optical and sorption properties of paper. The microfibrillated cellulose was obtained by ultrasonic disintegration of TEMPO oxidized cotton linters, following the procedure described in the literature (4). Aqueous dispersions of microfibrillated cellulose of different compositions (1 and 3% microfibrillated cellulose), up to 13% CaCO₃ and/or Al(OH)₃, up to 16% propane-1,2-гликол and up to 21% TEMPO oxidized cotton linters, were applied with a brush to model papers with an grammage (the mass per unit area) of 140 and 200 g/m², without additional adhesive. The starting model papers and papers coated with microfibrillated cellulose-based composite films were characterized from the aspect of surface appearance by electron microscopy scanning, surface chemistry by Fourier-transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection, while tensile strength was determined according to SRPS EN ISO1924-2:2011, stiffness (i.e. bending strength) according to standard SRPS ISO 2493:2014, water absorption capacity (using the COBB method) according to standard SRPS EN ISO 535:2014, and optical properties were determined by measuring the reflectance curves and whiteness degree (CIE whiteness) according to standard SRPS ISO 11476:2017. The obtained results have shown that paper coating with microfibrillated cellulose-based films improves the mechanical properties of paper, the improvement depending on the concentration of microfibrillated cellulose in the dispersion, but also on the type of filler (CaCO₃ and/or Al(OH)₃). In the case of using CaCO₃ as the filler and dispersion with 1% microfibrillated cellulose, tensile strength was increased by 7.2%, and in the case of dispersion with 3% microfibrillated cellulose by 10.1% relative to the tensile strength of unmodified paper. The use of Al(OH)₃ as a filler resulted in a slightly smaller increase in the tensile strength of the modified papers, i.e. by 2.4% for dispersion with 1% microfibrillated cellulose, and by 3.7% for dispersion with 3% microfibrillated cellulose. All modified specimens are characterized by a significantly higher elongation at break relative to the starting paper. The increase in elongation at break ranges from 53.6 to 57.1%, which in practice means easier handling of these papers. The stiffness test results showed mild increase in the modified specimens by a maximum of 1.19%. Paper coating with composite microfibrillated cellulose-based films resulted in a decrease in their water absorption capacity in the range from 0.7 to 26.8%. As far as the optical properties of modified papers are concerned, no significant changes were observed compared to the initial, unmodified papers.

Keywords: Microfibrillated cellulose; Conservation of paper; Mechanical properties; Sorption ability; Optical properties