

KAĞITLARIN DOĞAL YAŞLANMASINA BAĞLI ÖNEMLİ DEGRADASYON REAKSİYONLARI

Arif KARADEMİR

KSÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri
Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş

Sami İMAMOĞLU

İÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri
Mühendisliği Bölümü, İstanbul

ÖZET

Dünyadaki birçok kütüphane ve arşivin en temel problemi ellerinde tuttıkları son derece değerli ve çok miktardaki kitap, tarihi döküman ve sanat eserlerinin eskimesi ve yok olmayla karşı karşıya kalmalarıdır. Kağıt üzerine işlenmiş olan bu değerli kültür varlıklarının kullanım süreleri, üzerinde buldukları kağıdın zamana karşı göstereceği savaşla direk olarak bağlantılıdır. O nedenle kağıtın eskimesi sırasında meydana gelen mekanizmaları sebepleri ile birlikte tam olarak öğrenmek bu değerli ürünlerin daha uzun süre korunabilmeleri açısından hayati önem taşır. Bunun için bu çalışmada kağıt degradasyonu, sebepleri ve önemli degradasyon mekanizmaları genel olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Kağıt yaşlanması, kütüphane kitapları, selüloz, degradasyon, okidasyon

ESSENTIAL DEGRADATION REACTIONS DEPENDING ON THE NATURAL AGING OF PAPER

ABSTRACT

One of the most important problem of many libraries and archives in the world is the fact that extremely high volume of valuable national collections and important documents and artifacts are suffering from aging. The life span of such materials directly depends on the extent to which the paper as carrier medium resists to ageing. Thus, it is vital to understand the mechanisms taking place during aging and the factors affecting them in order to protect such objects in libraries and archives. Therefore, in this study, chemical mechanisms of aging were reviewed.

Key words: Paper aging, library books, cellulose, degradation, oxidation

GİRİŞ

Kütüphaneler, arşivler ve müzelerin temel amaçları yalnızca yazılı dokümantasyonları uzun süreli muhafaza etmeleri değil, aynı zamanda değerli yazılı ve basılı dokümantasyonların gelecek nesillere hizmet verebilmelerini sağlamaktır. Bu yüzden uzun süreli olarak muhafaza edilmesi gereken kağıtların dayanımlarının yüksek olması ve yapılarını zaman içerisinde koruyabilmeleri bir zorunluluktur. Ayrıca siyasi ve

devlet yazışmalarının yapıldığı ve bilimsel nitelikli kağıtlarda da eskimeye karşı dayanımın azami derecede sağlanması gerekmektedir. Burada kullanılan dayanıklılık terimi, kağıdın üretiminden çok uzun süre sonra mekanik, optik ve kimyasal özelliklerini koruyabilmesi anlamındadır.

Permanent kağıt, zaman içerisinde yaşlanmaya karşı diğer sıradan kağıtlardan daha fazla dayanabilen kağıt demektir. Zamana bağlı olarak herhangi bir kağıdın kimyasal ve fiziksel niteliklerinin değişmesine veya azalmasına o kağıdın yaşlanması (ageing) olarak tanımlanmıştır (1, 2, 3, 4).

Kağıt bozuşması sayısız değerli dokümanın muhafaza edildiği kütüphaneler ve arşivler için en temel sorunlardan birisidir. Bir çok ülkede bu konu ulusal bir problem haline gelmiş ve çözümü için çok yüksek paralar harcanmıştır. Örneğin Birleşik Krallık Kütüphanesinde (British Library) bulunan 16 milyon modern koleksiyondan 2 milyon kitabın tehlikede olduğu tahmin edilirken, her yıl bu kritik duruma 60.000 kitabın katıldığı iddia edilmiştir (5).

1971 yılında, Amerikan Kongre Kütüphanesinde (Library of Congress) müdür yardımcısı olarak çalışan Prazer Poole, kütüphane bünyesinde bulunan 17 milyon kitaptan 6 milyon adedinin kullanım için oldukça eskidiği veya sayfalarının kırılmağa başladığını bildirmiş ve bu 6 milyon kitabın sadece %10'unun koleksiyona geri kazandırılması içinde 30 yıllık restorasyon çalışmasına ve 18 milyon Amerikan Dolarına ihtiyaç duyulduğunu rapor etmiştir (6).

1988 yılında ABD senatosunda, ulusal kütüphanelerde ve arşivlerde meydana gelen kağıt bozuşmaları ile ilgili konu gündeme gelmiş ve bu konunun çözümüne yönelik bazı kararlar alınmıştır. Sonuç olarak, kütüphanede saklanacak kitaplar, resmi dokümanlar ve üniversite bilimsel kitaplarının kesinlikle asitsiz (acid-free) kağıtlara basılması zorunluluğu getirilmesine karar verilmiştir. Ayrıca Kongre, Ulusal Arşiv ve Kayıt İdaresine 50 milyon dolar, Kongre kütüphanesine 32 milyon dolar ve Ulusal Tıbbi Kütüphanesine'de 2,4 milyon dolar azami derecede kırılmağa başlamış kitapların asitliklerinin giderilmesi (de-acidification) ve mikro-filmlerinin çekilebilmesi için destek verirken 2,5 milyon dolar da Ulusal İnsani Yardım Kuruluşuna kütüphaneleri ve arşivleri bu konularda desteklemeleri için tahsis etmiştir (7).

KAĞITLARIN ESKİMESİNE SEBEP OLAN ETKENLER

Kağıdın fiziksel ve kimyasal bozuşmasına sebep olan etkenleri iç ve dış etkenler olmak üzere iki ana grup altında toplamak mümkündür (8).

İç Etkenler

Asidik sistemle üretilmiş kağıtlardaki liflerin selüloz zincirlerinde asidik hidroliz reaksiyonunun oluşması. Bu tip hidroliz reaksiyonları ortamda bulunan suyun da etkisi ile hızlanmaktadır. Ayrıca kağıt bünyesinde bulunan metal iyonları da reaksiyonda katalizör görevi yaparlar (9, 10, 11). Kağıt içerisinde bulunan asit lignin monomerleri selüloz ile reaksiyona girerek yapılarının bozulmasına sebep olurlar (12, 13).

Dış Etkenler

Dış ortamda bulunan sülfür dioksit (SO_2) ve azot oksitlerinin (NO_x) etkisi ile kağıt içerisinde asit hidrolizi hızlanmaktadır (14, 15, 16, 17, 18, 19).

Ozon (O_3) gibi oksidasyon etkisine sahip gazların etkisi ile kağıt içerisinde oksidasyon artmaktadır. Ayrıca ortamda bulunan metal iyonları da oksidasyon reaksiyonunun hızlanmasını sağlamaktadır (17, 18, 19).

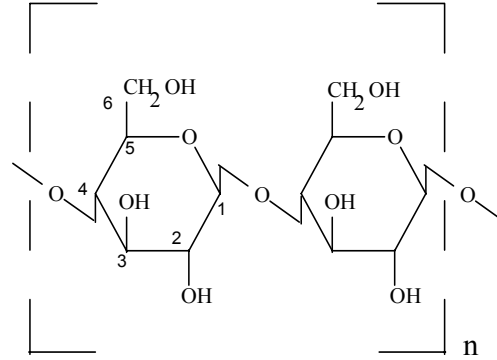
Ultra Viyole (UV) radyasyonu foto-oksidasyonun gerçekleşmesini sağlamaktadır (21, 22, 23).

Böcekler, bakteriler ve değişik mikroorganizmaların etkisi ile biyolojik bozunma gerçekleşmektedir (24).

Kağıdın bozunmasına neden olan etkenleri genel hatları ile sıcaklık-rutubet, radyasyon, biyolojik, kimyasal ve mekanik kaynaklara bağlı olarak sıralamak mümkündür.

DEGRADASYON MEKANİZMASI

Diğer bir çok karbonhidratlar gibi zamanla selüloz da farklı kimyasal değişimlere maruz kalan bir polimerdir. Mikro-fibrillerin yüzeylerinde yer alan selüloz zincirleri mikro-fibrillerin iç kısımlarında bulunan düzenli selüloz zincirlerine nazaran çok daha kolay degradasyona uğramaktadırlar. Zincir boyunca her bir β -D glikopiranoz birimine 2, 3 ve 6 numaralı atomlarla bağlı reaktif hidroksil (OH) grupları selülozun degradasyonu açısından oldukça önemlidir (Şekil 1) (25).



Şekil 1. Selülozun Moleküler Yapısı.

Lignin, ortamda oksijen ve havanın bulunması durumunda selülozdan daha hızlı bir şekilde degradasyona uğramakta ve sonuç olarak da kağıdın sararması gözlenmektedir. Buna örnek olarak uzun süre açık havada bekletilmiş gazete kağıtlarının sararması gösterilebilir. Hemiselüloz ise selüloz ve lignine göre daha kolay hidrolize uğramaktadır (24).

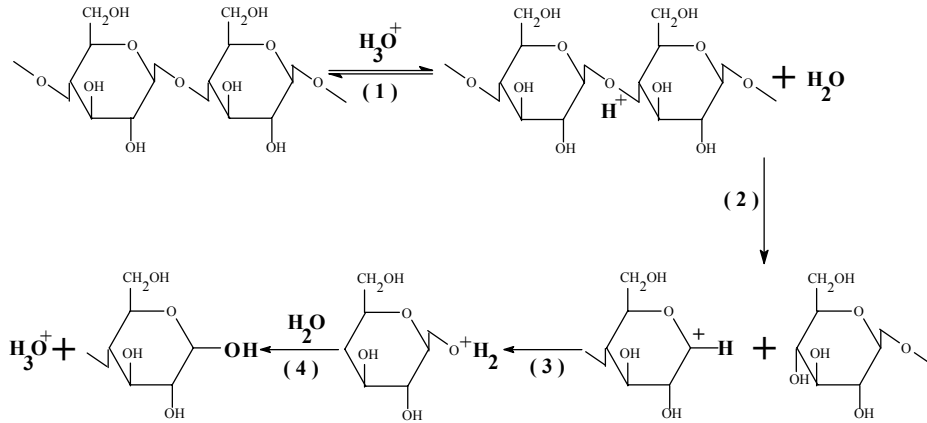
İç ve dış etkenlerin sonucu olarak aşağıda sıralanan bir çok degradasyon mekanizması ortaya konmuştur.

1. Hidroliz
2. Oksidasyon
3. Çapraz bağlanma (Cross-linking)
4. Isıl degradasyon
5. Foto kimyasal

Yukarıda sıralanan ilk üç mekanizma doğal yaşlanmada en fazla gerçekleştiği için bunlara kısaca aşağıda değinilmiştir.

Hidroliz

Hidroliz, selüloz zincirlerinde rasgele kopmaları gerçekleştirerek selüloz polimer zincir uzunluğunun kılınmasına sebep olan bir reaksiyondur (25, 26). Nötr ve alkali ortamlarda selüloz zincirlerindeki glikozidik bağlar daha stabil iken asidik ortamlarda bu bağlar çok kolay biçimde hidrolize uğramaktadır. Ayrıca hidroliz reaksiyonlarının etkinliği, iyon aktivitelerinin yükselmesi ile artmaktadır (11, 20, 27). Ivanow ve çalışmaları arkadaşları ortamdaki asit iyonlarının konsantrasyonunun kullanılan asidin türünden çok daha önemli olduğunu tespit etmişlerdir (28). Şekil 2' de asit katalizörlü hidroliz reaksiyonu gösterilmiştir (29, 11).



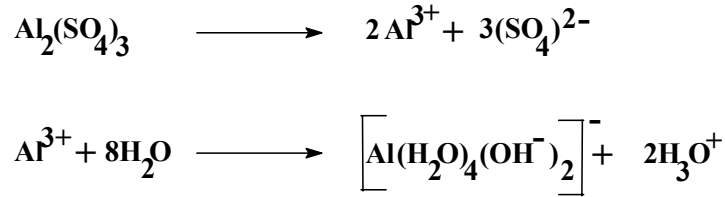
Şekil 2. Asit Ortamda Gerçekleşen Selüloz Hidrolizi.

Asit hidroliz mekanizması iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada, katalizin asit protonu (H^+) iki glukoz birimi arasındaki glikozidik oksijen bağlantısına (halka bağı) hızlı bir şekilde etki eder, ikinci aşamada ise 1 nolu karbon ve asetal oksijen atomları arasındaki elektron çiftinin yer değişimi ile selüloz zincirinde kopma meydana gelir. Sonuç olarak dönüşümlü karbonyum katyonu ve 4 numaralı karbon atomunda

hidroksil grubu meydana gelir. Karbonyum katyonu su molekülü ile karşılaştığında iki adet nötr selüloz zincir kalıntısı ve dönüşümü şekilde hidrolizi devam ettirecek asit protonu ortaya çıkar (30). Selüloz hidrolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi 26 ile 29 kcal/mol arasında değişmektedir (31, 32).

Kağıt üretimi esnasında asit ortamın oluşmasının en temel kaynakları, iç yapılandırma sırasında kullanılan kağıtçı şapı, atmosferik kirlilikler ve baskı mürekkebi, ilave yüzey işlem kimyasalları gibi diğer etkenlerdir (33, 24).

Kağıtçı şapının kullanıldığı kağıtlarda, şapın ortamdaki suyun da etkisiyle hidrolize uğrayarak asit ürettiği ve böylece de selülozun depolimerizasyonuna sebep olduğuna inanılmaktadır (34). Alüminyum sülfat yani kağıtçı şapı su içerisinde çözündüğünde hidroliz reaksiyonu oluşmakta ve sonucunda da asidik hidronyum iyonu meydana gelmektedir. Şekil 3'te kağıtçı şapının hidrolizine ilişkin bir örnek verilmiştir (35).



Şekil.3. Kağıtçı Şapının (Alüminyum Sülfat) Hidrolizi.

Kağıt içerisinde bulunan metal iyonları asit hidrolizini artırıcı diğer etkenlerdendir. Örneğin kağıt içerisinde demir ve bakır gibi metal iyonlarının kalıntıları SO_2 ve NO_2 ile birlikte hidrolizi artırmaktadırlar (17, 18, 19). Yapılan çalışmalarda kağıdın sülfür dioksit bulunan atmosferlerde bulunmasıyla kırılgan hale geldiği gözlenmiştir (36, 37). Langvell, demir ve bakır gibi metalik safsızlıkların kağıt içerisinde bulunması durumunda ortamdaki sülfür dioksidin oksidasyonunu hızlandırarak Sülfür trioksit (SO_3) dönüştürdüğünü ve böylece de sülfürik asidin ortaya çıkmasına sebep olduğunu gözlemlemiştir (38). Diğer yandan atmosferde bulunan Azot dioksidin selülozu degradasyona uğratabilecek nitrik asidin oluşmasına sebep olduğu saptanmıştır (39). Herzberg, bazı mürekkeplerin kağıdın mekanik dayanımı üzerinde negatif etkiye sahip olduğunu iddia etmiştir (40). Bu durumu, mürekkep üretiminde kullanılan demir sülfattan ortaya çıkan sülfürik asidin etkisi ile açıklamıştır.

Hamur elde etme ve ağartma aşamalarında hemiselüloz ve lignin makromoleküllerine asit gruplarının bağlandığı ve mekanik dayanımın azalmasına sebep olan asidik ortamın buralardan da kaynaklanabileceğine de inanılmaktadır (41).

Kimyasal termo-mekanik hamurlar (CTMP) gibi yüksek derecede sülfonlanmış lignin içerikli hamurlardan elde edilen kağıtlar, sülfonik asit gruplarının nötrleştirilmeleri sayesinde oldukça iyi mekanik dayanıma sahip olmaktadır (42).

Mekanik hamurlardan elde edilen kağıtların kimyasal hamurlara nazaran atmosferik gazları daha fazla absorbe ettiklerine inanılmaktadır. Bu durum, bu kağıtların daha poröz yapıya sahip olmaları ve yüksek oranda ince lif (fines) içermeleri ile spesifik yüzey alanının daha büyük olması ile açıklanmıştır (39).

Oksidasyon

Arnoy ve Jacobs, gazete ve paçavra kağıtları üzerinde atmosferik oksijenin sararmaya ve sıcaklık-bağıl nem değerlerinin çekme dirençleri üzerine olan etkilerini araştırmışlar. Buna göre, çekme dirençlerindeki azalma ile sararmanın oksijen konsantrasyonu ile lineer bir ilişki içinde geliştiğini fakat ortamda hiç oksijen bulunmaması durumunda da direnç azalması ve sararmanın kısmen de olsa devam ettiği görülmüştür. Bu durumdan, degradasyona etki eden iki farklı reaksiyonun bulunduğu, bunlardan birinin oksijene gerek duyduğu diğerinin ise oksijenden bağımsız olarak da geliştiği sonucu çıkarılmıştır (43).

Higgins ve çalışma arkadaşları, yüksek oksidasyonun çekme direnci ve gevrekleşmeyi artırdığını buna karşın uzama ve çift katlanma direncine olumsuz etki yaptığını ortaya koymuşlardır (44).

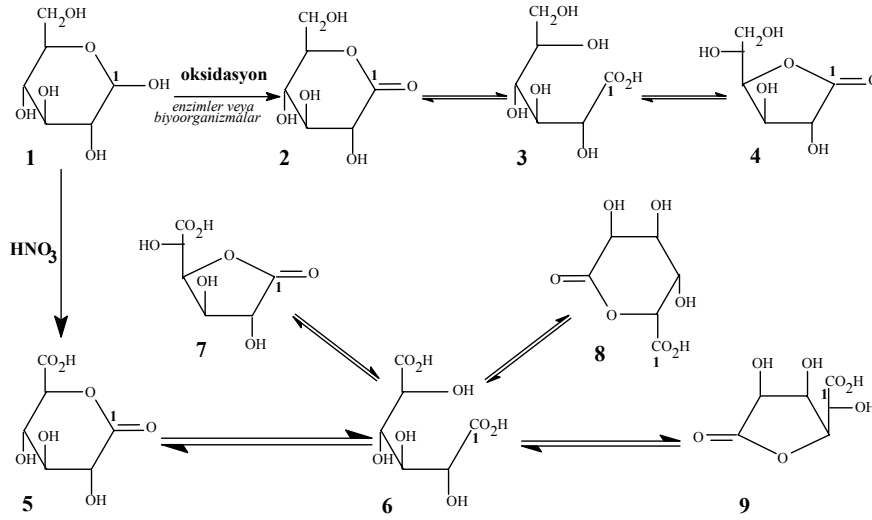
Genel olarak, şeker birimlerinin hidroksil grupları ve di, oligo veya poli-sakkaritlerin indirgen son uçları oksidatif etkiye maruz kalabilecek kısımlarıdır. Oksidasyonun sonucu olarak da aldehit, keto veya karboksil grupları oluşmaktadır. Oksidasyonun meydana gelmesi ile ilgili olarak ileri sürülen reaksiyon mekanizmaları aşağıda verilmiştir (45, 46, 47, 21).

1. C₆ numaralı atoma bağlı primer alkol grubu oksidasyona maruz kalarak aldehit veya karboksil gruplara yükseltgenirler.
2. C₂ ve C₃ atomlarına bağlı sekonder alkol grupları ayrı ayrı veya aynı anda keton grubuna yükseltgenirler.
3. Bu aynı gruplar oksidasyona maruz kalarak halkanın bölünmesiyle aldehite ve daha sonrada karboksil gruplara yükseltgenirler.

Besemer, hidroglukoz birimi yapısal özelliğinin peroksit radikallerine karşı reaktiflik durumlarını incelemiş ve sonuç olarak reaktiflik duyarlılık sıralamasını C₆>C₁=C₅>C₂=C₃ şeklinde sıralamıştır (48). Şekil 4' te D-Glukoz biriminin mümkün olabilecek iki oksidasyon mekanizması verilmiştir. 1 den 2'ye doğru ılımlı bir oksidasyon gerçekleşirken sonuç olarak D-Glokonik asit (3) ve bunun laktonları oluşmaktadır (2 ve 4). 1 den 5'e doğru kuvvetli oksidasyon gerçekleşmesi sonucu ürün olarak D-Glukarik asit ve bunun laktonları oluşmaktadır.

Demir, mangan gibi, metal iyonlar veya diğer oksidasyon maddelerinin ortamda bulunması oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırmaktadır. Bazı kararsız metal iyonlarının ortamda bulunması durumunda çoğu zaman kuvvetli oksidasyona sebep olabilecek peroksitler oluşmakta, bunlar da radikal formasyonlarının meydana gelmesine neden olmaktadır. Bu radikal reaksiyonlar selüloz zinciri boyunca C₆, C₃ ve C₂ numaralı atomlarda karbonil gruplarının oluşmasına ve zincirlerin parçalanmasına sebep

olmaktadır. Bu reaksiyonlar farklı pH değerlerinde oldukça kolay şekilde gerçekleşebilmektedir (49).



Şekil 4. D-Glikoz Biriminin Oksidasyon Mekanizması.

Yüksek pH ortamlarında polisakkaritlerin son uçları ve monosakkaritler karboksilik asitlere dönüşmektedirler. Böylece 1-4 bağlı selüloz ve hemiselüloz polisakkaritleri soyulma (peeling) mekanizmasına göre parçalanırlar.

Mekanik hamur esaslı kağıtlarda hemiselülozlar ve ince lif kırıntıları oksidasyon reaksiyonuna selülozlardan daha fazla etkiye maruz kalırlar (50).

Çapraz Bağlanma (Cross Linking)

Selüloz zincirleri arasında gerçekleşen çapraz bağlanma (cross linking) konusu bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir (11, 51, 52, 53, 54, 55). Çapraz bağlanma; bir selüloz zincirindeki karboksil grup ile komşu selüloz zincirindeki hidroksil gruplarının ester bağı ile başlanması ile ortaya çıkan bir yapıdır. Diğer bir ifade ile çapraz bağlanma selüloz zincirleri arasında inter-moleküler yapının oluşmasıdır. Bu durum eter, ester, asetal ve hemiasetal formasyonlarının oluşmasına neden olur.

İnter-moleküler bağlanmanın sonucu olarak kağıdın sertliği (stiffness), gevrekliği ve ıslak mukavemeti artarken su absorpsiyonu sınırlı düzeye inmektedir (54, 55). Liflerin bükülmeye karşı direncinin (stiffness) artması sonucu kağıdın çift katlanma direncinde azalma gözlenirken inter-moleküler bağlanmanın artması oranında da Elmendorf yırtılma direncinde azalma görülmüştür.

Genelde, çapraz bağlanma kağıda kuru haldeyken ısı muamelesi sonucu ortaya çıkmasına rağmen rutubetli koşullarda da oluştuğu yönünde kanıtlar mevcuttur (56). Back, çapraz bağlanmanın öncelikli olarak hemiasetal bağlar sayesinde oluştuğuna inanmakta ve bazı eter bağlarının da oluşabileceğini iddia emektedir (52). Kağıtta yüksek derecede asitliğe neden olan alüminyum sülfat ve demir sülfat ısı muamelesinin ilk aşamasında ıslak mukavemeti hızlı şekilde artırırken sonradan düşürdüğü saptanmıştır. Bazı araştırmacılar, ısı ve ortamın asitliğinin hemiasetallerin karbonil grupları ve radikalleri ile çapraz bağlanmayı kolaylaştırdığını ve yüksek redoks potansiyelinin karbonil grupların formasyonunu kolaylaştırdığını kanıtlamıştır (52).

SONUÇ

Problemi günümüzde çözebilmek ve gelecekte karşılaşmamak için, kağıt degradasyonunda etkili olan faktörler ve meydana gelen reaksiyonları çok iyi anlamak lazımdır. Günümüzde kullanılmayacak hale gelmiş döküman ve eserlerin tekrar kullanılabilir hale getirmek için bazı metodlar geliştirilmiştir. Geri kazanımı mümkün olmayan eserler mikrofilme alınarak, elektronik olarak kaydedilerek veya aynı formatta tekrar daha sağlam kağıtlar üzerine basılarak kazanılmaya çalışılır.

1800'li yılların ortalarından yaklaşık 1980 yılına kadar geçen zaman sürecinde, su ve mürekkebe karşı kağıt direncini artırmak için reçinenin alüminyum sülfat (kağıtçı şapı) ile lifler üzerine bağlanması prensibine dayanan iç yapıştırma tekniğinin kullanıldığı asidik sistemde kağıtlar imal edilmiştir. Günümüzde de en çok problem bu zaman diliminde üretilen eserlerde yaşanmaktadır. Bu sebeple ve daha başka birçok avantajları nedeniyle dünya kağıt endüstrisi hızla nötr ve alkali sistemi kullanmaya başlamıştır ki, bu sistemde kağıt fabrikaları 7-9 arası bir pH da çalışmakta ve alkali kağıtlar üretilmektedir.

Bu önemli değişime ek olarak kağıtların eskimesine sebep olan iç ve dış faktörler kontrol altına alınarak bu yüksek hacim oluşturan malzemelerin kullanım süreleri artırılabilir.

Sonuç olarak, günümüzde kağıt üretimi için kullanılan hammaddelerin gittikçe azalması ve kağıt kullanımına yönelik artan talepler göz önüne alındığında, üretilen kağıtların yaşlanma mekanizmasının etrafıca araştırılması ve bu kağıtların hizmet sürelerinin artırılmasına yönelik bilimsel çalışmaların önemi gün geçtikçe daha da artmaktadır.

KAYNAKLAR

- 1.DAVID, D. R. 1976. The Evaluation of paper permanence and durability, Tappi J, 77(12):63.
- 2.GRANT, J. 1937. Books and Documents: Dating, Permanence and Preservation, Grafton, London.
- 3.ANONİM. 1988. The Case of Vanishing Books, Paper, 210(14):26.

- 4.ROBERTS, M. T., ETHERINGTON, D. 1982. Bookbinding and the Conservation of Books: A Dictionary of Descriptive Terminology, Library of Congress, Washington.
- 5.HALL, G. 1926. Permanence of Paper, Tech. Assoc. Papers, vol. 9 no. 92.
- 6.POOLE, F. 1972. Some Thoughts on Conservation of Library Materials, in Cunha, G. M. (ed.) Proceedings of the 1971 Seminar on the Application of Chemical and Physical Methods to the Conservation of Library and Archival Materials, Library of Boston Athenaeum, Boston, p.13.
- 7.PELL, C. 1988. Senate Resolution 394 in Luner, P. (ed.) Paper Preservation part I: Congressional voices, Syracuse, New York, p.10.
- 8.KARADEMİR, A. 1996. The Analysis of Paper in Aged Paperback Books, MSc Thesis, Department of Paper Science, University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST), Manchester, UK.
- 9.TIMELL, T. E. 1964. Wood Hemicelluloses, Part I Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, no:19, p.247.
- 10.TIMELL, T. E. 1965. Wood Hemicelluloses, Part II, Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, no:20, p.409.
- 11.YOUNG, R. A., ROWELL, R. M. 1986. (ad.) Cellulose; Structure, Modification and Hydrolysis, New York, Wiley.
- 12.BREDENGER, J. B., MASUKA, C. P., VOURI, A. 1989. Thermal Reactions of the Bonds in Lignin Part II, Holzforschung, no:43, p.115.
- 13.WONG, P. T. T., HEREMANS, K. 1988. Pressure Effects on Protein Secondary Structure and Hydrogen Deuterium Exchange in Chymotrypsinogen, Biochimica et Miophysica Acta, no:1, p.956.
- 14.ZOU, H., GURNAGUL, N., UESAKA, T. 1993. The Role of Lignin in Mechanical Permanence of Paper, Part I: Effect of Lignin Content, J. Pulp and Paper Sci. 19(6):235.
- 15.CARELTON, A. M. 1970. Ageing of Paper in Britt, K. W. (ed.) Handbook of Pulp and Paper Technology, 2nd. Ed. Van Nostrand Reinhold, New York.
- 16.HUDSON, F. L., MILLER, W. D. 1962. Atmospheric Sulphur and the Durability of Paper, Journal of Archivists, no.2, p.166.
- 17.RODENBURG, L. J. M. 1988. ACBAM Phase 4: Measurements of the Deposition-rates of Some Cellulose Containing Materials, R 88/179A, TNO, Delft, The Netherlands.
- 18.DANIEL, F., FLIEDER, F., LECLERC, F. 1990. The Effects of Pollution on Deacidified Paper, Restaurer, no:11, p.179.
- 19.WILLIAMS II, E. L., GROSJEAN, D. 1990. Exposure of Deacidified Paper to Ambient Levels of SO₂ and NO₂, Getty Conservation Institute, California.
- 20.WILSON, W. G., PARKS, E. J. 1979. An Analysis of the Ageing of the Paper: Possible Reactions and Their Effects on Measurable Properties, Restaurer, no.2, p.37.

21. DANEAL, C., ROBERTS, S., LEVESQUE, M. 1991. The Prevention of Light-induced Yellowing of Paper: The Inhibition of Reversion by Merchants of TMP and CTMP from Balsam Fir (*Abies balsamiae*) and Black Spruce (*Picea mariana*), *J. Pulp and Paper Sci.*, 17(6):187.
22. LEBE, S. E., LONSKY, W. F. W., McDONOUGH, T. J., MEDVECZ, P. J., 1988. International Pulp Bleaching Conference, p.247.
23. FENGEL, D., WEGENER, G. 1984. *Wood: Chemistry, Ultrastructure and Reactions*, Walter De Gruyter, Berlin.
24. CHIPLEY, J.N. 1980. The Effects of Microwave Irradiation on Microorganisms, *Advances in Microbiology*, 26:129.
25. FLYNN, J. G., WILSON, W. K. 1958. Degradation of Cellulose in a Vacuum with Ultraviolet Light, *Journal of Research of the National Bureau of Standard*, vol:60, p.229.
26. FENGEL, D., WEGENER, G. 1989. *Wood: Chemistry, Ultrastructure and Reactions*, Walter De Gruyter, Berlin.
27. BROWNING, B. L. 1970. The Nature of Paper, *The Library Quarterly*, 40(1):18.
28. IVANOV, V. I., Chetverikov, N. M. and Ivanova, L. D. 1968. *Khim. Fiz. Khim Uglevodow*, p.65.
29. LIANG-CHENG, W. 1991. Investigation Into the Effects of Acrylic Adhesives on Tissue Lamination, M.Sc. Thesis, Department of Paper Science, University of Manchester Inst. of Sci. and Tech. (UMIST), Manchester, UK.
30. SAUTHGATE, M. C. 1993. Conservation of Ancient Printed Paper: The Effect of Sodium Nitrate on Cotton Based Paper, M.Sc. Thesis, Department of Paper Science, University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST), Manchester, UK.
31. HIGGINS, H. G., GOLDSMITH, V., McKENZIE, A. W. 1958. *Journal of Polymer Science*, 32(124):248.
32. DARUWALLA, R. H., SHET, R. T. 1962. *Textile Research Journal*, 32(11):942.
33. GURNAGUL, N., HOWARD, R.C., ZOU, X., UESAKA, T., PAGE, D. H. 1993. The Mechanical Permanence of Paper: A Literature Review, *J. Pulp and Paper Sci.*, 19(4):160.
34. HOFFMAN, W. F. 1929. Deterioration of Paper by Excessive acidity, *Paper Trade Journal*, 88(12):59.
35. PRIEST, D. J., FARRAW, M. 1988. The Effects of Aluminium Salts on the Degradation of Paper, Conference Proceedings on Conservation of Historic and Artistic Works on Paper.
36. RICHTER, G. A. 1931. Durability of Purified Wood Fibres: Accelerated Ageing Tests of Various Types of Paper-Making Fibres, *Ind. Eng. Chem.*, 23(4):371.
37. JARREL, T. D., HANKINS, J. M., VEITCH, F. P. 1938. Deterioration of Paper as Indicated by Gas Chamber Tests, U.S. Dept. Agri. Tech. Bull., no: 605.

38. LANGWELL, W. H. 1952. The Permanence of Paper – Part I, Tech. Bull. Brit. Paper Board Maker's Assoc., 29(1):21.
39. SMITH, R. D. 1969. Paper Impermanence as a Consequence of pH and Storage Conditions, Library Quarterly, 39(2):153.
40. HERZBERG, W. 1923. Destruction of Paper by Writing Ink, Paper Trade Journal, 76(10):55.
41. LUNER, P. 1988. Evaluation of Paper Permanence, Wood Sci. Tech., 22(81):32.
42. ABADIE-MAUMERT, F. A., SOTELAND, N. A. 1990. Resistance des CTMP au Vieillissement, Revue A.T.I.P., 44(6):223.
43. ARNEY, J. S., JACONS, A. J. 1979. Accelerated Aging of Paper: The Relative Importance of Atmosphere Oxidation, Tappi J, 62(7):89.
44. HIGGINS, H. G., GOLDSMITH, V., MCKENZIE, A. W. 1957. Proc. Australian Pulp and Paper Ind. Cooperative Research Conf., no:16, p.23.
45. STANLEY, J. 1992. The Ageing and Deterioration of Papers Made with Modern Pulps, Ph.D. Thesis, Department of Paper Science, University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST), Manchester, UK.
46. SJOSTROM, E. 1993. (ed) Wood Chemistry, Fundamentals and Applications, Academic Press, San Diego, California.
47. BLAZEJ, A., KOSIK, M. 1985. (ed) Degradation Reactions of Cellulose and Lignocellulose. Cellulose and its Derivatives, New York, John Wiley&Sons.
48. BESEMER, A. C. 1993. The Bromine-Catalysed Hypochlorite Oxidation of Starch and Inulin. Calcium Complexation of Oxidised Fructans, Master Thesis, Delft University of Technology.
49. LUETZOW, A. E., THEANDER, O. 1974. 6-Aldehyde Celluloses: Thermal Instability, Beta-Elimination and Acid Hydrolysis, Svensk Papperstidning, vol:77, p.312.
50. ROBINSON, J. V. 1980. Fibre Bonding in CASEY, J. P. (ed.) Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Tech., vol.2, 3rd ed., Wiley, New York, p.915.
51. RUFFINI, G. 1966. Improvement in Bonding of Wood Pulps by the Presence of Acidic Groups, Svensk Papperstidning, no:69, p.72.
52. BACK, E. L., THOUNG, H. M., JACKSON, M., JOHNSON, F., 1967. Tappi J. 50(11):542.
53. MELLER, A. 1961. The Effect of Crystalline Structure on the Alkaline Degradation of Cellulose Fibres, Journal of Polymer Science, vol:51, p.99.
54. MICHIE, R. I.C., SHARPLES, A., WALTER, A. A. 1961. The Nature of Acid-Sensitive Linkages in Cellulose, Journal of Polymer Science, vol:51, p.85.
55. DUPLOOY, A. B. J. 1981. The Influence of Moisture Content and Temperature on the Aging Rate of Paper, Appita, vol:34, p.287.
56. PARKS, E. J., HEBERT, R. L. 1971. Accelerated Aging of Laboratory Handsheets: Changes in Acidity, Fibre Strength and Wet Strength, National Bureau of Standards, Report 10627, NTIS Com 75 10164, p.42.