



European Union
European Social Fund



Co-financed by Greece and the European Union



ΘΑΛΗΣ: Ενίσχυση της Διεπιστημονικής ή/και Διδροματικής έρευνας και καινοτομίας με δυνατότητα προσέλκυσης ερευνητών υψηλού επιπέδου από το εξωτερικό μέσω της διενέργειας βασικής και εφαρμοσμένης έρευνας αριστείας

Τίτλος υποέργου:

**Διερεύνηση των επιδράσεων των περιβαλλοντικών παραγόντων στα οργανικά υλικά τεκμήρια φυσικής και πολιτιστικής κληρονομιάς
(MIS 376986)**

ΠΕ.4: Αναλυτικές μέθοδοι ελέγχου της σύστασης και της χημικής σταθερότητας των οργανικών υλικών

Υποδράση 4.1: Αξιολόγηση της κατάστασης διατήρησης των οργανικών υλικών μετά από τεχνητή γήρανση

Παραδοτέο: 4.1στ Επιστημονικές δημοσιεύσεις/ανακοινώσεις (τμήμα)

Συντάκτες:

Αγγελος Καλαμπούνας, Αικατερίνη Μαλέα, Σογομών Μπογοσιάν, Γεώργιος Βογιατζής, Ευφροσύνη Καραντώνη, Αναστασία Πούρνου, Γεώργιος Παναγιάρης, Ευμορφία Φώτου, Μαρία Σακαρέλλου, Ευγενία Πάνου, Ελένη Ιωακείμογλου, Σπυρίδων Ζερβός, Κωνσταντίνος Χούλης, Σταμάτιος Μπογιατζής, Jane Richter, Vestergaard Poulsen Dorte, Bruselius Scharff Annemette, René Larsen, Σταυρούλα Ράπη, Γεώργιος Φακορέλλης, Σάββας Βασιλειάδης

Επιστημονικός Υπεύθυνος:

Γεώργιος Παναγιάρης

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ)

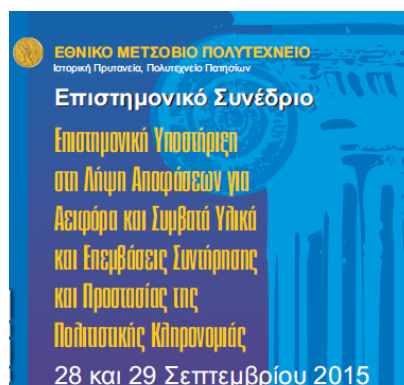
Εισαγωγή

Στο παρόν παραδοτέο παρατίθενται οι ακόλουθες εργασίες:

1. Δύο εργασίες οι οποίες παρουσιάστηκαν στο «10ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής», το οποίο υλοποιήθηκε στις 4-6 Ιουνίου 2015 στην Πάτρα.

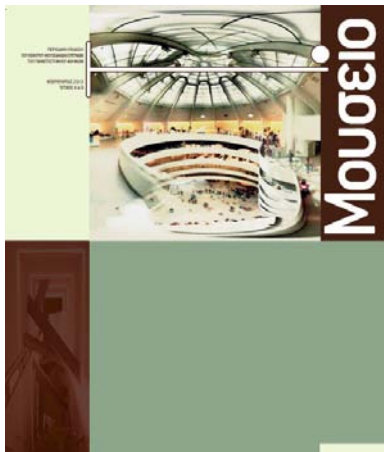


- Καλαμπούνιας Α., Μαλέα Α., Παναγιάρης Γ., Μπογοσιάν Σ. (2015). “Δομικός χαρακτηρισμός περγαμινών σε μοριακό επίπεδο με φασματοσκοπία Raman”. *10ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 4-6 Ιουνίου 2015.*
 - Καλαμπούνιας Α.Γ., Τρίμπλας Α, Βεοβίβε Α.Σ., Βογιατζής Γ.Α., Καραντώνη Ε., Πούρνου Α., Παναγιάρης Γ., Μπογοσιάν Σ. (2015). “Η φασματοσκοπία Raman σαν αναλυτικό εργαλείο για τη μελέτη της τεχνητής γήρανσης δειγμάτων πολιτιστικής κληρονομιάς”, *10ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 4-6 Ιουνίου 2015.*
2. αναρτημένη γραπτή εργασία (poster), η οποία παρουσιάστηκε στο επιστημονικό συνέδριο «ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗ ΣΤΗ ΛΗΨΗ ΑΠΟΦΑΣΕΩΝ ΓΙΑ ΑΕΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΣΥΜΒΑΤΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ», το οποίο υλοποιήθηκε στις 28-29 Σεπτεμβρίου 2015 στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.



- Ε. Φώτου, Ε. Πάνου-Πομώνη, Ε. Ιωακείμογλου, Αικ. Μαλέα, Γ. Παναγιάρης, Μ. Σακαρέλλου-Δαϊτσιώτου (2015). “Keratin and collagen polypeptide models as a means for assessing the deterioration of organic materials of cultural heritage”, *ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗ ΣΤΗ ΛΗΨΗ ΑΠΟΦΑΣΕΩΝ ΓΙΑ ΑΕΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΣΥΜΒΑΤΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ*, 28-29 Σεπτεμβρίου 2015, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

3. το κείμενο που υποβλήθηκε και εγκρίθηκε προς δημοσίευση στο περιοδικό «Το Μουσείο», το οποίο αποτελεί περιοδική έκδοση του Κέντρου Μουσειακών Ερευνών του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.



- Zervos S., Choulis K. & Panagiariis G. (2016). Μελέτη της γήρανσης του χαρτιού. Τεχνητή γήρανση σε κλειστά δοχεία, *Το Μουσείο*, (υπό δημοσίευση).
4. το κείμενο που κατατέθηκε προς δημοσίευση στο open access περιοδικό *Heritage Science*.



- Stamatis C. Boyatzis, Georgia Velivasaki and Ekaterini Malea. A Study of the Deterioration of Aged Parchment Marked with Laboratory Iron Gall Inks Using ATR-FTIR Spectroscopy and Micro Hot Table, *Heritage Science*, submitted for publication.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΗ 4

Συμμετοχή στο περιοδικό «Το Μουσείο», με την ακόλουθη εργασία:

«Μελέτη της γήρανσης του χαρτιού. Τεχνητή γήρανση σε κλειστά δοχεία»

Σ. Ζερβός¹, Κ. Χούλης², Γ. Παναγιάρης²

¹Τμήμα Βιβλιοθηκονομίας και Συστημάτων Πληροφόρησης, Τ.Ε.Ι Αθήνας, Ελλάδα

¹Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, Τ.Ε.Ι Αθήνας, Ελλάδα

Περίληψη

Στο πλαίσιο του έργου με τίτλο «Θαλής - ΤΕΙ Αθήνας: Διερεύνηση των επιδράσεων των περιβαλλοντικών παραγόντων στα οργανικά υλικά τεκμήρια φυσικής και πολιτιστικής κληρονομιάς», μελετήθηκε η επίδραση της τεχνητής γήρανσης σε διάφορα οργανικά υλικά. Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της τεχνητής γήρανσης σε σφραγισμένα δοχεία στις ιδιότητες του χαρτιού.

Μετρήθηκε η αντοχή στο σκίσιμο, ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης (από τον οποίο υπολογίστηκε το ποσοστό των γλυκοζιτικών δεσμών δ% που έχει σπάσει κατά τη διάρκεια της γήρανσης), το pH και οι συντεταγμένες L* και b* του χρωματικού συστήματος CIE L*a*b* δειγμάτων χαρτιού Whatman no 2, τα οποία υποβλήθηκαν σε τεχνητή γήρανση σε σφραγισμένα δοχεία για χρονικά διαστήματα 20, 40, 60, 80, 100, 120 και 140 ημερών, σε θερμοκρασία 90°C και 75%RH.

Τα αποτελέσματα έδειξαν επιταχυνόμενη υποβάθμιση όλων των παραπάνω ιδιοτήτων του χαρτιού, συμβατή με το κινητικό μοντέλο της αυτοκαταλυόμενης υδρόλυσης της κυτταρίνης, που έχει αναπτυχθεί αναλυτικά σε προηγούμενη δημοσιευμένη εργασία του συγγραφέα.

Στην παρούσα μελέτη, διερευνάται κυρίως η μεταβολή της αντοχής στο σκίσιμο, και εξετάζεται αν το κινητικό μοντέλο της αυτοκαταλυόμενης υδρόλυσης της κυτταρίνης μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση της. Ταυτόχρονα, παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του βαθμού πολυμερισμού, του χρώματος, και του pH του χαρτιού μετά από τεχνητή γήρανση, και επιχειρείται η προσαρμογή τους στο παραπάνω κινητικό μοντέλο.

Η επιτυχημένη προσαρμογή των τιμών της αντοχής στο σκίσιμο στην εξίσωση του μοντέλου, υποδεικνύει ότι το μοντέλο της αυτοκαταλυόμενης όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία για την περιγραφή των μεταβολών της αντοχής στο σκίσιμο. Παράλληλα, επαληθεύτηκε η εφαρμογή του μοντέλου και για τις άλλες ιδιότητες του χαρτιού που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή (δ%, L* και b*).

Εισαγωγή

Στο πλαίσιο της πράξης με τίτλο «Θαλής - ΤΕΙ Αθήνας - Διερεύνηση των επιδράσεων των περιβαλλοντικών παραγόντων στα οργανικά υλικά τεκμήρια φυσικής και πολιτιστικής κληρονομιάς» και του έργου με τίτλο «Διερεύνηση των επιδράσεων των περιβαλλοντικών παραγόντων στα οργανικά υλικά τεκμήρια φυσικής και πολιτιστικής κληρονομιάς», μελετήθηκε η επίδραση της τεχνητής γήρανσης σε διάφορα οργανικά υλικά (Zervos et al., 2014). Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της τεχνητής γήρανσης σε σφραγισμένα δοχεία στις ιδιότητες του χαρτιού.

Από όλα τα οργανικά υλικά που φυλάσσονται σε μουσεία, αρχεία και βιβλιοθήκες, μόνο για το χαρτί υπάρχουν εμπεριστατωμένες μελέτες για την επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών στην ταχύτητα της γήρανσης του (Fellers et al., 1989; Emsley & Stevens, 1994; Shahani et al., 2001; Zervos, 2010). Στα πλαίσια των μελετών αυτών:

- Έχουν μελετηθεί και σε μεγάλο βαθμό αποσαφηνιστεί οι μηχανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την γήρανση του χαρτιού, και έχουν συσχετιστεί με τις συνθήκες της γήρανσης (Feller et al., 1986; Zou et al., 1994; Zou et al., 1996a; Stephens et al., 2008).
- Έχουν προταθεί κινητικά μοντέλα που συνδέουν την ταχύτητα της γήρανσης με την θερμοκρασία, τη σχετική υγρασία, την οξύτητα του χαρτιού, τη συγκέντρωση διάφορων προσθέτων κ.λπ. (Zou et al., 1994; Zou et al., 1996a; Shahani et al., 2001; Stephens et al., 2008; Menart et al., 2011).
- Έχει μελετηθεί η επίδραση ατμοσφαιρικών ρύπων (SO_2 , NO_x και O_3) στην ταχύτητα της γήρανσης (Havermans, 1995; Menart et al., 2014).
- Έχουν προταθεί και προτυποποιηθεί διάφορα πρωτόκολλα τεχνητής γήρανσης (ISO 5630-2, 1985; ISO 5630-1, 1991; ISO 5630-3, 1996). Ειδικά, το 2002 προτυποποιήθηκε ένα πρωτόκολλο τεχνητής γήρανσης σε κλειστά δοχεία (ASTM D 6819-02, 2002), το οποίο προσομοιώνει ικανοποιητικά την φυσική γήρανση του χαρτιού (Shahani et al., 2001).
- Έχουν ταυτοποιηθεί τα προϊόντα της φυσικής και της τεχνητής γήρανσης του χαρτιού, και έχουν σε ένα βαθμό μελετηθεί οι συσχετισμοί τους με τις συνθήκες της γήρανσης (Erhardt et al., 1999; Shahani et al., 2001; Lattuat-Derieux et al., 2006; Strlič et al., 2007; Strlič et al., 2009).
- Έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές για την εκτίμηση του χρήσιμου χρόνου ζωής του χαρτιού, που στηρίζονται στη τεχνητή γήρανση και την εξίσωση του Arrhenius (Bansa & Hofer, 1989; Emsley & Stevens, 1994; Zou et al., 1996a, 1996b; Ding & Wang, 2007; Zervos, 2010).
- Έχουν διερευνηθεί διεξοδικά οι μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον χαρακτηρισμό του χαρτιού και την ποσοτική εκτίμηση των αποτελεσμάτων της γήρανσης του (Shahani et al., 2001; Strlič et al., 2005; Zervos & Moropoulou, 2006; Strlič et al., 2007; Lichtblau et al., 2008).

Οι περισσότερες από τις μελέτες αυτές περιλαμβάνουν την έκθεση δειγμάτων διαφόρων τύπων σύγχρονου και ιστορικού χαρτιού σε ελεγχόμενες ατμόσφαιρες σε θαλάμους τεχνητής γήρανσης. Οι θερμοκρασίες που προτείνονται είναι μεταξύ 70 έως 100°C (Emsley & Stevens, 1994; Shahani et al., 2001; Zervos, 2010). Τα πειράματα αυτά έχουν εκτελεστεί σε ολόκληρη την έκταση των δυνατών σχετικών υγρασιών.

Σε προηγούμενη μελέτη διερευνήθηκε η μεταβολή ορισμένων ιδιοτήτων του χαρτιού μετά από τεχνητή γήρανση σε σφραγισμένα δοχεία στους 80°C και 75% RH (Zervos & Μογορούλιου, 2005). Μελετήθηκαν από τις μηχανικές ιδιότητες η αντοχή στις αναδιπλώσεις και η εφελκυστική αντοχή. Προτάθηκε επίσης ένα κινητικό μοντέλο που στηρίζεται στην αυτοκατάλυση, το οποίο εκφράζει την μεταβολή διαφόρων βασικών ιδιοτήτων του χαρτιού σε σχέση με τον χρόνο της γήρανσης:

$$P = P_0 \pm C \cdot (2^{k \cdot t} - 1) \quad (1)$$

όπου P_0 και P η τιμή της ιδιότητας σε χρόνο 0 και t και C και k = σταθερές.

Στην παρούσα μελέτη διερευνάται η μεταβολή της αντοχής στο σκίσιμο, και εξετάζεται αν το κινητικό μοντέλο της εξίσωσης 1 μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση της.

Ταυτόχρονα, παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του βαθμού πολυμερισμού, του χρώματος, και του pH του χαρτιού μετά από τεχνητή γήρανση, και επιχειρείται η προσαρμογή τους στο παραπάνω κινητικό μοντέλο.

Πειραματικό Μέρος

Για την κατασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε χαρτί φίλτρου από καθαρή κυτταρίνη τύπου Whatman no 2. Οι διαστάσεις των δειγμάτων (7,6X6,5cm) καθορίστηκαν από τις απαιτήσεις δείγματος για την μέτρηση της αντοχής στο σκίσιμο.

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε γυάλινα δοχεία 3 λίτρων (Εικ. 1), που περιείχαν 150 ml κορεσμένου διαλύματος NaCl, για τη ρύθμιση της σχετικής υγρασίας στο 75% (Greenspan, 1977), τα οποία σφραγίστηκαν αεροστεγώς με δακτυλίους ελαστικού σιλικόνης (silicone rubber). Τα δοχεία θερμοστατήθηκαν στους 90°C σε πυριατήριο, στο ποίο παρέμειναν για χρονικά διαστήματα 20, 40, 60, 80, 100, 120 και 140 ημερών.

Για τον προσδιορισμό της αντοχής στο σκίσιμο χρησιμοποιήθηκε όργανο μέτρησης τύπου Elmendorf της εταιρείας Lorentzen and Wettre. Εκτελέστηκαν 12 μετρήσεις για κάθε χρονικό διάστημα γήρανσης. Ο προκλιματισμός και ο κλιματισμός των δειγμάτων (23°C και 25% RH για 24 ώρες και 23±1°C και 50±2% RH αντίστοιχα) πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο TAPPI T 402 om-88 (1988).



Εικόνα 1: Δοχείο 3 λίτρων που χρησιμοποιήθηκε για την γήρανση των δειγμάτων. Τα δείγματα έχουν αναρτηθεί με λινή κλωστή από το ελατήριο σφράγισης ώστε να μην έρχονται σε επαφή με το διάλυμα NaCl στον βυθό του δοχείου.

Για τη μέτρηση των χρωματικών συντεταγμένων L^* και b^* του συστήματος CIEL*a*b* χρησιμοποιήθηκε χρωματόμετρο Dr. Lange spectrocolor LMG 183. Σε κάθε δείγμα χαρτιού λήφθηκαν 5 μετρήσεις σε διάφορα σημεία και υπολογίστηκε ο μέσος όρος για κάθε δείγμα.

Ο προσδιορισμός του μέσου βαθμού πολυμερισμού (DP_v) έγινε ιξωδομετρικά σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 1795-96 (R2001). Το ιξωδόμετρο (τύπου Ubbelohde) θερμοστατείται σε υδρόλουτρο (Εικ. 2) με αναδευτήρα στους $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ και η διάμετρος του τριχοειδούς του επιλέγεται έτσι ώστε οι χρόνοι εκροής να είναι στην περιοχή των 80-300 sec. Για τη διάλυση της κυτταρίνης χρησιμοποιήθηκε έτοιμο διάλυμα υδροξειδίου της χαλκοαιθυλενοδιαμίνης ($1,00 \pm 0,01\text{M}$ σε χαλκό) με μοριακή αναλογία αιθυλενοδιαμίνης σε χαλκό $2 \pm 0,1$ προς 1 (Merck), το οποίο αραιώθηκε με ίσο όγκο νερού μέχρι διπλάσιου όγκου.

Οι τιμές του DP μετατράπηκαν σε τιμές δ%, δηλαδή ποσοστού δεσμών που έχουν σπάσει σε χρόνο t με τον τύπο (Ζερβός, 2004; Zervos & Μογορούλιου, 2005):

$$\delta\% = 100 \cdot \left(\frac{2}{DP_t} - \frac{2}{DP_0} \right)$$

όπου DP_t και DP₀ οι τιμές του βαθμού πολυμερισμού τις χρονικές στιγμές t και 0, και δ% το ποσοστό % των γλυκοζιτικών δεσμών που έχουν σπάσει σε χρόνο t.



Εικόνα 2. Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση του ιξώδους. Διακρίνονται το ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde, το υδρόλουτρο που έχει θερμοστατηθεί στους 25°C και το χρονόμετρο.

Παρουσίαση αποτελεσμάτων – Συζήτηση

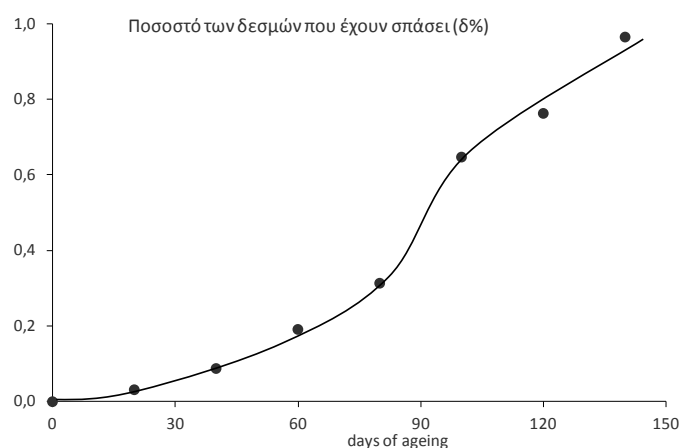
Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων (πειραματικές τιμές, expr), οι τιμές που προβλέπονται από το μοντέλο (pred), οι εξισώσεις που περιγράφουν την κάθε ιδιότητα (Zervos & Moropoulou, 2005), ο συντελεστής προσαρμογής στην εξίσωση του μοντέλου (R^2), καθώς και οι εκτιμήσεις των παραμέτρων με το σφάλμα τους. Οι συντελεστές προσαρμογής είναι πολύ υψηλοί, καταδεικνύοντας έτσι την επιτυχημένη εφαρμογή του μοντέλου.

Το κινητικό μοντέλο αποπολυμερισμού της κυτταρίνης που χρησιμοποιήθηκε περιγράφει την αυτοκαταλυόμενη όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης, η οποία οφείλεται στην παραγωγή και συσσώρευση όξινων προϊόντων της γήρανσης στην ατμόσφαιρα του δοχείου γήρανσης (Ζερβός, 2004; Zervos & Moropoulou, 2005). Η παραγωγή όξινων συστατικών κατά την γήρανση του χαρτιού έχει δειχθεί από πολλούς ερευνητές (Shahani et al., 2001; Shahani & Harrison, 2002; Lattuati-Derieux et al., 2006; Dupont et al., 2007), και έχει επιβεβαιωθεί και για την πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε εδώ (Ζερβός, 2004; Zervos & Moropoulou, 2005).

Days of ageing	TR		DP	δ%		L*		b*		pH
	TR-exp	TR-pred	DP	δ%-exp	δ%-pred	L*-exp	L*-pred	b*-exp	b*-pred	
0	692	676	1493	0	0	97,64	96,75	1,92	2,42	5,7
20	667	662	1208	0,032	0,0283	95,18	95,96	3,28	2,95	5,4
40	608	631	902	0,088	0,0795	94,29	94,70	4,06	3,76	5,2
60	549	564	615	0,191	0,1719	92,39	92,73	5,47	5,02	4,7
80	438	416	447	0,313	0,3388	90,65	89,63	6,07	6,95	4,8
100	87	92	256	0,647	0,6403	84,38	84,75	10,23	9,93	2,8
120	87		223	0,763		83,98		10,12		3,7
140	43		182	0,965		77,33		12,47		3,4
model equation	TR = P ₀ - C · (2 ^{k·t} - 1)			δ% = C · (2 ^{k·t} - 1)		L* = P ₀ - C · (2 ^{k·t} - 1)		b* = P ₀ + C · (2 ^{k·t} - 1)		
R ²	0,994			0,996		0,973		0,964		
	Estimate	Std. Error		Estimate	Std. Error	Estimate	Std. Error	Estimate	Std. Error	
P ₀	676,322	15,935		-	-	96,751	0,775	2,417	0,571	
C	11,934	6,051		0,035	0,007	1,380	1,228	0,982	1,021	
k	0,025	0,020		0,043	0,003	0,033	0,011	0,031	0,013	

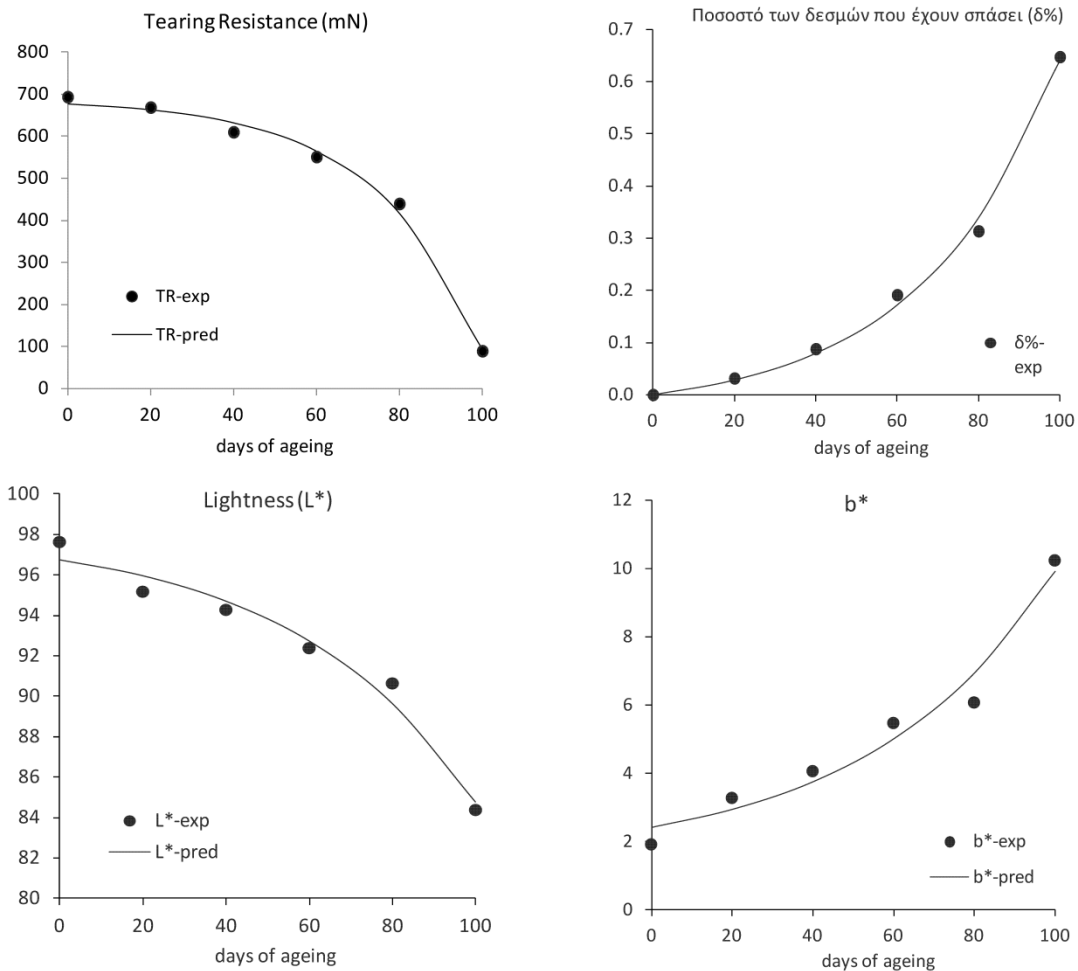
Πίνακας 1. Αποτελέσματα των μετρήσεων (επεξηγήσεις στο κείμενο).

Η παραγωγή όξινων ενώσεων κατά τη διάρκεια της γήρανσης υποστηρίζεται και από την ελάττωση του pH του χαρτιού, η οποία αναφέρεται από διάφορους ερευνητές, αλλά και μετρήθηκε και στην παρούσα μελέτη (βλ. Πίν. 1).



Εικόνα 3. Γραφική παράσταση του ποσοστού των δεσμών (δ%) που έχουν σπάσει σε χρόνο t.

Το μοντέλο, σύμφωνα με τους περιορισμούς που τέθηκαν κατά την θεωρητική του ανάπτυξη, εφαρμόζεται για τιμές του δ% (δηλ. του ποσοστού των γλυκοζιτικών δεσμών που έχουν σπάσει) κάτω από 0,6-0,7% (που αντιστοιχεί σε τιμές του DP γύρω στο 250), και μέχρι την έναρξη της προσβολής των κρυσταλλιτών της κυτταρίνης. Από το σημείο αυτό και μετά, η ταχύτητα της υδρόλυσης μειώνεται λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης και το μοντέλο παύει να εφαρμόζεται. (Ζερβός, 2004; Zervos & Moropoulou, 2005).

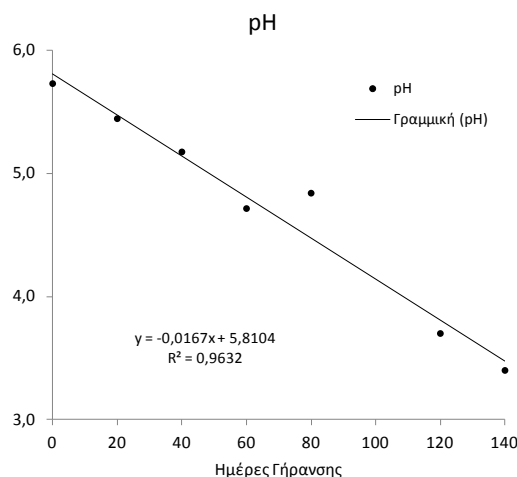


Εικόνα 4. Γραφική παράσταση των αποτελεσμάτων της μέτρησης της αντοχής στο σκίσιμο (Tearing Resistance, TR), του δ% (ποσοστό γλυκοζιτικών δεσμών που έχουν σπάσει σε χρόνο t), του L* και b* για τις πρώτες 100 ημέρες γήρανσης. exp: πειραματικές τιμές, pred: προβλεπόμενες τιμές από το μοντέλο.

Για τους παραπάνω λόγους, το μοντέλο εφαρμόστηκε μέχρι τις 100 ημέρες γήρανσης, και τιμές του $\delta\% < 0,7$ ($DP < 250$). Είναι φανερό ότι η πρόβλεψη του μοντέλου επαληθεύεται, αφού σύμφωνα με την εικόνα 2 η ταχύτητα της υδρόλυσης ελαττώνεται σε τιμές του δ% περίπου ίσες με 0,7. Έτσι, στον πίνακα 1, στις προβλεπόμενες τιμές, αλλά και στα διαγράμματα της εικόνας 4, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μέχρι και την 100η ημέρα της γήρανσης.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το pH του χαρτιού ελαττώνεται κατά τη διάρκεια της γήρανσης. Μια τέτοια εξέλιξη του pH είναι αναμενόμενη σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Zervos, 2010). Στην εικόνα 5 φαίνονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής των τιμών του pH στο γραμμικό μοντέλο.

Η τιμή του pH των 100 ημερών είναι προφανώς ένας outlier, και εξαιρέθηκε από την προσαρμογή στο γραμμικό μοντέλο. Η πολύ χαμηλή τιμή του πιθανότατα οφείλεται σε μόλυνση των δειγμάτων ή σε σφάλμα μέτρησης.



Εικόνα 5. Τιμές του επιφανειακού pH του χαρτιού ως συνάρτηση των ημερών της γήρανσης. Η προσαρμογή στο γραμμικό μοντέλο είναι ικανοποιητική, όπως δείχνει η υψηλή τιμή του R^2 .

Συμπεράσματα

Η τεχνητή γήρανση σε κλειστά δοχεία προκαλεί χειροτέρευση των ιδιοτήτων του χαρτιού, η οποία, λόγω συσσώρευσης των όξινων προϊόντων της γήρανσης του, επιταχύνεται συνεχώς με την πάροδο του χρόνου της γήρανσης (αυτοκατάλυση). Η μεταβολή τους μπορεί να μοντελοποιηθεί αποτελεσματικά χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Στην εργασία αυτή δείχθηκε ότι το μοντέλο της αυτοκαταλυόμενης όξινης υδρόλυσης μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία για την περιγραφή των μεταβολών της αντοχής στο σκίσιμο, και επαληθεύτηκε η εφαρμογή του για μια σειρά άλλων ιδιοτήτων του χαρτιού ($\delta\%$, L^* και b^*).

Ευχαριστίες

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: ΘΑΛΗΣ. Ενίσχυση της Διεπιστημονικής ή και Διδρυματικής έρευνας και καινοτομίας με δυνατότητα προσέλκυσης ερευνητών υψηλού επιπέδου από το εξωτερικό μέσω της διενέργειας βασικής και εφαρμοσμένης έρευνας αριστείας.

Βιβλιογραφία

- ASTM D 1795-96. (R2001). Standard test method for intrinsic viscosity of cellulose.
 ASTM D 6819-02. (2002). Standard test method for accelerated temperature aging of printing and writing paper by dry oven exposure apparatus.
 Bansa, H., & Hofer, H. H. (1989). Artificial ageing as a predictor of paper's future useful life. *Abbey Newsletter Supplement*, 1.

- Ding, H.-Z., & Wang, Z. D. (2007). Time–temperature superposition method for predicting the permanence of paper by extrapolating accelerated ageing data to ambient conditions. *Cellulose* 14(3), 171–181. doi: DOI: 10.1007/s10570-007-9114-3
- Dupont, A.-L., Egasse, C., Morin, A., & Vasseur, F. (2007). Comprehensive characterisation of cellulose- and lignocellulosedegradation products in aged papers: Capillary zone electrophoresis of low-molar mass organic acids, carbohydrates, and aromatic lignin derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 68 1–16. doi: doi:10.1016/j.carbpol.2006.07.005
- Emsley, A. M., & Stevens, G. C. (1994). Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose. *Cellulose*, 1, 26-56.
- Erhardt, D., Tumosa, C. S., & Mecklenburg, M. F. (1999, August 29 - September 3, 1999). *Material consequences of the ageing of paper*. Paper presented at the 12th Triennial Meeting, Lyon.
- Feller, R. L., Lee, S. B., & Bogaard, J. (1986). The kinetics of cellulose deterioration. In H. L. Needles & S. H. Zeronian (Eds.), *Historic textile and paper materials. Conservation and characterization* (pp. 329-347). Washington, DC: American Chemical Society.
- Fellers, C., Iversen, T., Lindstrom, T., Nilsson, T., & Rigdahl, M. (1989). Ageing/degradation of paper, a literature survey *FoU-projektet for papperskonservering*. Stockholm: FoU-projektet for papperskonservering.
- Greenspan, L. (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of research of the National Bureau of Standards. A, Physics and chemistry*, 81A(1), 89-96.
- Havermans, J. B. G. A. (1995). Effects of air pollutants on the accelerated aging of cellulose-based materials. *Restaurator*, 16(4), 209-233.
- ISO 5630-1. (1991). Paper and board - Accelerated ageing. Part 1: Dry heat treatment at 105 °C.
- ISO 5630-2. (1985). Paper and board - Accelerated ageing. Part 2: Moist heat treatment at 90 °C and 25% relative humidity.
- ISO 5630-3. (1996). Paper and board - Accelerated ageing. Part 3: Moist heat treatment at 80 °C and 65% relative humidity.
- Lattuati-Derieux, A., Bonnassies-Termes, S., & Lavédrine, B. (2006). 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*, 7 123–133.
- Lichtblau, D., Strlič, M., Trafela, T., Kolar, J., & Anders, M. (2008). Determination of mechanical properties of historical paper based on NIR spectroscopy and chemometrics - a new instrument *Applied Physics A*, 92(1), 191-195. doi: DOI: 10.1007/s00339-008-4479-1
- Menart, E., De Bruin, G., & Strlič, M. (2011). Dose–response functions for historic paper. *Polymer Degradation and Stability*, 96(12), 2029-2039. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.09.002
- Menart, E., de Bruin, G., & Strlič, M. (2014). Effects of NO₂ and acetic acid on the stability of historic paper. *Cellulose*, 21(5), 3701-3713. doi: 10.1007/s10570-014-0374-4
- Shahani, C., Lee, S. B., Hengemihle, F. H., Harrison, G., Song, P., Sierra, M. L., . . . Weberg, N. (2001). Accelerated aging of paper: I. Chemical analysis of degradation products. II. Application of Arrhenius relationship. III. Proposal for a new accelerated aging test: ASTM research program into the effect of aging on printing and writing papers. Washington, DC: Library of Congress.
- Shahani, C. J., & Harrison, G. (2002, 2-6 September 2002). *Spontaneous formation of acids in the natural aging of paper*. Paper presented at the Works of Art on paper, books,

- documents and photographs. Techniques and conservation. Congress of the International Institute for Conservation, Baltimore, MD.
- Stephens, C. H., Whitmore, P. M., Morris, H. R., & Bier, M. E. (2008). Hydrolysis of the amorphous cellulose in cotton-based paper. *Biomacromolecules*, 9(4), 1093-1099.
- Strlič, M., Cigić, I. K., Kolar, J., De Bruin, G., & Pihlar, B. (2007). Non-destructive evaluation of historical paper based on pH estimation from VOC emissions. *Sensors*, 7, 3136-3145.
- Strlič, M., Kolar, J., & Pihlar, B. (2005). Methodology and analytical techniques in paper stability studies. In M. Strlič & J. Kolar (Eds.), *Ageing and stabilization of paper* (pp. 27-47). Ljubljana: National and University Library.
- Strlič, M., Thomas, J., Trafela, T., Csefalvayova, L., Kralj Cigic, I., Kolar, J., & Cassar, M. (2009). Material Degradomics: On the Smell of Old Books. *Analytical Chemistry*, 81(20), 8617-8622.
- Zervos, S. (2010). Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: A literature review. In A. Lejeune & T. Deprez (Eds.), *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses* (pp. 155-203). New York: Nova Publishing.
- Zervos, S., Choulis, K., & Panagiariis, G. (2014). Experimental design for the investigation of the environmental factors effects on organic materials (Project INVENVORG). The case of paper. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 147, 39-46. doi: 10.1016/j.sbspro.2014.07.100
- Zervos, S., & Moropoulou, A. (2005). Cotton cellulose ageing in sealed vessels. Kinetic model of autocatalytic depolymerization. *Cellulose*, 12(5), 485-496.
- Zervos, S., & Moropoulou, A. (2006). Methodology and criteria for the evaluation of paper conservation interventions. Literature review. *Restaurator*, 27(4), 219-274.
- Zou, X., Gurnagul, N., Uesaka, T., & Bouchard, J. (1994). Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement. *Polymer Degradation and Stability*, 43, 393-402.
- Zou, X., Uesaka, T., & Gurnagul, N. (1996a). Prediction of paper permanence by accelerated aging I. Kinetic analysis of the aging process. *Cellulose*, 3, 243-267.
- Zou, X., Uesaka, T., & Gurnagul, N. (1996b). Prediction of paper permanence by accelerated aging II. Comparison of the predictions with natural aging results. *Cellulose*, 3, 269-279.
- Ζερβός, Σ. (2004). Κριτήρια και μεθοδολογία αποτίμησης καταλληλότητας επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού *Διδακτορική διατριβή*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.